



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ingeniería**

**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**“Evaluación de un compuesto adsorbente tipo carbón  
activado-óxido de hierro, como medio de remoción de  
arsénico de efluentes acuosos”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

**Maestría en ingeniería de minerales**

Presenta:

**Ing. María Sarahí Martínez Rodríguez**

Asesor:

**Dra. María Isabel Lázaro Báez**

Financiado por:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Proyecto FORDECYT 190966 y beca de Maestría No. 700353



San Luis Potosí, S. L. P.

SEPTIEMBRE del 2018



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ingeniería**

**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**“Evaluación de un compuesto adsorbente tipo carbón  
activado-óxido de hierro, como medio de remoción de  
arsénico de efluentes acuosos”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

**Maestría en ingeniería de minerales**

Presenta:

Ing. María Sarahí Martínez Rodríguez

Asesor:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

**Sinodales**

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Dr. Roel Cruz Gaona

Dr. René Rangel Méndez

Dr. Roberto Briones Gallardo



San Luis Potosí, S. L. P.

SEPTIEMBRE del 2018



**UASLP**  
Universidad Autónoma  
de San Luis Potosí

18 de enero de 2018

**ING. MARÍA SARAHÍ MARTÍNEZ RODRÍGUEZ  
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por la **Dra. María Isabel Lázaro Báez**, Asesora de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 18 de enero del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**“EVALUACIÓN DE UN COMPÓSITO ADSORBENTE TIPO CARBÓN ACTIVADO-  
ÓXIDO DE HIERRO, COMO MEDIO DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE  
EFLUENTES ACUOSOS”**

Resumen.

Introducción.

1. Antecedentes sobre adsorbentes para la remoción de arsénico.
2. Metodología de obtención y caracterización de materiales adsorbentes, así como su aplicación en la remoción de arsénico.
3. Caracterización fisicoquímica del carbón activado F-400.
4. Preparación y caracterización de óxidos de hierro.
5. Modificación y caracterización de carbón activado F-400.
6. Pruebas de remoción de arsénico empleando óxidos de hierro (FeOx), carbón activado F-400 (CA-F400) y compuesto (CA-FeOx).

Conclusiones.

Referencias.

Apéndice.

**“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”**

**A T E N T A M E N T E**

**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ**  
**DIRECTOR.**

DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCION



**FACULTAD DE  
INGENIERÍA**

Av. Manuel Nava 8  
Zona Universitaria - CP 78290  
San Luis Potosí, S.L.P.  
tel. (444) 826 2330 al39  
fax (444) 826 2336  
www.uaslp.mx

Copia. Archivo.  
\*etn.

“95 años como Primera Universidad Autónoma en México”



**UASLP**  
Universidad Autónoma  
de San Luis Potosí



FACULTAD DE  
**INGENIERÍA**



CENTRO DE  
**INVESTIGACIÓN  
Y ESTUDIOS  
DE POSGRADO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área de Investigación y Estudios de Posgrado

#### Aclaración

El presente trabajo que lleva por título:

*"Evaluación de un compuesto adsorbente tipo carbón activado-óxido de hierro, como medio de remoción de arsénico de efluentes acuosos"*

se realizó en el periodo Agosto de 2015 a Septiembre de 2018 bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez.

#### Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este documento y asume la responsabilidad total del mismo.

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento de Tesis para fines académicos.

Nombre y Firma del autor

*María Sarah Martínez Rodríguez*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS  
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL  
Zona Universitaria s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 826-23-06  
San Luis Potosí, S.L.P. México



El que suscribe *María Sarahí Martínez Rodríguez*,  
con domicilio en Circuito Mariano Medina # 253 Colonia/fraccionamiento  
*Constituyentes 2ª sección* C.P. 78388 Tel. 4444169823 Ciudad *San Luis Potosí*  
Y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: *“Evaluación  
de un compósito adsorbente tipo carbón activado-óxido de hierro, como medio  
de remoción de arsénico de efluentes acuosos”*, en lo sucesivo “La OBRA” y por  
ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que  
lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización  
de la obra, en formato electrónico y fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en  
todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 5 de septiembre de 2018

Atentamente,

FIRMA  
AUTOR



---

## **Agradecimientos técnicos**

Este trabajo se realizó en los laboratorios del área de ingeniería de minerales del instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez. Se agradece el apoyo económico del CONACyT a través del proyecto FORDECyT 190966, y la beca para estudios de maestría 700353.

Asimismo, se reconoce el apoyo otorgado por la M.M.I.M. Martha Alejandra Lomelí Pacheco por su apoyo en análisis por espectroscopía FTIR de los adsorbentes, a la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo en el análisis químico de soluciones, a la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en la cotización y compra de material, así como en el desarrollo de técnicas de análisis volumétrico de soluciones, al M.I.M. Francisco Galindo Murillo por su apoyo en el análisis mediante microcopia electrónica de barrido, todo lo cual fue fundamental para el desarrollo de este trabajo.

---





---

## **Agradecimientos personales**

Antes que nada, quisiera agradecer a la Dra. Ma. Isabel Lázaro Báez, por todo el apoyo brindado y por su paciencia durante la elaboración de este trabajo. Sus conocimientos, motivación y orientaciones han sido parte fundamental para mi formación en investigación y personal.

A mis padres y hermanos por brindarme su apoyo incondicional durante mis estudios de maestría, y durante el desarrollo de este trabajo.

En general, a todo el cuerpo académico y administrativo del Instituto de metalurgia.

A mis compañeros y a esas personas que me hicieron pasar un tiempo muy ameno, Gracias!

---





---

## RESUMEN

En la actualidad existen diversos estudios que proponen el uso de adsorbentes preparados a partir de carbón activado granular impregnado con óxidos de hierro, como medio de remoción de As(V) de efluentes acuosos. Sin embargo, dichos estudios no han evaluado el posible uso de soluciones industriales de desecho, como fuente de hierro, para la preparación de estos adsorbentes. El presente trabajo presenta los resultados obtenidos en la evaluación de la remoción de As(V), empleando un compósito preparado a partir de carbón activado granular y una solución de desecho proveniente de un proceso hidrometalúrgico con un alto contenido de hierro, denominada refinado. El compósito preparado a partir de dicha solución mostró ser un adsorbente muy efectivo, ya que se logró reducir una concentración inicial de 2000  $\mu\text{g/L}$  a valores por debajo de 10  $\mu\text{g/L}$  de As(V), que es el límite máximo permisible de concentración de arsénico para agua potable, establecido por la OMS.

Un estudio comparativo, mostró que los compósitos obtenidos con soluciones de hierro en medio de sulfatos presentan un mejor desempeño en la remoción de As(V) que los obtenidos en medio de cloruros. Asimismo, un análisis de caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo mostró que la especie de hierro en los compósitos preparados en medio de sulfatos era del tipo schwermannita, mientras que en medio de cloruros era de tipo ferroxihita. De acuerdo con los resultados de PZC y el efecto del pH en la remoción de As(V), se propone que la alta capacidad de adsorción observada para los compósitos obtenidos en medio de sulfatos, se debe a la activación de un mecanismo que involucra un intercambio entre los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes en la especie schwermannita impregnada en el carbón activado, y las especies de arsénico.

Para el compósito de interés en este trabajo, denominado CA-FeOx-R, se encontró que la remoción de As(V) no es afectada por cambios en pH, en el intervalo de 4 a 11, ya que el porcentaje de remoción se mantiene por encima de 98 %. Por otro lado, se observó que incrementar la temperatura de 25 a 40 °C, tiene un efecto mínimo en el proceso de adsorción. Asimismo, experimentos de desorción mostraron que la regeneración del adsorbente es posible utilizando una solución de NaOH 1M como agente eluyente, observándose que el adsorbente puede ser utilizado hasta por cuatro ciclos de adsorción/desorción, manteniendo un porcentaje de remoción de As(V) del 80% durante el último ciclo.

---



## CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| RESUMEN.....  | I  |
| INTRODUCCIÓN .....  | 1  |
| 1. ANTECEDENTES SOBRE ADSORBENTES PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO .....  | 4  |
| 1.1 Ocurrencia y especiación de arsénico .....  | 4  |
| 1.2 Química de solución del arsénico.....   | 5  |
| 1.3 Proceso de adsorción.....   | 9  |
| 1.4 Proceso de adsorción para la remoción de arsénico .....   | 14 |
| 1.5 Uso de compósitos de carbón activado-óxidos de hierro .....   | 19 |
| 1.6 Mecanismo de adsorción de Arsénico en óxidos de hierro .....  | 20 |
| 1.7 Efecto de otros iones en la adsorción de As(V) .....  | 21 |
| 1.8 Desorción y regeneración del adsorbente.....  | 22 |
| 1.9 Uso de refinado para la generación de óxidos de hierro .....  | 24 |
| 2. METODOLOGIA DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES<br>ADSORBENTES, ASÍ COMO SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO ..... | 29 |
| 2.1 Reactivos .....   | 30 |
| 2.2 Soluciones .....  | 31 |
| 2.2.1 Análisis químico de las soluciones.....   | 31 |
| 2.3 Pruebas con solución de refinado.....   | 33 |
| 2.4 Determinación de la concentración de especies de As (V) y As (III) de una muestra<br>problema.....                              | 34 |
| 2.5 Generación de precipitados empleando soluciones de Fe(III) .....  | 36 |
| 2.6 Proceso de impregnación de óxidos de hierro en carbón activado F-400 empleando<br>soluciones sintéticas .....                   | 37 |
| 2.7 Proceso de impregnación de hierro sobre carbón activado F-400 empleando una solución<br>de refinado.....                        | 38 |
| 2.8 Caracterización fisicoquímica de óxido de hierro, carbón activado y adsorbente<br>modificado.....                               | 39 |
| 2.8.1 Microscopía electrónica de barrido .....  | 39 |
| 2.8.2 Determinación de grupos funcionales en CA-F400 mediante el método de titulación<br>de Boehm .....                             | 40 |
| 2.8.3 Caracterización de los precipitados de hierro por análisis de espectroscopia de<br>Infrarrojo 42                              |    |
| 2.8.4 Determinación del punto de carga cero .....   | 43 |
| 2.9 Cinéticas de adsorción.....   | 44 |



|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 2.10  | Isotermas de adsorción .....   | 44  |
| 2.11  | Experimentos de desorción .....  | 46  |
| 3.    | CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL CARBÓN ACTIVADO F-400 .....  | 48  |
| 3.1   | Características estructurales y análisis de fracción de CA-F400.....   | 48  |
| 3.2   | Caracterización del carbón activado (CA-F400) mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).....   | 49  |
| 3.3   | Análisis del CA-F400 mediante espectroscopia de infrarrojo.....  | 51  |
| 3.4   | Determinación cuantitativa de los grupos funcionales del CA-F400 mediante el método de titulación de Boehm .....   | 52  |
| 4.    | PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO .....  | 55  |
| 4.1   | Generación de óxido de hierro empleando soluciones sintéticas de Fe(III).....  | 55  |
| 4.2   | Generación de óxidos de Fe(III) empleando refinado .....   | 56  |
| 4.3   | Caracterización de los precipitados mediante espectroscopia de infrarrojo.....   | 59  |
| 4.4   | Caracterización de los precipitados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).....   | 66  |
| 5.    | MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO F-400.....   | 69  |
| 5.1   | Proceso de impregnación y precipitación de Fe(III) y Fe(II) sobre CA-F400 .....  | 69  |
| 5.2   | Efecto de la presencia de otros iones en el proceso de impregnación de hierro sobre CA-F400 .....  | 71  |
| 5.3   | Evaluación de la impregnación de hierro en CA-F400 empleando refinado .....  | 73  |
| 5.4   | Efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el proceso de impregnación de hierro en CA-F400 .....  | 75  |
| 5.5   | Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB) de los diferentes compósitos de carbón activado/óxido de hierro (CA-FeO <sub>x</sub> ).....   | 76  |
| 5.6   | Determinación del PZC de los adsorbentes evaluados.....  | 80  |
| 6.    | PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO ÓXIDOS DE HIERRO (FeO <sub>x</sub> ), CARBÓN ACTIVADO F-400 (CA-F400) Y EL COMPÓSITO (CA-FeO <sub>x</sub> )..... | 83  |
| 6.1   | Cinéticas de adsorción.....  | 83  |
| 6.2   | Isotermas de adsorción empleando CA-F400, CA-FeO <sub>x</sub> -R, CA-FeO <sub>x</sub> -RA FeO <sub>x</sub> y CA-FeO <sub>x</sub> -SII.....                 | 86  |
| 6.2.1 | Evaluación del efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción.....   | 88  |
| 6.2.2 | Efecto del pH en la adsorción de As(V).....  | 90  |
| 6.3   | Evaluación del proceso de adsorción en una muestra de agua superficial .....   | 92  |
| 6.4   | Evaluación del proceso de desorción de As (V) empleando NaOH y NaCl .....  | 96  |
|       | CONCLUSIONES .....   | 102 |
|       | REFERENCIAS .....  | 104 |
|       | APÉNDICE .....   | 114 |
|       | Apéndice A. Determinación de Fe(III) en solución .....   | 114 |



---

|   |     |
|---|-----|
| Apéndice B. Determinación de sulfatos por medio de un método turbidimétrico .....                         | 116 |
| Apéndice C. Resultados de pruebas de titulación de Boehm .....  | 117 |
| Apéndice D. Construcción de diagrama de estabilidad de óxidos de hierro .....                             | 125 |
| Apéndice E. Resultados del análisis de estadístico para las pruebas que se realizaron por duplicado ..... | 126 |



## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Diagrama de distribución de especies de As(III) como una función del pH .....   | 5  |
| <b>Figura 2.</b> Diagrama de distribución de especies de As(V) como una función del pH .....   | 6  |
| <b>Figura 3.</b> Diagrama de Pourbaix para el sistema arsénico – agua, para una concentración 0.1M de arsénico a 25°C (Ayala, 2014) .....  | 7  |
| <b>Figura 4.</b> Orden de Toxicidad (Modificado de Jain y Ali 2000).....   | 9  |
| <b>Figura 5.</b> Representación esquemática de As (V) adsorbido en la superficie de goethita ( $\alpha$ -FeOOH) modificado de Fendorf y col.(1997).....  | 20 |
| <b>Figura 6.</b> Esquema hidrometalúrgico de obtención de cobre a partir de minerales de baja ley .....  | 25 |
| <b>Figura 7.</b> Solubilidad de óxidos e hidróxidos metálicos .....  | 27 |
| <b>Figura 8.</b> Esquema metodológico empleado en este trabajo .....   | 29 |
| <b>Figura 9.</b> Curva de calibración para la determinación de As(V) en EAAHG .....  | 33 |
| <b>Figura 10.</b> Medidor multiparámetros marca Hanna y sitio de toma de muestra problema. ....  | 34 |
| <b>Figura 11.</b> Sistema para la generación de precipitados de Fe(III).....   | 36 |
| <b>Figura 12.</b> Sistema de titulación para la determinación de grupos funcionales de CA-F400 .....   | 42 |
| <b>Figura 13.</b> (Izquierda) sólido montado en un pin cilíndrico de acero al carbón, (derecha) Espectroscopio de IR marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX.....  | 43 |
| <b>Figura 14.</b> Fotomicrografía de CA-F400 .....   | 50 |
| <b>Figura 15.</b> Fotomicrografía de CA-F400, la flecha indica el análisis puntual EDS realizado .....   | 50 |
| <b>Figura 16.</b> Espectro IR de una muestra de CA- F400 .....   | 51 |
| <b>Figura 17.</b> Curvas de titulación para CA-F400 empleando $\text{NaHCO}_3$ .....   | 52 |
| <b>Figura 18.</b> Curvas de la primera derivada del pH en función del número de grupos funcionales presentes en el carbón activado (CSF) .....   | 53 |
| <b>Figura 19.</b> Espectros IR de los precipitados obtenidos con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes temperaturas a un pH de 2.5. Donde ( $\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de $\text{SO}_4^{-2}$ .....                | 60 |
| <b>Figura 20.</b> Espectros IR de los precipitados obtenidos con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes temperaturas a un pH de 4.5. Donde ( $\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de $\text{SO}_4^{-2}$ .....                | 61 |
| <b>Figura 21.</b> Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a diferentes temperaturas a un pH de 2.5 con adición de $\text{H}_2\text{O}_2$ . Donde ( $\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de $\text{SO}_4^{-2}$ ..... | 61 |
| <b>Figura 22.</b> Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a un pH de 2.5 a diferentes temperaturas sin adición de $\text{H}_2\text{O}_2$ , Donde ( $\lambda_1, \lambda_4, \lambda$ ) representan las bandas de adsorción de $\text{SO}_4^{-2}$ .....   | 62 |




---

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 23.</b> Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a 25°C y un pH de 4.5 usando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Donde ( $\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> .....                            | 62 |
| <b>Figura 24.</b> Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a un pH de 4.5 a diferentes temperaturas sin adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Donde ( $\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ..... | 63 |
| <b>Figura 25.</b> Diagrama de estabilidad para oxihidróxidos de hierro .....   | 64 |
| <b>Figura 26.</b> Espectros IR de los precipitados generados sin y con presencia de aluminio a un pH de 4.5.....   | 65 |
| <b>Figura 27.</b> Espectros IR de los precipitados obtenidos con FeCl <sub>3</sub> a 25°C y un pH de 4.5, Donde (F) representa las bandas características de la ferroxihita.....   | 66 |
| <b>Figura 28.</b> Fotomicrografía y análisis EDS correspondientes a los óxidos de hierro obtenidos con soluciones sintéticas de Fe(III) a 25°C .....   | 67 |
| <b>Figura 29.</b> Fotomicrografía y análisis EDS correspondientes a los óxidos de hierro obtenidos con soluciones sintéticas de Fe(III) a 70°C .....   | 67 |
| <b>Figura 30.</b> Fotomicrografía de los óxidos de hierro obtenidos a partir de la solución de refinado. 68  |    |
| <b>Figura 31.</b> Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-SIII) obtenido mediante la impregnación de CA-F400 con Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....  | 77 |
| <b>Figura 32.</b> Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-SII) obtenido mediante impregnación de CA-F400 con FeSO <sub>4</sub> .....  | 77 |
| <b>Figura 33.</b> Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-CIII) obtenido mediante impregnación de CA-F400 con FeCl <sub>3</sub> .....   | 78 |
| <b>Figura 34.</b> Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-CII) obtenido mediante impregnación de CA-F400 con FeCl <sub>2</sub> .....  | 79 |
| <b>Figura 35.</b> Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-R) obtenido mediante impregnación de CA-F400 y la solución de refinado .....  | 79 |
| <b>Figura 36.</b> Evolución de la carga superficial con respecto al pH de CA-F400 y CA-F400/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..   | 81 |
| <b>Figura 37.</b> Evolución de la carga superficial con respecto al pH del adsorbente FeOx .....   | 81 |
| <b>Figura 38.</b> Evolución de la carga superficial con respecto al pH para los diferentes compósitos... 82  |    |
| <b>Figura 39.</b> Cinética de adsorción de As(V) empleando 0.1 g de adsorbente con una concentración inicial de As(V) de 31 mg/L a un pH de 4.3 .....  | 84 |
| <b>Figura 40.</b> Cinética de adsorción de As(V) empleando 0.1 g de diferentes adsorbentes con una concentración inicial de As(V) de 2 mg/L a un pH de 4.3 .....   | 85 |
| <b>Figura 41.</b> Isotermas de adsorción de As(V) empleando diferentes adsorbentes y una temperatura de 25°C y un pH constante de 4.3 .....  | 86 |

---






---

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 42.</b> Isotermas de adsorción de As(V) empleando diferentes adsorbentes y una temperatura de 40°C y un pH constante de 4.3. ....                                   | 90  |
| <b>Figura 43.</b> Efecto del pH inicial en el proceso de adsorción de As(V) empleando CA-F400 y FeOx y una concentración inicial de As(V) de 4 mg/L.....                      | 91  |
| <b>Figura 44.</b> Efecto del pH inicial en el proceso de adsorción de As(V) empleando CA-FeOx-R, CA-FeOx-RA y CA-FeOx-SII y una concentración inicial de As(V) de 4 mg/L..... | 92  |
| <b>Figura 45.</b> Espectro IR del adsorbente antes (FeOx) y después (FeOx-As) del proceso de adsorción .....  | 95  |
| <b>Figura 46.</b> Variación en el porcentaje de remoción de As(V) durante las etapas de regeneración  | 100 |
| <b>Figura 47.</b> Curva de calibración para el equipo de espectroscopia de UV-visible.....  | 116 |
| <b>Figura 48.</b> Curvas de titulación para blanco empleando NaHCO <sub>3</sub> .....   | 117 |
| <b>Figura 49.</b> Curvas de la primera derivada (blanco) empleando NaHCO <sub>3</sub> .....   | 117 |
| <b>Figura 50.</b> Curvas de titulación para blanco empleando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....  | 118 |
| <b>Figura 51.</b> Curvas de la primera derivada (blanco) empleando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....  | 118 |
| <b>Figura 52.</b> Curvas de titulación para blanco empleando NaOH.....  | 119 |
| <b>Figura 53.</b> Curvas de la primera derivada (blanco) empleando NaOH .....   | 119 |
| <b>Figura 54.</b> Curvas de titulación para CA-F400 empleando NaHCO <sub>3</sub> .....  | 120 |
| <b>Figura 55.</b> Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaHCO <sub>3</sub> .....  | 120 |
| <b>Figura 56.</b> Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaHCO <sub>3</sub> .....  | 121 |
| <b>Figura 57.</b> Curvas de titulación para CA-F400 empleando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....   | 121 |
| <b>Figura 58.</b> Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....   | 122 |
| <b>Figura 59.</b> Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaHCO <sub>3</sub> .....  | 122 |
| <b>Figura 60.</b> Curvas de titulación para CA-F400 empleando NaOH .....  | 123 |
| <b>Figura 61.</b> Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaOH.....   | 123 |
| <b>Figura 62.</b> Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaOH.....   | 124 |

---



## Índice de Tablas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Reacciones que catalizan microorganismos que metabolizan arsénico (Stolz y Oremland, 1999) .....                        | 8  |
| <b>Tabla 2.</b> Adsorbentes empleados para la remoción de diferentes contaminantes.....   | 11 |
| <b>Tabla 3 .</b> Adsorbentes obtenidos a partir de biomasa .....  | 13 |
| <b>Tabla 4.</b> Adsorción de arsénico en carbón activado que ha sido preparado mediante diferentes métodos de activación. ....          | 16 |
| <b>Tabla 5.</b> Adsorción de arsénico en óxidos de hierro .....   | 17 |
| <b>Tabla 6.</b> Características de refinado de diversas plantas (Jorgensen,1999).....   | 26 |
| <b>Tabla 7.</b> Reactivos empleados en la experimentación.....  | 30 |
| <b>Tabla 8.</b> Composición química del refinado.....   | 33 |
| <b>Tabla 9.</b> Concentraciones (mol/L) de las soluciones que se emplearon en la preparación de los diferentes compositos CA-FeOx ..... | 38 |
| <b>Tabla 10.</b> Métodos de caracterización .....   | 39 |
| <b>Tabla 11.</b> Características estructurales de CA-F400 .....   | 48 |
| <b>Tabla 12.</b> Fracciones de tamaño de partícula del CA-F400 .....  | 49 |
| <b>Tabla 13.</b> Grupos funcionales presentes en la superficie de CA-F400.....  | 54 |
| <b>Tabla 14.</b> Resultados de pruebas de precipitación de Fe(III) usando sales sintéticas .....  | 55 |
| <b>Tabla 15.</b> Composición del refinado diluido en una relación 1:7.....  | 56 |
| <b>Tabla 16.</b> Pruebas de precipitación empleando refinado a un pH de 2.5 sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                     | 56 |
| <b>Tabla 17.</b> Pruebas de precipitación empleando refinado y un pH de 2.5 empleando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....               | 57 |
| <b>Tabla 18.</b> Pruebas de precipitación empleando refinado a un pH de 4.5 sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                     | 58 |
| <b>Tabla 19.</b> Pruebas de precipitación empleando refinado a a un pH de 4.5 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                   | 58 |
| <b>Tabla 20.</b> Cantidad de Fe(III) y Fe(II) impregnado en carbón activado F-400 a pH de 2.5 y 4.5....                                 | 70 |
| <b>Tabla 21.</b> Cantidad de Fe(III) impregnado en CA-F400 a pH de 2.5 y 4.5.....   | 71 |
| <b>Tabla 22.</b> Evaluación del efecto de la presencia de otros iones en la preparación de CA-FeOx .....                                | 72 |
| <b>Tabla 23.</b> Impregnación de carbón activado empleando una solución diluida de refinado.....  | 74 |
| <b>Tabla 24.</b> Capacidad de carga del CA-F400 usando una solución diluida de refinado y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....           | 74 |
| <b>Tabla 25.</b> Capacidad de carga de diferentes iones para el compósito secado a temperatura ambiente .....                           | 75 |
| <b>Tabla 26.</b> Evaluación del efecto de la presencia de Al(III) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la preparación del compósit        | 75 |
| <b>Tabla 27.</b> Capacidad de carga del CA-F400 usando una solución de refinado sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                 | 76 |




---

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabla 28.</b> Valores de PZC para los diferentes adsorbentes evaluados .....   | 82  |
| <b>Tabla 29.</b> Comparación de la capacidad de carga de As(V) en los diferentes adsorbentes.....   | 85  |
| <b>Tabla 30.</b> Parámetros de los isotermas de Langmuir y de Freundlich de la adsorción de As(V) en diferentes adsorbentes a 25°C y un pH constante de 4.3 .....   | 87  |
| <b>Tabla 31.</b> Parámetros de los isotermas de Langmuir y de Freundlich de la adsorción de As(V) en diferentes adsorbentes a 40°C.....   | 89  |
| <b>Tabla 32.</b> Características fisicoquímicas de la muestra problema de agua superficial.....   | 93  |
| <b>Tabla 33.</b> Análisis químico multielemental de la muestra problema .....   | 93  |
| <b>Tabla 34.</b> Parámetros de la muestra problema de agua superficial después del proceso de adsorción .....   | 94  |
| <b>Tabla 35.</b> Cantidad de arsénico contenido en los adsorbentes preparados a partir de la solución de refinado .....   | 96  |
| <b>Tabla 36.</b> Capacidad de adsorción de pruebas realizadas a 25°C y un pH de 4.3, empleando una concentración inicial de arsénico de 5 mg/L para los diferentes adsorbentes empleados en las pruebas de desorción..... | 97  |
| <b>Tabla 37.</b> Eficiencia de elución de As(V) empleando NaCl 0.1M.....  | 98  |
| <b>Tabla 38.</b> Eficiencia de elución de As(V) empleando NaOH 0.1M.....  | 98  |
| <b>Tabla 39.</b> Eficiencia de elución de As(V) empleando NaCl 1 M.....   | 99  |
| <b>Tabla 40.</b> Eficiencia de elución de As(V) empleando NaOH 1M.....  | 99  |
| <b>Tabla 41.</b> Variación en la capacidad de carga de As (V) durante los diferentes ciclos de regeneración de los adsorbentes, empleando una solución 1 M de NaOH .....  | 100 |
| <b>Tabla 42.</b> Contenido de hierro medido en adsorbentes después de diferentes ciclos de desorción  | 101 |
| <b>Tabla 43.</b> Valores de absorbancia para la curva de calibración de $SO_4^{2-}$ .....   | 116 |
| <b>Tabla 44.</b> Producto de solubilidad de diferentes especies de hierro.....  | 125 |
| <b>Tabla 45.</b> Resultados del análisis ANOVA con medias de Tukey para evaluar las diferencias significativas de la impregnación de Fe(III) en presencia de otros iones.....   | 126 |
| <b>Tabla 46.</b> Resultados del análisis ANOVA con medias de Tukey para las cinéticas de adsorción de los diferentes compósitos empleando una concentración inicial de arsénico de 2.3 mg/L .....                         | 126 |
| <b>Tabla 47.</b> Resultados del análisis ANOVA con medias de Tukey de las cinéticas de adsorción realizadas con una concentración inicial de arsénico de 30g/L empleando los diferentes adsorbente .....                  | 127 |

---



---

**Tabla 48.** Resultados del análisis de ANOVA con medias de Tukey para evaluar el efecto del pH en la adsorción de As(V) de los diferentes adsorbentes ..... 127

**Tabla 49.** Resultados del Análisis ANOVA con medias de Tukey para la evaluación de las diferencias significativas entre las impregnación de Fe(II) y Fe(III) empleando sales de sulfato y cloruro. .... 128



## Simbología

| Símbolo                               | Unidades              |  |
|---------------------------------------|-----------------------|--|
| $q_t$                                 | $\mu\text{g/g}$       | Capacidad de carga en un tiempo $t$                                |
| $q_e$                                 | $\mu\text{g/g}$       | Capacidad de carga en el equilibrio                                |
| $q$                                   | $\mu\text{g/g}$       | Capacidad de carga   |
| $C_e$                                 | $\mu\text{g/L}$       | Concentración en el equilibrio                                     |
| $\eta$                                | -                     | Eficiencia de desorción  |
| $C_o$                                 | $\mu\text{g/L}$       | Concentración inicial  |
| $C_f$                                 | $\mu\text{g/L}$       | Concentración final  |
| $K_F$                                 |                       | Parámetro de afinidad de la isoterma de Freundlich                 |
| $1/n$                                 |                       | Parámetro de afinidad de la isoterma de Freundlich                 |
| $b_{\text{max}}$                      | $\mu\text{g/g}$       | Capacidad máxima de adsorción de la isoterma de Langmuir           |
| $K$                                   |                       | Parámetro de afinidad energética de la isoterma de Langmuir        |
| $\omega_d$                            | $\mu\text{g/g}$       | Cantidad de arsénico desorbido                                     |
| $C_{\text{des}}$                      | $\mu\text{g/L}$       | Concentración de arsénico desorbido                                |
| $V_e$                                 | L                     | Volumen del agente eluyente  |
| $m$                                   | g                     | masa   |
| $C_L$                                 | $\mu\text{g/L}$       | Concentración de arsénico remanente                                |
| $r$                                   | -                     | Intervalo de aceptación experimental                               |
| $C_r$                                 | $\mu\text{g/L}$       | Concentración de arsénico remanente                                |
| $V_r$                                 | L                     | Volumen de la solución en la determinación de arsénico remanente   |
| $n_{\text{CSF}}$                      | $\mu\text{mol/g}$     | Número de grupos funcionales por unidad de masa de carbón activado |
| $T$                                   | $^{\circ}\text{C}$    | Temperatura  |
| $\text{pH}_{\text{pzc}}$              | -                     | pH del punto de carga cero   |
| $\text{pH}$                           | -                     | Potencial de hidrógeno   |
| $\sigma$                              | -                     | Desviación estándar  |
| $C$                                   | $\mu\Omega/\text{cm}$ | Conductividad  |
| TDS                                   | ppm                   | Sólidos totales disueltos  |
| EAAHG                                 |                       | Espectroscopia de adsorción atómica con horno de grafito           |
| EAF                                   |                       | Espectroscopia atómica por flama                                   |
| EPT                                   |                       | Elemento potencialmente tóxico                                     |
| CA-F400                               |                       | Carbón activado F-400 sin modificar                                |
| CA-F400/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |                       | Carbón activado F-400 con peróxido de hidrogeno                    |
| FeOx                                  |                       | Óxido de hierro  |




---

|              |   |
|--------------|---|
| FeOx-R       | Óxido de hierro obtenido a partir de una solución de refinado                         |
| CA-FeOx-R    | Compósito obtenido con F-400 y la solución de refinado                                |
| CA-FeOx-RA   | Compósito obtenido con F-400 y la solución de refinado, secado a temperatura ambiente |
| CA-FeOx-CII  | Compósito obtenido con F-400 y cloruro ferroso  |
| CA-FeOx-CIII | Compósito obtenido con F-400 y cloruro férrico  |
| CA-FeOx-SII  | Compósito obtenido con F-400 y sulfato ferroso  |
| CA-FeOx-SIII | Compósito obtenido con F-400 y cloruro férrico  |
| CSF          | Grupos funcionales en carbón activado   |
| SDT          | Sólidos disueltos totales   |

---



---

## **USO DE CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON ÓXIDOS DE HIERRO, COMO MEDIO DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE EFLUENTES ACUOSOS**

### **INTRODUCCIÓN**

El agua es uno de los recursos más indispensables en nuestro planeta, por ello, hoy en día existe una gran preocupación por establecer metodologías que permitan hacer un mejor aprovechamiento de dicho recurso. Asimismo, hay una gran cantidad de investigaciones dirigidas al desarrollo de procesos y metodologías para el tratamiento de efluentes acuosos, de muy diversos orígenes, con el fin de promover su reúso. Especial atención cobran, efluentes en los que hay presencia de especies que no solo son consideradas impurezas, sino además tienen una naturaleza tóxica, como por ejemplo los denominados elementos potencialmente tóxicos (EPT), dentro de los que se encuentra el arsénico (As), una especie que a menudo suele estar presente en efluentes de operaciones hidrometalúrgicas (Smedley y Kinniburgh, 2002). Este tipo de operaciones suelen estar ubicadas en zonas áridas con limitado acceso a agua (Kappes, 2002), por lo que, esto hace imperativo privilegiar el reúso de agua. Desafortunadamente, esto no siempre es posible debido a los requerimientos de calidad de agua de algunos procesos (Brantes, 2008).

En la actualidad existen diversas técnicas para el tratamiento de efluentes contaminados con arsénico, y dentro de las tecnologías más empleadas esta la coprecipitación química con óxidos de hierro (Violante, 2009), la cual ha demostrado ser una técnica muy efectiva para remover arsénico en el tratamiento de efluentes residuales industriales (EPA, 2000). En un estudio realizado por Young y Robins (2000), se encontró que la precipitación de un sulfuro de arsénico ( $As_2S_3$ ), logra remover la concentración de arsénico hasta por debajo de 1 mg/L, sin embargo, esta especie no es estable, ya que bajo condiciones ambientales es susceptible a solubilizarse. Es por esto, que la remoción de arsénico mediante un proceso de coprecipitación está en función de la estabilidad del precipitado.



Algunos autores, han propuesto la aplicación de procesos de coprecipitación con especies que presentan mayor estabilidad, tales como la goethita ( $\alpha$ -FeOOH), ferrihidrita arsenical [Fe(OH)<sub>3</sub>] y escorodita (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Ayala 2014; Swash y Monhemius, 1999; Chen y col., 2009). La coprecipitación de arsénico mediante la formación de estas especies ha mostrado ser una alternativa adecuada para la remoción de altas concentraciones de arsénico presentes en efluentes. Sin embargo, esta tecnología no logra remover al arsénico a concentraciones que se encuentren por debajo del límite máximo permisible para consumo humano (LMP =10  $\mu$ g/L), que ha establecido la organización mundial de la salud (OMS). Es por esta razón, que se recomienda hacer una aplicación conjunta de técnicas de tratamiento de efluentes contaminados para poder lograr este objetivo.

En un estudio previo realizado por Ayala (2014), se confirmó que la técnica de coprecipitación de arsénico con óxidos de hierro es un proceso adecuado, ya que fue capaz de remover hasta el 99.9% de arsénico contenido en una solución proveniente de un proceso de lixiviación (15 g/L As). El efluente residual presentaba una concentración de arsénico y otros elementos potencialmente tóxicos (EPT) que permitía su descarga a drenaje, más no su posible reúso. Dada la escasez de agua en algunos sitios, es un lujo pensar en opciones como la descarga a drenaje, por lo que deben buscarse opciones que permitan tanto el reúso en las operaciones de las cuales proviene el efluente, como opciones que pudieran permitir su uso como agua potable.

Por lo anterior, en este trabajo existe interés por evaluar un proceso que permita la remoción de arsénico a niveles por debajo del LMP, lo cual estaría orientado al tratamiento de efluentes hidrometalúrgicos que presentan concentraciones de arsénico que no es posible remover mediante precipitación. Para ello, se propone la aplicación del proceso de adsorción en carbón activado modificado con óxidos de hierro. Esto con base en la capacidad del carbón para funcionar como soporte de óxidos de hierro que, aunado a la selectividad en adsorción de arsénico de los óxidos de hierro, permitiría lograr una remoción a los niveles deseados (Liu y col., 2010; Zhang y col., 2007; Yao y col., 2014). Asimismo, permitiría dar uso a soluciones férricas (refinado) que generalmente son desechadas en algunas operaciones de lixiviación de cobre, y que pueden llegar a contener hasta 50 g/L de hierro (Oros, 2008).





Dentro de los intereses de investigación del presente trabajo, se incluye el poder esclarecer si los óxidos de hierro impregnados en el carbón activado, deben ser necesariamente obtenidos a partir de la oxidación de soluciones de Fe(II), o pueden ser preparados directamente con soluciones de Fe(III). Lo anterior tiene gran relevancia debido a que la solución de refinado que se propone emplear, tiene un contenido mayoritario de Fe(III). Por otro lado, la mayoría de los trabajos reportan procesos de generación de compósitos a partir de iones cloruro o nitrato (Kwon y col., 2014; Chen y col., 2007; Castro y col., 2009), por lo que es de interés también determinar si los iones sulfato presentes en el refinado representan una limitante, aunque Gu y col. (2005) reportan que el efecto es mínimo. Por otra parte, son muy pocos los estudios que abordan el proceso de desorción y regeneración, por lo que estos son aspectos que también serán considerados en este trabajo.



## 1. ANTECEDENTES SOBRE ADSORBENTES PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

### 1.1 Ocurrencia y especiación de arsénico

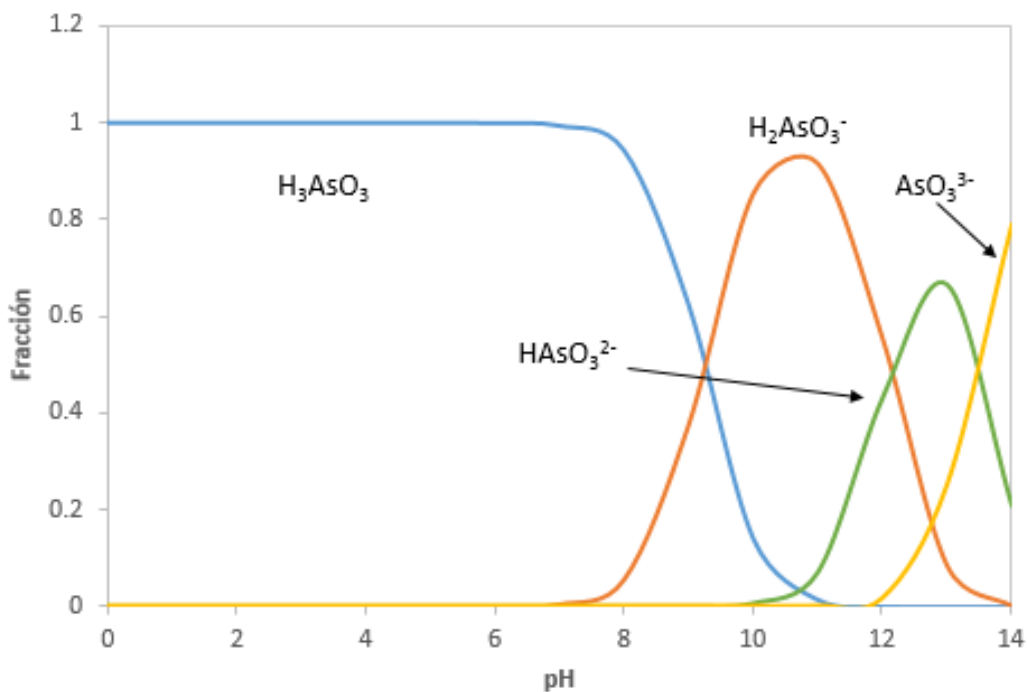
El arsénico raramente se encuentra en estado libre, pero si comúnmente en combinación con sulfuros, oxígeno y hierro. Puede movilizarse en un gran rango de condiciones reductoras y oxidantes. En el intervalo de pH 6.5 a 8.5 suele encontrarse en aguas subterráneas. Los estados de oxidación más comunes son, -3, 0, +3 y +5. En aguas naturales se encuentra en forma de oxianiones inorgánicos de arsenito ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y arsenato ( $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ] (Smedley y Kinniburg, 2002). Generalmente el As (V) se presenta con más frecuencia en aguas superficiales, mientras que el As (III) se produce más en condiciones anóxicas en aguas subterráneas. En vista de las características que presenta como elemento potencialmente tóxico, la OMS recomienda un límite en agua potable de  $10\mu\text{g/L}$ , para este elemento. Sin embargo, en México la legislación no es tan estricta, ya que la NOM-SSA-127-1994 establece un LMP de apenas  $25\mu\text{g/L}$ , para aguas de consumo humano.

La especiación del arsénico es muy importante, tanto para la realización de estudios toxicológicos y de remediación, como para el conocimiento de los mecanismos de remoción de éste en agua contaminada. Así entonces, las concentraciones relativas de As (III) y As (V) dependen de las condiciones redox en el ambiente geológico, es decir la movilidad y la toxicidad del arsénico está determinada por el estado de oxidación en que se encuentre.

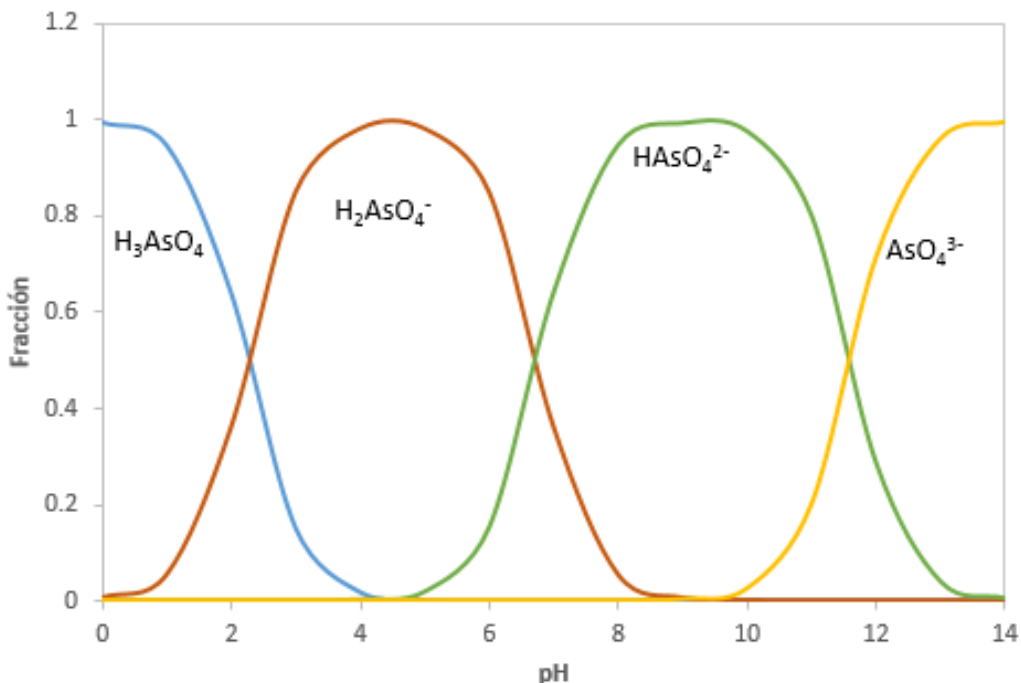


## 1.2 Química de solución del arsénico

Dos factores importantes que controlan la especiación del arsénico son el pH y el potencial redox, a un pH convencional de aguas naturales (4-11). Para As(III) y As(V) las especies predominantes son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , y en menor grado  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ , según se muestra en las Figuras 1 y 2. Por lo que son las especies que determinan las reacciones en los procesos de remoción (Jekel y Van, 1989).

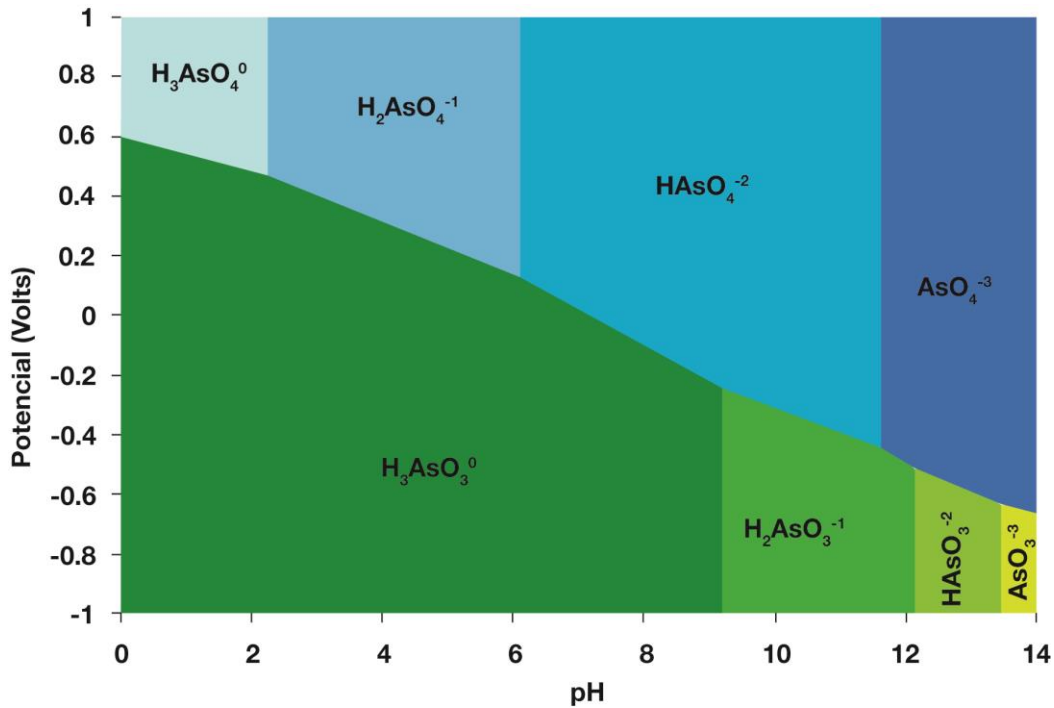


*Figura 1. Diagrama de distribución de especies de As(III) como una función del pH*



**Figura 2.** Diagrama de distribución de especies de As(V) como una función del pH

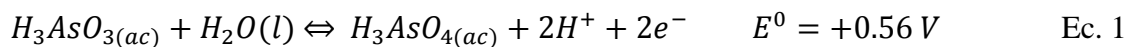
Como se muestra en el Figura 3, bajo condiciones oxidantes a valores de pH menores de 6.9, el H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, es la especie predominante, mientras que el HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es la especie predominante a valores de pH mayores de 6.9. Bajo condiciones reductoras a un pH menor de 9.2, la especie predominante es el H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. La presencia de especies sin carga de As (III) en ambientes reductores bajo un pH de 0 a 9, explica porque las técnicas de adsorción pueden ser menos efectivas en la remoción de As (III), y por lo tanto el agua contaminada donde el As (III) es la especie predominante, necesita ser oxidada previamente. Por lo que, es más fácil encontrar al arsénico trivalente que al arsénico pentavalente en condiciones reductoras en agua subterránea. Por otro lado, la mayoría de los oxianiones, incluyendo arsenato tienden a ser más solubles a medida que aumenta el pH (Smedley y Kinniburgh, 2002).



**Figura 3.** Diagrama de Pourbaix para el sistema arsénico – agua, para una concentración 0.1M de arsénico a 25°C (Ayala, 2014)

Cherry (1979) demostró que la cinética de la reacción de oxidación de As (III) a As (V) es muy lenta cuando el oxígeno es el único agente oxidante, solo alrededor del 5-7% de As(III) puede oxidarse a As(V) en un tiempo de 2.5 meses. Este autor también ha demostrado que la presencia de algunos oxidróxidos de manganeso favorecen el desempeño en la oxidación de As(III).

El proceso de oxidación de As(III) en medio ácido puede describirse de manera general mediante la ecuación 1.





Por otra parte, se ha reportado que agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno incrementan la velocidad de oxidación del As (III), por ejemplo, la adición de Fe (III) en combinación con este agente oxidante produce un aumento en la velocidad de oxidación del As (III) a un pH de 7 (Cherry y col., 1979).

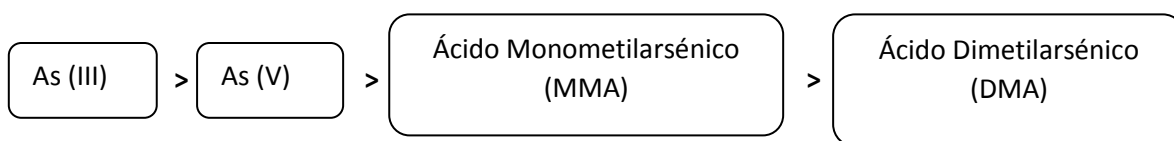
Las interacciones microbianas en sistemas acuosos pueden impactar la movilidad del arsénico por mecanismos de vía directa. Existe evidencia experimental que sugiere que la especiación de arsénico puede ser influenciada directamente por actividad microbiana en las reacciones de oxidación y reducción (Ahmann y col., 1994; Zobrist y col., 2000). Resultados de estas interacciones son: i) la conversión de especies inorgánicas de arsénico a sus oxianiones oxidados o reducidos mediante su actividad metabólica (Tabla 1) y ii) la metilación y desmetilación de arsénico (Cullen y Reimer, 1989; Anderson y Bruland, 1991; Maeda, 1994). La medida en que estos procesos influyen en la movilidad de arsénico en sistemas de aguas profundas no se conoce muy bien. Más comúnmente se sabe que las interacciones microbianas gobiernan la movilidad de arsénico por que estas son capaces de controlar la química redox de los elementos con los que el arsénico se ve asociado como lo son el hierro, sulfuro y carbón (Moore, 1994; Harrington y col., 1998; McGeehan y col., 1998; Jones y col., 2000).

**Tabla 1.** Reacciones que catalizan microorganismos que metabolizan arsénico (Stolz y Oremland, 1999)

| Metabolismo   | Reacción   |
|---|--|
| Reducción de arseniato mediante la oxidación de lactato | $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{HAsO}_4^{-2} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{AsO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}^-$ |
| Reducción de arseniato mediante oxidación de acetato    | $\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{HAsO}_4^{-2} + 7\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 4\text{HAsO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$                                       |
| Oxidación de arsenito dependiente de oxígeno            | $2\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HAsO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$   |



Las formas orgánicas dominantes del arsénico en agua son los compuestos del metil (MMA) y dimetilarsénico (DMA) (Vaclavikova y col., 2008; Hung y col., 2004), generalmente estas especies suelen ser menos tóxicas y móviles que las formas inorgánicas de arsénico. Asimismo, se ha encontrado que las especies de As (III) son 10 veces más tóxicas que las de As (V) y 70 veces más tóxicas que MMA (V) y DMA (V). En la Figura 4, se muestra el incremento en toxicidad de las diferentes especies de arsénico.



**Figura 4.** Orden de Toxicidad (Modificado de Jain y Ali 2000)

La adsorción de As (V) a un valor de pH en donde la superficie presenta una carga positiva, está relacionada con las interacciones electrostáticas entre los aniones de As (V) y una superficie sólida de contracarga (Jain y Ali, 2000). A continuación, se describe la importancia del proceso de adsorción en la remediación de constituyentes tóxicos y en particular del arsénico.

### 1.3 Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa donde una sustancia es transportada desde la fase líquida a la superficie de un sólido y queda retenida por fuerzas físicas o químicas. El mecanismo de adsorción depende del carácter del vínculo entre la molécula a adsorber y la superficie sólida, lo que resulta en la formación de un complejo de superficie identificable (Davis y Kent, 1990).



Este es un fenómeno que ha sido observado desde hace mucho tiempo. La literatura disponible acerca de la implementación de este proceso data de 1773, cuando Scheele llevo a cabo experimentos de adsorción en la captación de gases en carbón y arcilla. Desde entonces, el campo de la adsorción ha sido testigo de una gran cantidad de investigaciones. Como ya se mencionó anteriormente, en el proceso de adsorción se pueden ver involucradas dos tipos de fuerzas; las fuerzas físicas pueden incluir fuerzas de Van der Waals y complejos electrostáticos de esfera externa (intercambio iónico). Por otro lado, las fuerzas químicas incluyen interacciones de corto alcance, en estas existe la formación de complejos de esfera interna, los cuales involucran un intercambio de ligando, enlace covalente o puente de hidrógeno (Stumm y Morgan, 1981). No obstante, los complejos de esfera externa suelen ser en general más débiles que los complejos de esfera interna, ya que en estos últimos el proceso consiste en la unión directa de los iones a la superficie de los grupos de oxígeno. Asimismo, la formación de estos complejos depende de los grupos funcionales que se encuentren en el adsorbente (Sparks, 2003).

Parks (1990), propone que las superficies de adsorción son comúnmente formadas por compuesto de cationes multivalentes, con una tendencia a hidrolizar de manera significativa y que son capaces de formar complejos acuosos fuertes con los aniones atraídos (en condiciones diferentes, por lo general a un pH bajo).

Diferentes investigaciones han evaluado la capacidad de adsorción de adsorbentes en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Di Natale y col. 2013; Wang y col., 2015; Li y col., 2014; Suvais y col., 2003; Yin y col., 2009; Kumar y col., 2007; Pandey y col., 2015; Kong y col., 2014). En el caso particular de efluentes que se encuentran contaminados con metales que son considerados potencialmente tóxicos (Tabla 2), se ha observado que, aunque la capacidad de adsorción permite porcentajes de remoción de estos metales de más del 99%, no es suficiente para lograr concentraciones residuales que se encuentren por debajo de los límites establecidos por la organización mundial de la salud (OMS), para el consumo de agua potable.




**Tabla 2.** Adsorbentes empleados para la remoción de diferentes contaminantes

| Adsorbente       | Contaminante               | Concentración (mg/L)       |                      | Concentración máxima permisible (OMS) mg/L | Capacidad de adsorción (mg/g) | Referencia             |
|------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|--|-------------------------------|------------------------|
|                  |                            | Inicial                    | Final                |  |                               |                        |
| Carbón activado  | arsénico                   | 4                          | ND                   | 0.01                                       | 1.5                           | Di Natale y col., 2013 |
|                  | Cd(II)                     | 27                         |                      | 0.003                                      | 3.47                          | Wang y col., 2015      |
|                  | As(III) y As(V)            | 0.5                        | 0.035                | 0.01                                       | 1.491 y 1.76                  | Li y col., 2014        |
| Óxidos de hierro | As(V)                      | 0.74                       | 0.112                | 0.01                                       | 10,48                         | Suvas y col., 2003     |
|                  | Cd(II)                     | 0.1                        | 0.025                | 0.003                                      | ND                            | Jönhsen, 1990          |
| Silica gel       | Cu(II)<br>Ag(I)<br>Au(III) | 127.08<br>215.72<br>393.92 | 0.26<br>0.43<br>0.61 | 2<br>0.1                                   | 29,99<br>88,66<br>159,53      | Yin y col., 2009       |
|                  | Cu(II)                     | 300                        | 87                   | 2  | 76.33                         | Kumar y col., 2007     |
| Zeolita          | Pb(II)                     | 10                         | 1.45                 |  | 14.22                         | Pandey y col., 2015    |
|                  | As(V)                      | 1.2                        | 0.1                  | 0.01                                       | ND                            | Kong y col., 2014      |

\*ND = no determinado



Por otro lado, debido a los altos costos que pueden representar los materiales anteriormente mencionados, muchas investigaciones han centrado su atención también en el uso de biomasa muerta y residuos agroindustriales (Tabla 3).

En la mayoría de los casos el pretratamiento de estos materiales consiste en el lavado para eliminar las impurezas. Aunque hay estudios en los que se ha evaluado la capacidad de adsorción, en base a la modificación de las características de la biomasa. Un ejemplo, es la modificación química de la cáscara de naranja (Feng y col., 2011). Por otra parte, algunos estudios han recurrido a la modificación de la superficie usando sales de hierro con la finalidad de obtener mejores resultados de adsorción (Pokherel y col.,2006; Murugesan y col., 2006). De entre las aplicaciones más comunes, se pueden mencionar el uso de adsorbentes para remoción de colorantes, metales y contaminantes orgánicos de aguas residuales.

La desventaja que presenta el uso de adsorbentes a partir de biomasa es que en pruebas realizadas a escala piloto, se han tenido limitaciones con el suministro de materia prima adsorbente, asimismo poder reutilizar estos materiales hace más compleja su aplicación a escala industrial (Tsezos, 1999).



**Tabla 3 . Adsorbentes obtenidos a partir de biomasa**

| Adsorbente                                  | contaminante               | Concentración (mg/L) |                  | Capacidad de adsorción (mg/g) | Referencia                   |
|---|----------------------------|----------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|
|   |                            | Inicial              | Final            |                               |                              |
| Café molido                                 | Cd (II)                    | 10 -700              | ND               | 15.65                         | Azouaou y col., 2010         |
| Hojas de girasol                            | Cu(II)                     | 10-500               | 27               | 89.37                         | Benaissa y col., 2007        |
| Conchas de huevo                            | Cu(II), Pb(II) y Cd(II)    | 20                   | <u>ND</u>        | 0.0205<br>4.7<br>0.490        | Ahmad y col., 2012           |
| Cáscara de almendra                         | Cu(II) y Pb(II)            | 10-300               | 1.1 y 1.01       | 9.0 y 13.7                    | Ronda y col., 2013           |
| Bagazo de la caña de azúcar                 | Hg(I)                      | 76                   | 1.84             | 35.73                         | Khoramzadeh y col., 2013     |
| Anabaena sphaerica                          | Cd(II) y Pb(II)            | 50-300               | 18 y 36          | 111.1 y 121.95                | Abdel-Aty y col., 2013       |
| <i>Bacillus laterosporus</i>                | Cd(II) y Ni(II)            | 10-50                | 2.4 y 8.08       | 85.47 y 44.44                 | Kulkarni y col., 2014        |
| Biomasa de cono de pino                     | Cu(II)                     | 50                   | 1                | 48.0                          | Nuhoglu y col.,2003          |
| Cascara de naranja                          | Cu(II)<br>Pb(II)<br>Ni(II) | 50-1200              | ND               | 476.1<br>293.3<br>162.6       | Feng y col.,2011             |
| Biomasa fúngica de <i>Aspergillus niger</i> | As(III) y As(V)            | 0.1                  | 0.005 y<br>0.025 | 0.095<br>0.075                | Pokhrel y Viraraghavan, 2006 |
| Biomasa Fúngica                             | As(III) y As(V)            | 1.3-0.9              | 0 y 0.207        | 5.04 y 10.26                  | Murugesan y col.,2006        |



#### **1.4 Proceso de adsorción para la remoción de arsénico**

El proceso de remoción de arsénico mediante la tecnología de adsorción ha recibido considerable atención durante los últimos años (Mehta y col., 2015), particularmente por la efectividad de esta tecnología para reducir la concentración de este elemento, a los niveles máximos permisibles que establecen tanto normas nacionales como internacionales (EPA, 2000).

En el proceso de adsorción un parámetro que es de particular relevancia es el punto de carga cero (PZC), ya que permite determinar el valor de pH en que un sólido en contacto con una solución acuosa, mantiene una carga neta de superficie cero, y por ende la zona de pH en que se favorece el proceso de adsorción. El PZC depende de la composición del sólido. De ahí que la retención del adsorbato sea una función del PZC del adsorbente. Por lo que, en el caso de la remoción de arsénico, dos de los adsorbentes inorgánicos más ampliamente utilizados han sido el carbón activado (Mohan y col., 2007) y los óxidos de hierro, que se caracterizan por presentar una superficie positiva en zonas de pH típicas de aguas naturales (Manning y Golberg, 1997).

La adsorción con carbón activado se ha posicionado como uno de los tratamientos más efectivos para la remoción de metales pesados contaminantes (Radovic y col., 2000) debido a su gran capacidad de adsorción que se deriva principalmente de su gran volumen de microporos y macroporos que dan como resultado una gran área superficial ( $1850 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Esta característica ha sido de hecho revisada por diversos autores (Bansal y col., 1988; Bansal y col., 2005; Radovic ,2000), quienes reportan que la superficie química de este material depende de la condición de activación y temperatura de trabajo. No obstante, el área de superficie específica puede no ser el primer factor para la adsorción en carbón activado, es decir una gran área de superficie específica no necesariamente significa una alta capacidad de adsorción (Perrich, 1981).



De acuerdo a diversos estudios, la adsorción de iones metálicos y no metálicos en carbón es más compleja que la adsorción de compuestos orgánicos, debido a que las cargas iónicas afectan la cinética de remoción. En la Tabla 4, por ejemplo, es posible observar que la capacidad de adsorción puede variar de acuerdo con la naturaleza del carbón activado y el método de activación. Budinova y col. (2006) confirmaron esto, a través de evaluar la activación de carbón mediante diferentes procesos físicos y químicos. Estos autores observaron que la presencia de grupos reactivos formados en la superficie durante el proceso de activación afecta la capacidad de retención de As(III). Por esta razón, se sugiere que el área de superficie específica no está en correlación con la capacidad de adsorción.

El pH es un parámetro que también juega un papel importante en la capacidad de adsorción de As(III) y As(V). De acuerdo con diversas investigaciones la capacidad de adsorción de As(III) en carbón activado ocurre normalmente a pH muy alcalino (Manju, 1998, Budinova y col., 2006), mientras que la adsorción de As(V) se favorece en un rango de pH de 5 a 6 (Lorenzen y col., 1994; Li y col., 2014).

Por otra parte, Manju y col. (1998), emplearon un compósito de carbón activado impregnado con cobre para la remoción de As(III), estos autores encontraron que el proceso de adsorción de arsénico en este compósito es de naturaleza endotérmica debido a que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura (30 a 60 °C). Li y col. 2014, desarrollaron un adsorbente de carbón activado innovador preparado a partir de un proceso de re-aglomeración y oxidación del carbón activado, este material presentaba como principal característica una alta mesoporosidad (64.31%), que derivaba en una capacidad máxima de adsorción de As(V) y As(III) de 1.491 y 1.760 mg/g, respectivamente, a un valor de pH de 6.



**Tabla 4.** Adsorción de arsénico en carbón activado que ha sido preparado mediante diferentes métodos de activación.

| Efluente tratado          | pH  | concentración (mg/L) |       | Área superficial (m <sup>2</sup> /g) | Naturaleza del carbón activado | Método de preparación | Capacidad de adsorción (mg/g) |       | Referencia             |
|---------------------------|-----|----------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------|------------------------|
|                           |     | Inicial              | final |                                      |                                |                       | As(III)                       | As(V) |                        |
| Agua residual*            | ND  | 300                  | ND    | 1000                                 | Carbón mineral                 |                       | ND                            | 2.86  | Navarro y col., 2002   |
| Agua potable*             | 7.0 | 5-20                 | ND    | 1030                                 | Hueso de aceituna              | Química               | 1.393                         | -     | Budinova y col., 2006  |
| Agua potable*             | 7.0 | 5-20                 | ND    | 1850                                 |                                | Física                | 0.855                         | -     |                        |
| Agua residual*            | 5.0 | 0.200                | ND    | 1150-1250                            | Cáscara de coco                | Química               | -                             | 2.4   | Lorenzen y col., 1995  |
| Agua potable <sup>^</sup> | 5.0 | 0.025-0.2            | 0.18  | 522                                  | Cáscaras de avena              | Física                | -                             | 3.08  | Chuang y col., 2005    |
| Agua residual*            | ND  | 4                    | ND    | ND                                   | Carbón bituminoso              | Química               | -                             | 1.5   | Di Natale y col., 2013 |
| Agua residual*            | 6   | 0.50                 | 0.025 | mesoporoso                           | Carbón mineral                 | Física                | 1.491                         | 1.76  | Li y col., 2014        |

\*Experimentos a temperaturas de 24°C, (<sup>^</sup>); 25 °C (\*); 30°C (<sup>^</sup>)

La adsorción de arsénico en óxidos de hierro ha sido ampliamente estudiada, debido a que los óxidos juegan un papel muy importante en la atenuación natural de arsénico (Livesey y Huang, 1981). Así entonces, diferentes estudios han incluido óxidos de hierro que han sido obtenidos como muestras naturales o a partir de la precipitación de Fe(III) mediante diferentes métodos, aunque con una prevalencia importante del método reportado por Schwertmann y Cornell (2000) o modificaciones de estos (Tabla 5).



**Tabla 5. Adsorción de arsénico en óxidos de hierro**

| Adsorbente                   | Especie | pH  | Concentración (mg/L) |       | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) | Método de preparación                                | Capacidad de adsorción (mg/g) | Referencia                   |
|------------------------------|---------|-----|----------------------|-------|---|--|-------------------------------|------------------------------|
|                              |         |     | Inicial              | Final |   |  |                               |                              |
| Hematita*                    | As(III) | 7.5 | ND                   | ND    | 0.381   | Natural  | 0.2654                        | Giménez y col.,2007          |
|                              | As(V)   |     | ND                   | ND    |   |  | 8,28x10 <sup>-1</sup>         |                              |
| Magnetita*                   | As(III) | 6.5 | ND                   | ND    | 2.009   | Natural  | 4.6x10 <sup>-1</sup>          |                              |
|                              | As(V)   |     | ND                   | ND    |   |  | 0.57193                       |                              |
| Goethita*                    | As(III) | 7.5 | ND                   | ND    | 0.890   | Natural  | 0.1666                        |                              |
|                              | As(V)   |     | ND                   | ND    |   |  | 0.200                         |                              |
| Goethita                     | As(V)   | 5   | 5<br>25              | ND    | 103   | Precipitación química                                | 4.41                          | Lakshmipathiraj y col., 2006 |
| Magnetita                    | As(V)   | 7   | ND                   | ND    | ND  | ND   | 7.49                          | Jönsson y col.,2008          |
| Oxihidróxidos de hierro      | As(III) | ND  |                      | 0.003 | 600   | Precipitación química                                | 0.16                          | Wilkie y col.,1996           |
|                              | A(V)    | ND  | 0.007                | 0.001 |   |  | 0.67                          |                              |
| Goethita                     | As(III) | 9   | 30                   | ND    | 39  | Schwertmann y Cornell                                | 22                            | Lenoble y col.,2002          |
|                              | As(V)   | 9   | 17                   | ND    |   |  | 4                             |                              |
| Hidroxidos de hierro amorfos | As(III) | <9  | 30                   | ND    | 200   |  | 28                            |                              |
|                              | As(V)   | <9  | 17                   | ND    |   |  | 7                             |                              |
| Goethita                     | As(III) | 5-6 | 0.02                 | 0.003 | 54  | Schwertmann y Cornell modificado por Wilkie y Hering | 12.96                         | Suvais y col.,2003           |
|                              | As(V)   | 7-8 | 0.093                | ND    |   |  | 2.49                          |                              |
| Magnetita                    | As(III) | 7-8 | ND                   | ND    | 90  |  |                               |                              |
| Ferrihidrita                 | As(III) | 7.5 | 0.099                | 0.001 | 202   | Schwertmann y Cornell modificado por Klaus           | 1.38                          | Klaus y col., 1998           |
|                              | As(V)   |     | 0.099                | 0.001 |   |  | 2.09                          |                              |

\*óxidos de hierro naturales provenientes de Kiruna (Suecia) y Cerro de hierro (España)



Los estudios han incluido óxidos de tipo amorfos, goethita, lepidocrocita, hematita, ferrihidrita y magnetita (Giménez y col., 2007; Lakshmipathiraj y col., 2006; Jönsson y col., 2008; Lenoble y col., 2002; Suvais y col., 2003; Klaus y col., 1998). Estos estudios concluyen que la capacidad de adsorción depende del pH, el estado de oxidación del hierro, así como el área de superficie específica y naturaleza del adsorbente. Algunos autores (Giménez y col., 2007) han evaluado la adsorción de As (III) y As (V) en óxidos de hierro naturales tales como; hematita, goethita y magnetita. De entre estos óxidos se ha determinado que la adsorción en hematita esta favorecida principalmente en un rango de pH ácido.

Es complicado realizar una comparación de la capacidad de adsorción de diferentes minerales adsorbentes, ya que los estudios reportados en la literatura emplean diferentes condiciones experimentales y las características físicas y químicas varían de acuerdo con la naturaleza del mineral o el proceso de síntesis.

Los oxihidróxidos de hierro en términos de PZC presentan una carga neta positiva debido a la presencia de iones hidrógeno en su superficie (Henke, 2009). Cuando la superficie de un adsorbente se disuelve bajo condiciones ácidas provoca un aumento en el número de sitios de adsorción (Gräfe y Sparks, 2006). Las zonas con una superficie de carga neta positiva atraen iones negativos como los oxianiones de As (V), formando enlaces en la esfera de coordinación. Por consiguiente, cuando las condiciones de pH se vuelven más alcalinas se eleva por encima del punto de carga cero de los oxihidróxidos, lo cual provoca que los iones  $H^+$  estén menos disponibles y se tenga una superficie con exceso de  $OH^-$  (Eby, 2004). El pH de la solución asociada con un adsorbente, afecta tanto a las cargas superficiales como a las cargas de las especies de arsénico disueltas, que controlan la adsorción de estos iones (Stollenwerk, 2003).





### **1.5 Uso de compósitos de carbón activado-óxidos de hierro**

De acuerdo con lo que se ha descrito anteriormente, la gran selectividad de los óxidos de hierro hacia las formas aniónicas del arsénico ha generado una gran cantidad de estudios en donde sin embargo se reporta que el uso de óxidos de hierro en forma de polvos o de tipo amorfo, requiere la consideración de una separación sólido-líquido tal como sedimentación o filtración, lo cual añade costos al proceso. Y en el caso de usar columnas empacadas con este adsorbente, se requiere usar formas granulares de alta eficiencia, las cuales son muy costosas (Gu y col., 2005).

Como alternativa se han evaluado diferentes materiales soporte del óxido de hierro, que permitan facilitar el manejo de este adsorbente, y entre ellos se reportan estudios con arenas (Edwards y Benjamin, 1989; Vaishya y Gupta, 2003), escorias de fundición (Zhang y Itho, 2006), celulosa (Guo y Chen 2005) y carbón activado granular (Reed y col. 2000; Gu y col., 2005; Chen 2007). De entre estos materiales, el carbón activado se presenta como la opción idónea, ya que no solo se aprovecharía como un soporte, sino además como un adsorbente. Lo anterior aunado a sus propiedades mecánicas para separación sólido-líquido. Por ejemplo, en estudios de Yao y col. (2014) se observó una eficiencia de remoción de As(V) de 95%, empleando como adsorbente un compósito de carbón/magnetita.

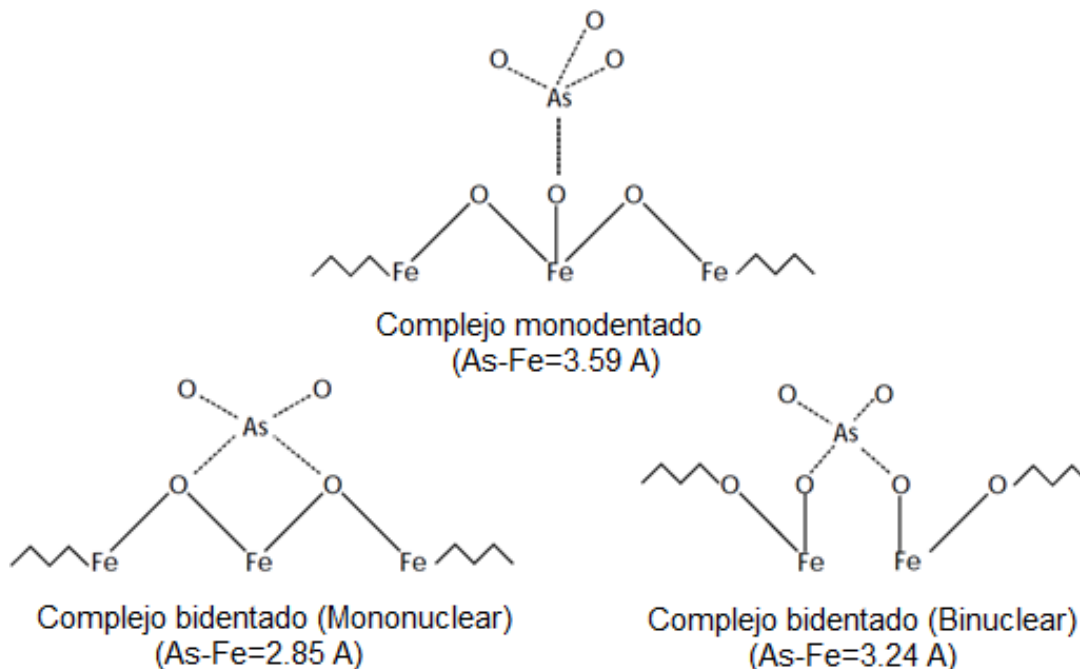
Asimismo, algunos estudios han evaluado la relación en masa entre el material adsorbente/óxido de hierro (Oliveira y col., 2002, 2003) y cómo influye en la capacidad de adsorción, con lo cual demostraron que aunque el área de superficie específica se ve reducida, esto no influye en la capacidad de adsorción del compósito a diferencia de cuando se tiene únicamente el carbón activado.



### 1.6 Mecanismo de adsorción de Arsénico en óxidos de hierro

La adsorción de arsénico en la superficie de óxidos metálicos se puede describir en dos pasos. El primero consiste en la interacción de los aniones de arsénico y la carga superficial positiva de los óxidos de hierro, mediante la cual se forman enlaces vinculados a una atracción electrostática. Debido a que no es un sitio específico, este paso ocurre rápidamente, probablemente en segundos o minutos. Las interacciones electrostáticas son remplazadas por enlaces covalentes, asociados con una transferencia de electrones dando lugar a la formación de complejos superficiales.

La naturaleza de los enlaces entre las especies de arsénico y las superficies de los óxidos metálicos ha sido objeto de diversas investigaciones. Para la caracterización de estos enlaces algunos investigadores han recurrido a técnicas como la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de adsorción de rayos X en estructura fina (EXAFS). En base a estos estudios, se han establecido que existen tres tipos de enlaces entre el arsénico y la superficie de los hidróxidos metálicos. Fendorf y col. (1997) proponen las estructuras que se muestran en la Figura 5.



**Figura 5.** Representación esquemática de As (V) adsorbido en la superficie de goethita ( $\alpha$ -FeOOH) modificado de Fendorf y col.(1997)



Para describir la adsorción de As(V) en la superficie de goethita ( $\alpha$ -FeOOH). A bajas densidades de adsorción los complejos monodentados consisten en enlaces lineales de Fe-O-As. Asimismo, se cree que los complejos bidentados binucleares son los enlaces más importantes, sin embargo, tienen la cobertura de superficie más baja.

La transición de un enlace monodentado a bidentado ocurre en un periodo de minutos a h, dependiendo de parámetros como el pH, la temperatura y la concentración de arsénico.

### 1.7 Efecto de otros iones en la adsorción de As(V)

En el agua subterránea suelen existir diversas especies aniónicas, las cuales en un proceso de adsorción pueden competir con el arsénico por los sitios de adsorción disponibles. Las especies aniónicas que se suelen encontrar en el agua subterránea más comúnmente son el sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) y silicato ( $\text{SiO}_3^{-2}$ ).

Yao y col. (2014) evaluaron el efecto de diferentes aniones a un pH de 6, y determinaron que el fosfato y silicato causan un gran decremento en la remoción de aniones de As(V). Lo anterior debido a que el silicato y el fosfato son fuertemente adsorbidos en las superficies de óxidos metálicos mediante la formación de complejos de esfera interna, similar al modo en el que ocurre la interacción del arseniato con los óxidos metálicos.

Por otra parte, se ha reportado (Antelo y col., 2005) que la adsorción de fosfato es más sensible a los cambios en el pH y la fuerza iónica en comparación a la del arseniato, encontrando que los efectos combinados del pH y la fuerza iónica resultan en una gran adsorción de fosfato en medio ácido. En este sentido, los efectos del electrolito soporte han sido analizados en términos del tipo de complejos que los iones adsorbidos pueden formar con una superficie. Los iones que forman complejos de esfera externa compiten por los sitios de adsorción con los iones del electrolito y en este caso el decremento en la adsorción se observa cuando la concentración incrementa (Sparks, 2003).



Contrariamente, los iones que forman complejos de esfera interna están directamente coordinados a los grupos superficiales y no compiten o compiten en menor grado con los iones del electrolito. Por lo tanto, el proceso de adsorción se ve menos afectado por los cambios en la fuerza iónica. Sin embargo, en la formación de complejos, en algunos casos la adsorción incrementa con el incremento de la concentración del electrolito. Este efecto es usualmente atribuido a cambios en el potencial eléctrico en la interfase, lo cual decrece la repulsión electrostática entre la carga superficial y el anión, favoreciendo así, el proceso de adsorción (Matis, 1999).

### **1.8 Desorción y regeneración del adsorbente**

Las tecnologías que están disponibles hoy en día para la remoción de elementos potencialmente tóxicos pueden ser evaluados en base a tres criterios: (a) desempeño, (b) costo y (c) pertinencia. La pertinencia se refiere a la tecnología que mejor se adapte de acuerdo con el lugar en donde será aplicada o instalada (Murcott 1999). Aparte de esto, la tecnología debe cumplir criterios técnicos de robustez y no causar efectos adversos en el ambiente por los subproductos de la técnica, la cual debe tener la capacidad de proveer de agua en cantidad suficiente durante las diferentes estaciones del año y en diversas condiciones climáticas (Duarte y col., 2009).

La parcial o completa reversibilidad de las reacciones de adsorción es una de las más importantes características de este proceso, ya que permite la regeneración del adsorbente gastado.

Como se ha visto en la sección (1.3) el uso de adsorbentes es muy extenso, pero muchos de estos no suelen encontrarse disponibles en países en desarrollo, esto se debe a su alto costo, baja eficiencia de remoción (Manju y col. 1998; Ranjan y col. 2009) y pérdida durante su regeneración (Sud y col., 2008). Es por esta razón, que la regeneración es la mejor solución a estas problemáticas, ya que decrece el costo del proceso, así como la dependencia de un suministro continuo de adsorbente. Un proceso de desorción satisfactorio requiere de una apropiada selección del eluente, que dependerá fuertemente del tipo de adsorbente y el mecanismo de adsorción.



La disponibilidad de datos experimentales para la desorción de arsénico de adsorbentes gastados es de gran importancia para la aplicación de los procesos de adsorción en la purificación de agua potable (Di Natale y col., 2013). Como se ha mencionado anteriormente existe una gran cantidad de estudios que reportan la capacidad de adsorción de carbón activado y otros adsorbentes, pero el proceso de desorción es considerado con un rol menos importante. En diversas investigaciones se ha evaluado el desempeño de agua destilada como eluyente, así como soluciones ácidas y básicas provenientes de la lixiviación de metales, soluciones oxidantes, soluciones salinas, entre otras.

En un estudio realizado por Lorenzen y col., (1995) con carbón activado impregnado con cobre que había sido contactado con una solución de 100 mg/L de arsénico a un pH neutro, encontraron que el agua destilada era capaz de desorber casi el 30% de arsénico, con una pérdida del 2% de cobre, esta limitación en la desorción de arsénico también ha sido reportada por otros autores (Manju y col., 1998). El uso de eluentes ácidos (pH=1.5) ha mostrado mejores resultados ya que se han logrado porcentajes de desorción de arsénico del 87% retenido en carbón, sin embargo estas condiciones conllevan a una pérdida muy elevada de cobre (94%). Estos mismos autores, evaluaron el efecto de la temperatura y determinaron que la eficiencia de desorción se favorece a bajas temperaturas. Por otra parte, al utilizar soluciones básicas (pH=12) encontraron que se puede desorber el 80% de arsénico con una pérdida del 2% de cobre. No obstante, los mejores resultados fueron obtenidos usando una solución salina (pH=6), con la que se logró hasta un 100% de desorción de arsénico, acompañado de una pequeña pérdida de cobre.

El uso de mezclas de soluciones ácidas conteniendo diversos oxidantes también han sido propuestas como un eluyente adecuado (Manju y col., 1998; Saha y col., 2001,). Manju y col. (1998) emplearon soluciones ácidas de HNO<sub>3</sub> en combinación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para desorber arsénico de carbón activado recubierto con cobre y observaron que la desorción de arsénico del adsorbente era exitosa.

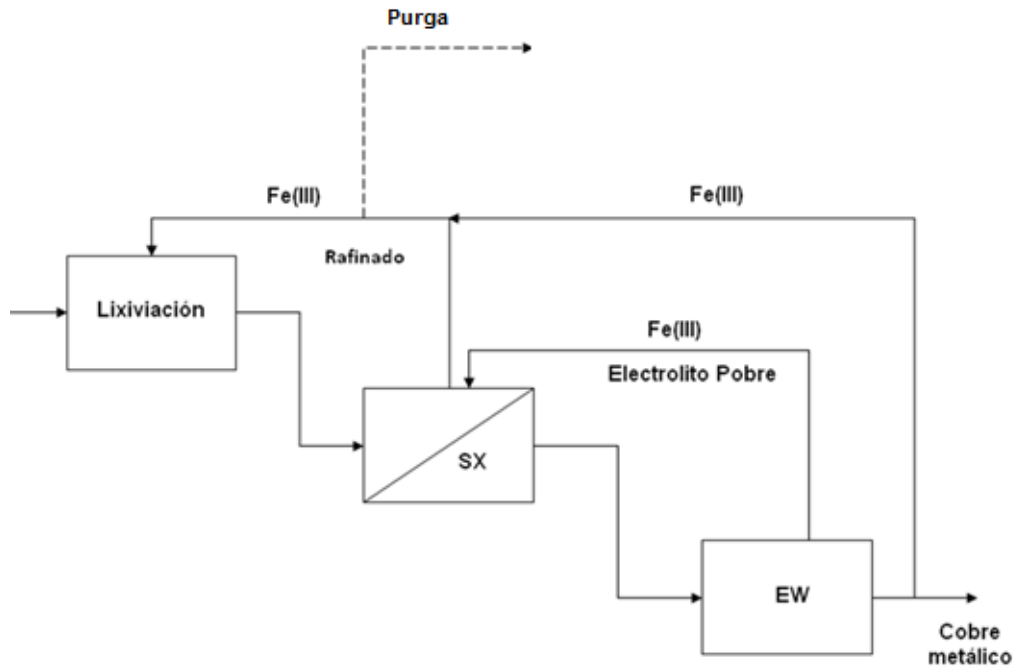


Resultados similares han sido reportados por Zhang y col. (2007) quienes utilizaron una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sin embargo, Manju y col. (1998) reportan que después de realizar 3 ciclos de adsorción y desorción, se observa que hay una alta eficiencia de desorción utilizando la solución oxidante, pero en contraparte se tiene una pérdida significativa de la capacidad de adsorción del carbón. El uso de bases como el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), también ha sido reportado en la literatura como un efectivo agente regenerante en adsorbentes gastados con arsénico, ya que se han logrado obtener porcentajes de recuperación de arsénico de entre 85-98% durante diferentes ciclos de adsorción y desorción (Xu y col., 2002; Thirunavukkarasu y col., 2003; Kamala y col., 2005).

Según otros estudios (Di Natale y col. 2008) el uso de soluciones de ácido nítrico provoca una disminución en el área de superficie específica del sorbente con lo cual se incrementa la concentración de los grupos funcionales oxidados, lo cual provoca un aumento de la capacidad de adsorción de metales como el  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ , pero una reducción en la adsorción de  $\text{As(V)}$  y  $\text{Hg(II)}$ . Con la finalidad de evitar esto, Saha y col. (2001) proponen el uso de soluciones salinas, tales como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , con las cuales se logra una eficiencia de desorción apreciable, y no hay modificaciones apreciables en la superficie del carbón.

### **1.9 Uso de refinado para la generación de óxidos de hierro**

La extracción de cobre de minerales de baja ley se realiza mediante el proceso denominado LIX-SX-EW, que consiste en la lixiviación del mineral (LIX) con medio ácido y usando iones férricos como agente oxidante, una posterior purificación usando la técnica de extracción por solventes (SX) en donde la solución pura de cobre pasa una etapa de recuperación denominada electrowinning (EW) y la solución remanente (refinado) es recirculada al proceso de lixiviación (Figura 6). Debido a que los minerales de cobre suelen contener hierro ya sea como calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) o bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), e incluso por asociaciones con pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y/o pirrotita ( $\text{FeS}$ ) esto genera que la cantidad de hierro en el circuito de la Figura 5 se incremente, lo cual representa una problemática que generalmente es resuelta con una purga de la solución de refinado. Esta purga, sin embargo, requiere un tratamiento antes de ser desechada, debido al contenido de impurezas presentes en ella



**Figura 6.** Esquema hidrometalúrgico de obtención de cobre a partir de minerales de baja ley

De ahí la necesidad de tener un proceso para disposición de esta solución. Típicamente se ha propuesto su disposición mediante su precipitación como óxidos de hierro (Kiyama 1974, Regazzoni 1981; Chen y Cabri, 1986; Oros 2008). Sin embargo, es un hecho que desde un punto de vista económico y ambiental el posible uso de los óxidos que se pueden formar sería una opción más deseable que la de su confinamiento.

En una revisión realizada por Jorgensen (1999) se encontró que los refinados producidos en diferentes operaciones alrededor del mundo presentan contenidos de hierro que van desde 1 y hasta 30 g/L (Tabla 6). Lo cual es función de la naturaleza del mineral de cobre que está siendo lixiviado y que en los últimos años ha sido predominantemente en forma de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), por lo que se prevé que la problemática de purga de hierro seguirá siendo un aspecto que requiere atención para las mejoras en su manejo.



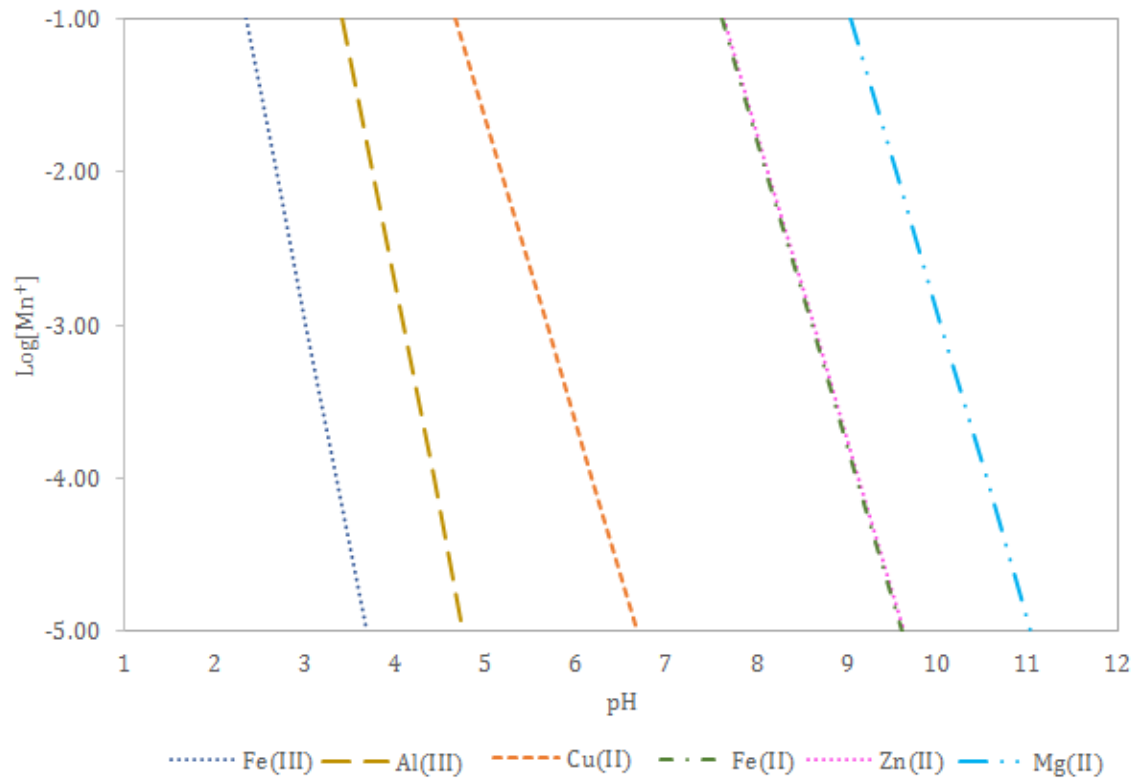
**Tabla 6.** Características de refinado de diversas plantas (Jorgensen,1999)

|                              | Compañía Minera Cerro Colorado Ltda., Cerro Colorado, Chile | Girilambone Copper Co., Girilabone, NSW, Australia | BHP copper, Miami, Arizona | * Mexicana de Cananea S.A. de C.V., Cananea Sonora , México | Mexicana de cobre S.A. de C.V., Nacozari, Sonora , México |
|------------------------------|---|--|----------------------------|---|---|
| <b>Cu</b>                    | 0.34  | 0.1 a 0.5  | 0.06                       | 0.2   | 0.3   |
| <b>Ácido sulfúrico (g/L)</b> | 9.7   | 4 a 7  | 5                          | 15  | 7   |
| <b>pH</b>                    | 1.27  | 1.5  | 1.6                        | 1.2   | 1.7   |
| <b>Fe total (g/L)</b>        | 5.4   | 11   | 1.8                        | 30  | 1   |
| <b>Fe<sup>2+</sup>(g/L)</b>  | 4.11  | 9  | 0.9                        | 2   | 0.15  |
| <b>Fe<sup>3+</sup>(g/L)</b>  | 1.29  | 2  | 0.9                        | 28  | 0.85  |

\*Actualmente Buenavista del Cobre

Debido a la naturaleza del proceso de lixiviación, el efluente refinado típicamente puede contener Fe(II) y Fe(III) principalmente, así como otros iones en menor concentración como Al, Cu, Mg, y niveles traza de elementos como As, Ni y Ca. Todos los elementos metálicos con excepción del Mg y Ca, serían susceptibles de precipitar en una zona de pH en el intervalo de 3 a 8, pero esto puede ser controlado gracias al orden de precipitación de estas especies  $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{+2} > Mg^{2+}$  (Figura 7). Asimismo, se reporta que su adsorción en carbón activado esta favorecida en un intervalo de pH de 4 a 6 (Lorenzen y col., 1994; Li y col., 2014), lo cual podría ser un inconveniente para la formación del óxido de hierro. Sin embargo, la concentración de estas especies suele ser muy baja en comparación a la del hierro, aunque de cualquier manera será un aspecto a considerar en este estudio.





**Figura 7.** Solubilidad de óxidos e hidróxidos metálicos



## **HIPÓTESIS**

El carbón activado modificado con óxidos de hierro puede reducir la concentración de arsénico a valores por debajo de 10  $\mu\text{g/L}$  y además permitir el aprovechamiento de soluciones férricas de purga (rafinado) generadas en operaciones hidrometalúrgicas. Lo anterior al margen de que el óxido de hierro sea generado por la impregnación directa de Fe(III) en el carbón activado.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el desempeño en adsorción de arsénico de un compuesto adsorbente tipo carbón activado-óxido de hierro, generado a partir de la precipitación de Fe(III) de soluciones de refinado,

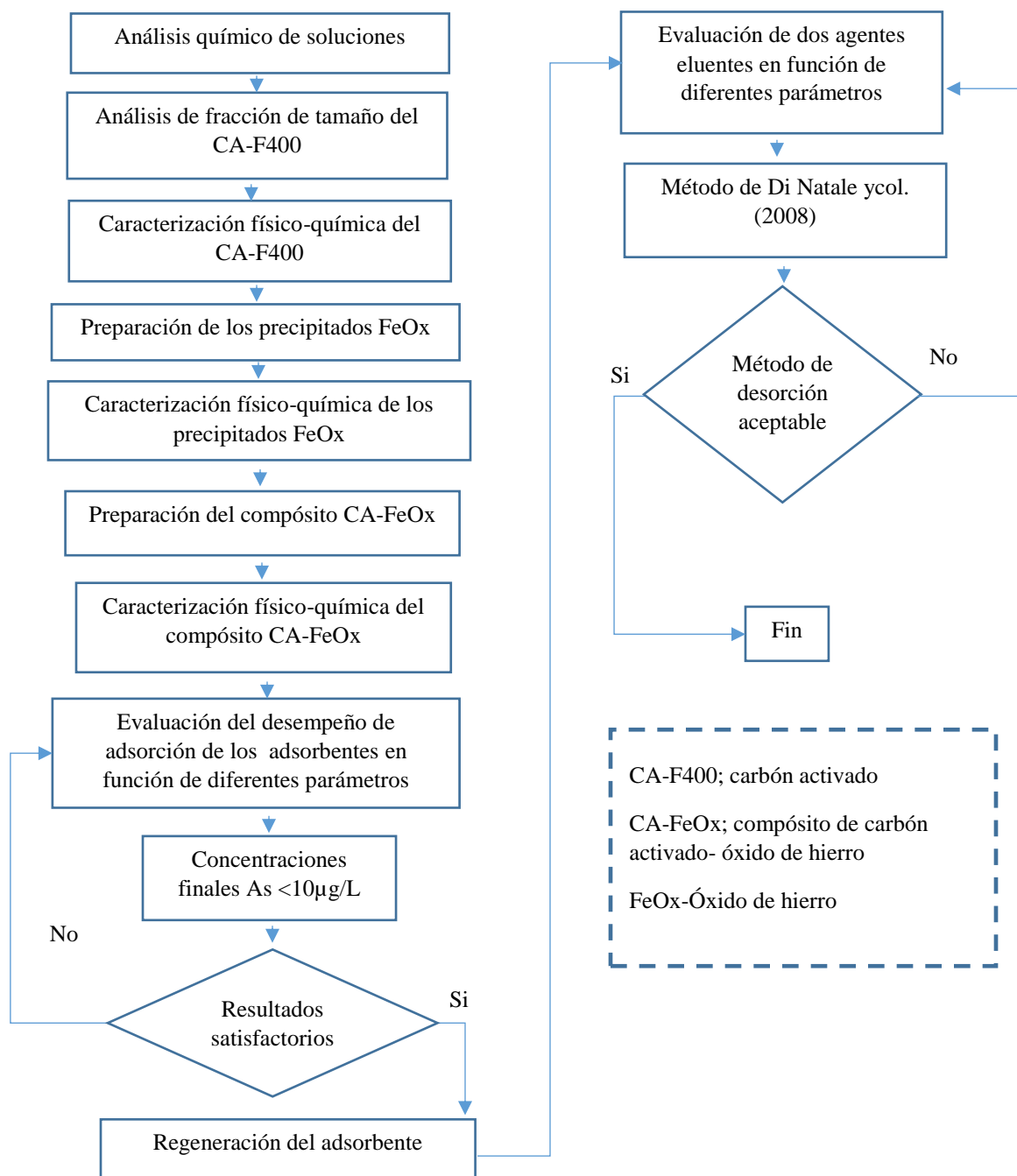
## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- En el caso de los compósitos obtenidos con Fe(III), evaluar el efecto de otros iones como sulfatos, cobre, aluminio y magnesio.
- Realizar una caracterización física y química del adsorbente modificado.
- Establecer diferencias en el desempeño de adsorción de arsénico de compósitos de carbón activado-óxido de hierro, cuando el óxido de hierro es obtenido a partir de Fe(II) o Fe(III).
- Evaluar el efecto de diferentes parámetros (pH, temperatura, concentración inicial de arsénico, relación en masa del óxido de hierro/carbón activado) en el desempeño de adsorción de arsénico
- Evaluar el proceso de desorción de arsénico como medio de regeneración del adsorbente



## 2. METODOLOGIA DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES, ASÍ COMO SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

En la Figura 8 se presenta un esquema de la metodología propuesta para este trabajo.



**Figura 8.** Esquema metodológico empleado en este trabajo



## 2.1 Reactivos

Los reactivos empleados para la preparación de las soluciones sintéticas usadas en el proceso de precipitación y preparación de los compósitos son grado reactivo. A continuación, se muestra un listado de los reactivos empleados en el presente trabajo.

*Tabla 7. Reactivos empleados en la experimentación*

| Formula química   | Nombre                | Grado     | Pureza           | Marca          |
|---|-----------------------|-----------|------------------|----------------|
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  | Sulfato férrico       | Analítico | 20% Fe(III)      | Fermont        |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   | Cloruro férrico       | Analítico | 100%             | JT Baker       |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | Cloruro ferroso       | Analítico | 98%              | Jalmek         |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   | Sulfato ferroso       | Analítico | 99.88%           | CTR scientific |
| $\text{NaClO}$  | Hipoclorito de sodio  | Analítico | 12%              | CTR scientific |
| $\text{NaOH}$   | Hidróxido de sodio    | Analítico | 98.05%           | JT Baker       |
| $\text{HCl}$  | Ácido clorhídrico     | Analítico | 37%              | Fermont        |
| $\text{HNO}_3$  | Ácido nítrico         | Analítico | 70%              | Fermont        |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$   | Ácido sulfúrico       | Analítico | 98%              | Fermont        |
| $\text{H}_2\text{O}_2$  | Peróxido de Hidrogeno | Analítico | 30.3% purificado | Fermont        |
| C   | Carbón activado F-400 | Reactivo  | -                | Calgon         |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   | Sulfato de magnesio   | Analítico | 100.3%           | Fermont        |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$   | Sulfato de aluminio   | Analítico | 100%             | Fermont        |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   | Sulfato de zinc       | Analítico | 102.9%           | JT Baker       |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   | Sulfato de cobre      | Analítico | 100%             | JT Baker       |
| $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  | Arsenato de sodio     | Analítico | -                | JT Baker       |
| $\text{NaCl}$   | Cloruro de sodio      | Analítico | 99.9%            | Fermont        |
| $\text{NaAsO}_2$  | Arsenito de sodio     | Analítico | 99 %             | Spectrum       |
| $(\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{N})_x$ | Dowex 1x8 Cloruros    | Analítico | -                | Sigma Aldrich  |



## 2.2 Soluciones

Las soluciones empleadas en la preparación del compuesto carbón activado-óxido de hierro (CA-FeOx), así como las soluciones para pruebas de adsorción y desorción, fueron obtenidas por disolución de reactivos de grado analítico con agua desionizada (18 a 17  $\mu\Omega$ ). En todas las soluciones, se realizaron mediciones de pH y potencial de óxido-reducción (ORP). El pH y ORP fueron registrados mediante un potenciómetro Termo Orión 420, para determinar el pH se empleó un electrodo de vidrio con referencia de Ag/AgCl (con un potencial de 0.197 V referido al electrodo estándar de hidrógeno, SHE) y para el ORP se utilizó un electrodo de platino con referencia de Ag/AgCl.

### 2.2.1 Análisis químico de las soluciones

Para el análisis elemental de soluciones se empleó un equipo de espectrofotometría de absorción atómica por flama (EAAF) Marca Varian Modelo 220 para concentraciones en niveles de ppm. Para concentraciones a nivel traza de As (<3 ppm) se utilizó un espectrofotómetro de adsorción atómica por horno de grafito (EAAHG) marca Perkin Elmer Modelo PinAAcle 900 T. Para determinar diferencias entre Fe(II) y Fe(III), se utilizó la técnica de titulación de Fe(II) mediante dicromato de potasio (Apéndice A).

En las técnicas espectrofotométricas los elementos presentes en una muestra se convierten en iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso llamado atomización. El principio del método se basa en que la longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica de cada elemento. Este método involucra dos procesos elementales los cuales son: la atomización de la muestra y la absorción de la radiación proveniente de una fuente por los átomos libres. El tratamiento de la muestra hasta la atomización comprende diferentes etapas correspondientes a un programa de temperatura.



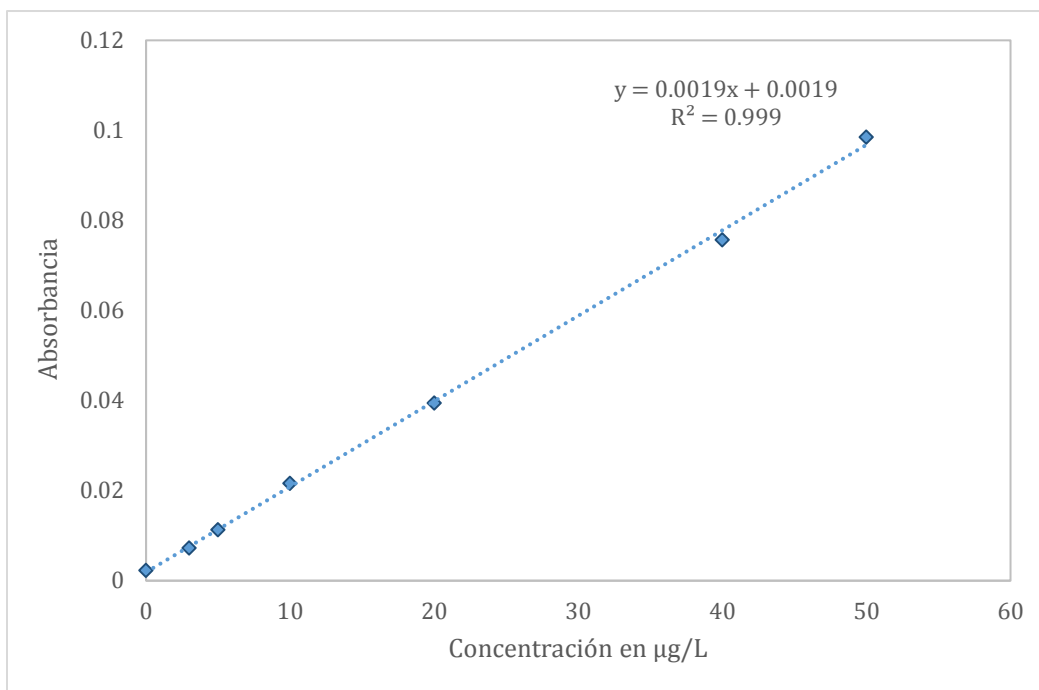
Secado: una vez que la muestra se inyecta al tubo de grafito, se calienta a una temperatura inferior al punto de ebullición del solvente. En esta etapa se evapora el solvente y los componentes volátiles de la matriz.

Calcinado: el objetivo de este paso es remover la mayor cantidad de materia orgánica de la muestra sin pérdida del analito.

Atomizado: en esta etapa el horno es calentado rápidamente a altas temperaturas para vaporizar los residuos de las etapas de calcinado. Durante este proceso, se generan átomos libres en el camino óptico y se determina la absorbancia del analito.

Las interferencias en la atomización por llama son diferentes a las encontradas en el análisis por horno de grafito, estas pueden ser controladas básicamente cambiando las condiciones analíticas, y mediante la adición de modificadores de matriz, lo que minimiza la etapa de preparación de la muestra y la introducción de errores. Por esta razón, en el análisis de la muestras de arsénico por medio de EAAHG, se utilizó un modificador de matriz de Níquel-Paladio en una relación 1:1, esta solución fue preparada a partir de estándares que contenían una concentración de 1000 mg/L de cada elemento.

Para la determinación del límite de detección del equipo de EAAHG, se emplearon los criterios establecidos por Miller y Miller (2002), los cuales consisten en el análisis de absorbancia de 10 blancos y de 7 curvas de calibración, con base a esto se determinó que el límite de detección del equipo para arsénico fue de  $4\mu\text{g/L}$ .



**Figura 9.** Curva de calibración para la determinación de As(V) en EAAHG

### 2.3 Pruebas con solución de refinado

La solución de refinado a evaluar presenta una composición como la mostrada en la Tabla 8. Sin embargo, los requerimientos para preparación de los óxidos de hierro implican realizar una dilución 1:7, con base en esto se consideró evaluar el efecto de los iones que se encuentran en concentraciones mayores a 100 mg/L después de la dilución. Para realizar dicha evaluación se consideró el uso de soluciones sintéticas, con el fin de poder establecer efectos de cada ion en forma individual y combinada. Para establecer el efecto de los aniones se consideró además realizar pruebas empleando soluciones de Fe(II) y Fe(III) en forma de cloruros.

**Tabla 8.** Composición química del refinado

| pH  | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | Fe   | Al    | Cu  | K     | Zn  | Mg  | As  |
|-----|-------------------------------|------|-------|-----|-------|-----|-----|-----|
|     |                               | g/L  |       |     | mg/L  |     |     |     |
| 1.1 | 185.4                         | 46.9 | 14.19 | 830 | 16.26 | 680 | 410 | 241 |



#### 2.4 Determinación de la concentración de especies de As (V) y As (III) de una muestra problema

Aunque el objetivo del estudio está dirigido a soluciones de tipo industrial, dada la relevancia que tiene su aplicación a tratamiento de agua, se tuvo oportunidad de evaluar una muestra problema que se tomó de una presa ubicada en el municipio de Guanajuato. Las características químicas del agua, se determinaron empleando un medidor multiparamétrico marca Hanna modelo HI 9828 (Figura 10).



*Figura 10. Medidor multiparámetros marca Hanna y sitio de toma de muestra problema.*

El proceso de especiación de As en el cual se determinaron las concentraciones de As (V) y As (III) presentes en una muestra de agua problema, se realizó mediante cromatografía de intercambio aniónico utilizando una resina marca Dowex 1x8 forma  $\text{Cl}^-$  con tamaño de malla 100-200. Esta técnica se basa en el intercambio iónico de los grupos acetato, que están presentes en la resina, por los grupos arseniato ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ), intercambio que es efectivo a un intervalo aproximado de pH de 4 a 8, donde solamente la especie As (V) se encuentra en forma iónica, mientras que el arsénico (III) se mantiene neutro como ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) y pasa a través de la resina sin sufrir retención alguna.





La resina comercial Dowex 1x8 en forma Cl<sup>-</sup> fue empacada, de forma vertical y en exceso de agua desionizada, en una columna cromatográfica de polipropileno de 10 cm de altura por 1.0 cm de diámetro interno, la resina empacada tenía una altura de 4 cm, posteriormente, la resina fue intercambiada a forma acetatos utilizando el método reportado por Ficklin (1983), para lo cual se adicionaron a la columna cromatográfica 12 mL de una solución de NaOH 1M, posteriormente, la columna fue lavada con 10 mL de agua desionizada, se agregaron 20.5 mL de una solución de CH<sub>3</sub>COOH 1 M y la columna fue lavada nuevamente con 60 mL de agua desionizada.

Después de que la resina fue intercambiada a grupos acetato, un volumen de 7.5 mL de muestra, previamente filtrada a un tamaño de poro de 0.45 μm y ajustado a un pH de 5, se adicionó a la columna cromatográfica seguido de 62 mL de una solución eluente de HCl 0.13 M, se recuperaron 4 fracciones de eluente de 7.5 mL cada una en frascos de polipropileno, el As recolectado en las dos primeras fracciones correspondía al As (III) presente en la muestra, mientras que el As recolectado en las dos últimas fracciones correspondía a As (V) que es eluido de la resina por la solución de HCl (Ficklin, 1983). Las fracciones recolectadas fueron acidificadas al 1% con HCl y aforadas a 15 mL para su medición por espectrometría de absorción atómica (EAA) utilizando un espectrómetro marca Varian Spectra Mod. AA 220, del mismo modo se utilizó EAAHG para concentraciones bajas (> 3mg/L). Asimismo, un volumen de 5 mL de la muestra de los sistemas batch previamente filtrada, se analizó por EAA para determinar la concentración de As total presente en la muestra. Las pruebas de especiación de As para cada una de las muestras se realizaron por triplicado y al final de cada prueba la columna era guardada en exceso de agua a 4° C en bolsa de plástico hasta su reutilización.

Para evaluar la eficiencia de la resina Dowex 1x8 en la separación de las especies As (III) y As (V), antes de realizar las pruebas con sistemas batch, se llevaron a cabo pruebas de especiación con soluciones de concentración conocida de 100 μg/L de As (V) adicionado en forma de sal como arseniato de sodio (Na<sub>2</sub>HASO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O), una solución 100 μg/L de As (III) adicionado en forma de sal como arsenito de sodio (NaAsO<sub>2</sub>) y una solución mezcla de As (V) y As (III) con una concentración final 250 μM de As.



## 2.5 Generación de precipitados empleando soluciones de Fe(III)

Estas pruebas se realizaron con la finalidad de determinar que fases de óxidos de hierro ( $\text{FeO}_x$ ) se forman durante el proceso de precipitación empleando soluciones sintéticas y la solución de refinado.

En cada experimento se empleó un reactor de tanque agitado de acero inoxidable y un sistema de agitación Paake que incluía una propela tipo hélice de tres palas también de acero inoxidable (Figura 11). La temperatura fue controlada mediante un baño térmico con recirculación marca Thermo modelo Haakke DC 10. Se realizaron dos tipos de pruebas:

(1) Con soluciones 0.1 M de Fe(III) obtenidas mediante disolución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  en agua desionizada y por dilución de refinado, estas pruebas se desarrollaron de acuerdo a la metodología propuesta por Ayala (2014) para precipitación a temperaturas de 25 y 70 °C a un pH de 2.5;

(2) Con soluciones 0.1 M de Fe(III) obtenidas mediante disolución de  $\text{FeCl}_3$  en agua desionizada y por dilución de refinado, en donde el proceso de precipitación se realizó siguiendo la metodología propuesta por Gu (2005) manteniendo una temperatura de 25°C y un pH de 4.5. Los precipitados obtenidos fueron lavados y secados a 50 °C por 24 h. En todos los casos se empleó NaOH como agente neutralizante y el pH inicial de las soluciones férricas fue de 1.1.



*Figura 11. Sistema para la generación de precipitados de Fe(III)*



---

## 2.6 Proceso de impregnación de óxidos de hierro en carbón activado F-400 empleando soluciones sintéticas

Con el objetivo de evaluar la diferencia de impregnación de óxidos de hierro en carbón activado, usando soluciones de Fe(II) y Fe(III), se evaluaron para el primer caso soluciones de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{FeCl}_2$ , y en el segundo caso soluciones de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$ . En la Tabla 10, se muestran las concentraciones de las soluciones sintéticas empleadas.

Los compósitos se prepararon agregando 10 g de carbón activado marca calgon F-400 (rango de diámetro de la partícula de 0.41 - 0.297 mm) a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, A cada matraz se agregó 150 mL de solución 0.1 M de hierro y cada prueba tuvo una duración de 24 h. La generación de óxidos de hierro se realizó a un pH de 2.5 y 4.5 con tiempos de reacción de 24 h. Para las pruebas realizadas con las sales de Fe (II), se realizó previamente una oxidación, en donde se mantuvo una relación de 10 g de la sal de hierro y 20 mL de  $\text{NaClO}$ , durante 6 h. Los diferentes compósitos fueron lavados con 200 mL de agua desionizada y secados en una estufa por 4 h a una temperatura de 80°C.

Para determinar la cantidad de óxido de hierro impregnado en el carbón activado se colocó 0.1 g de cada compósito en un matraz Erlenmeyer, al cual se añadieron 30 mL de una mezcla 1:1 de  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ , y se colocó durante 2 h en un agitador orbital a 25°C. Después de este tiempo, se colocó durante 20 minutos en un baño térmico a 90°C, posteriormente el líquido fue filtrado y analizado mediante EAA.

Siguiendo un procedimiento similar, se prepararon compósitos usando soluciones sintéticas de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  para evaluar el efecto individual y combinado de la presencia de iones de Cu, Al, Zn, K y Mg (Tabla 9). Lo anterior, con el objetivo de comparar resultados con compósitos obtenidos con solución de refinado según lo descrito en las secciones 2.2 y 2.4. Todas las pruebas se realizaron por duplicado, y se reportan valores promedio, así como la varianza de estos datos mediante medias de Tukey.



**Tabla 9.** Concentraciones (mol/L) de las soluciones que se emplearon en la preparación de los diferentes compositos CA-FeOx

| Compósito    | Solución  | NaClO | Cu                 | Al   | Zn                 | K     | Mg                 |
|--------------|---|-------|--------------------|------|--------------------|-------|--------------------|
| CA-FeOx-CII  | FeCl <sub>2</sub>                               | 0.1   | 0.05               |      |                    |       |                    |
| CA-FeOx-SII  | FeSO <sub>4</sub>                               | 0.1   | 0.05               |      |                    |       |                    |
| CA-FeOx-CIII | FeCl <sub>3</sub>                               | 0.1   |                    |      |                    |       |                    |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   |                    |      |                    |       |                    |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   | 1x10 <sup>-3</sup> |      |                    |       |                    |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   |                    | 0.05 |                    |       |                    |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   |                    |      | 1x10 <sup>-3</sup> |       |                    |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   |                    |      |                    | 0.018 |                    |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   |                    |      |                    |       | 3x10 <sup>-3</sup> |
| CA-FeOx-SIII | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0.1   | 1x10 <sup>-3</sup> | 0.05 | 1x10 <sup>-3</sup> | 0.018 | 3x10 <sup>-3</sup> |

### 2.7 Proceso de impregnación de hierro sobre carbón activado F-400 empleando una solución de refinado.

Estas pruebas se realizaron con la finalidad de determinar la capacidad de carga del carbón activado (CA-F400), utilizando una solución de refinado con una concentración de Fe(III) de 0.1 M. La solución de refinado fue previamente tratada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para asegurar que todo el hierro estuviera presente como Fe(III).

Se agregaron 150 mL de solución diluida de refinado a un matraz Erlenmeyer con 10 g de CA-F400, que se mantuvo en agitación constante en un orbital a 150 rpm, 25°C y el pH fue ajustado a 2.5. El compuesto CA-FeOx-R fue lavado con 200 mL de agua desionizada y secado a 80°C por 4 h. Dado que un aspecto importante es que la preparación del adsorbente sea simple y económica, se evaluó además el efecto del secado a temperatura ambiente.



Para determinar la capacidad de carga del CA- F400, se realizó una elución empleando una mezcla 1:1 de HCl/H<sub>2</sub>O. Para cada prueba se colocó 0.1 g de cada compuesto en un matraz Erlenmeyer al cual le fueron agregados 30 mL del eluente, después se colocaron en un orbital durante 2 h a 150 rpm y 25°C, las muestras fueron colocadas en baño maría por 20 minutos a una temperatura de 90°C. La concentración de hierro y de los metales presentes en el refinado fue determinada mediante EAA. Todas las pruebas se realizaron por duplicado, y se reportan valores promedio, así como la varianza de estos datos mediante medias de Tukey.

## 2.8 Caracterización fisicoquímica de óxido de hierro, carbón activado y adsorbente modificado

En la Tabla 10 se describe en forma resumida las técnicas de caracterización que se emplearon para evaluar cada uno de los materiales adsorbentes (carbón activado/CA-F400, óxidos de hierro/FeOx y compósitos carbón activado-óxido de hierro/CA-FeOx).

*Tabla 10. Métodos de caracterización*

| Material                  | Microscopía electrónica de barrido | Determinación de PZC | Titulación de Boehm | Espectroscopia de infrarrojo |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|
| Carbón activado (CA-F400) | x                                  | x                    | x                   | x                            |
| Óxidos de hierro (FeOx)   | x                                  | x                    | -                   | x                            |
| Compósitos CA-FeOx        | x                                  | x                    | -                   | -                            |

### 2.8.1 Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de caracterizar la superficie del carbón activado, la composición y morfología de los precipitados de FeOx, así como la distribución de los óxidos de hierro impregnados en el carbón activado, se empleó equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un equipo marca JEOL modelo JSM-6610 LV. El procedimiento para el análisis consistió en un montaje de cada muestra en resina para generar probetas que posteriormente fueron pulidas y recubiertas con una capa de oro, para brindar características conductoras a la muestra.



La probeta era fijada en un portamuestras y posteriormente introducida en el compartimiento donde se bombardeó con un haz de electrones. Las señales emitidas por la muestra fueron recolectadas por los detectores. La superficie fue observada mediante el empleo de electrones retrodispersados, para revelar los detalles superficiales. Con el detector de electrones mediante un análisis de EDS acoplado al microscopio se realizó un análisis cuantitativo de las muestras.

### **2.8.2 Determinación de grupos funcionales en CA-F400 mediante el método de titulación de Boehm**

Los grupos funcionales del carbón activado fueron caracterizados mediante el proceso de titulación de Boehm (2002). Este método consiste en una caracterización cuantitativa y cualitativa de los grupos de oxígeno encontrados en la superficie del carbón activado. La titulación de Boehm se basa en el principio de que los grupos de oxígeno que se encuentran en el carbón tienen diferente acidez y pueden ser neutralizados por bases de diferentes fuerzas. El hidróxido de sodio es la base más fuerte, y se puede asumir que neutraliza todos los ácidos de Brønsted (incluye grupos funcionales fenólicos, lactónicos y carboxílicos), mientras que el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza ácidos carboxílicos y grupos lactónicos y por último el bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) únicamente neutraliza ácidos carboxílicos (Boehm, 2002). Este método ha sido ampliamente usado para la cuantificación de grupos funcionales en diversos estudios, sin embargo existe la dificultad de realizar una comparación de resultados, ya que este método consiste en una serie de pasos que varían entre cada autor. Para resolver esta limitante, Goertzen y col. (2010), propuso la estandarización de la titulación de Boehm, con la finalidad de minimizar la introducción de errores durante la determinación de los grupos funcionales, así entonces esta es la metodología que se ha empleado en este trabajo.



En un matraz Erlenmeyer se colocaron 1.5 g de carbón activado F-400 después se añadieron 50 mL de cada base con una concentración 0.05M (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH). Las muestras se colocaron en un orbital y fueron agitadas por 24 h, después se filtraron usando un papel filtro con un grado de retención de 11µm y se tomó una alícuota de 10 mL. Las alícuotas de las diferentes bases fueron acidificadas de la siguiente forma:

- 1) Las alícuotas con NaHCO<sub>3</sub> fueron acidificadas con 20 mL de 0.05 M de HCl
- 2) Las alícuotas con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fueron acidificadas con 30 mL de HCl 0.05M
- 3) Las alícuotas de la base NaOH se acidificaron con 20 mL de HCl 0.05 M

Las muestras acidificadas se titulan nuevamente con NaOH 0.05M.

El punto final de la titulación fue determinado mediante la primera derivada del pH y el volumen de NaOH gastado, mientras que el número de moles de los grupos funcionales en el carbón activado, se obtuvieron a partir de la siguiente ecuación.

$$n_{GFS} = \frac{n_{HCl}}{n_B} [B]V_B - ([HCl]V_{HCl,acidificación} - [NaOH]V_{NaOH,titulación}) \frac{V_B}{V_{alícuota}}$$

Donde  $\frac{n_{HCl}}{n_B}$  es la relación molar entre el HCl y la base;  $[B]$  es la concentración de la mezcla de bases;  $V_B$  es el volumen de la mezcla de bases;  $V_{alícuota}$  es el volumen de la reacción de la alícuota tomada de  $V_B$ ;  $[HCl]$  es la concentración de ácido usado en la acidificación;  $V_{HCl,acidificación}$  es el volumen de ácido usado en la acidificación;  $[NaOH]$  es la concentración de NaOH usado en la titulación y  $V_{NaOH,titulación}$  es el volumen de NaOH usado en la titulación.



La cantidad de los posibles grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado, fueron calculados con la diferencia del número de moles de cada grupo funcional (nCSF) determinados para cada base reactiva.

Para estas pruebas se utilizó un titulador potenciométrico marca Metrohm, el pH fue registrado con un pH metro marca Thermo Scientific modelo Orion Star A211 con un electrodo de vidrio con referencia de Ag/AgCl (0.197 V con referencia al electrodo estándar de hidrógeno, SHE) (Figura 12). Todas las medidas se realizaron en duplicado.



*Figura 12. Sistema de titulación para la determinación de grupos funcionales de CA-F400*

### **2.8.3 Caracterización de los precipitados de hierro por análisis de espectroscopia de Infrarrojo**

La espectroscopia de infrarrojo permite medir las interacciones entre una muestra y la radiación electromagnética (fotones) en un rango de longitud de onda de 1-500  $\mu\text{m}$  (número de onda 10,000-20  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas interacciones generan la excitación de las moléculas en forma de vibraciones o rotaciones las cuales son asociadas con estrechas deformaciones entre los átomos y deformaciones por flexión (Farmer, 1974; Griffiths y Haseh, 1986).





Para la caracterización de las muestras se utilizó un espectrómetro IR marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX empleando un rango de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de transmitancia difusa, para lo cual se preparó una mezcla que contenía 0.3 g de la muestra más 1 g de sal de KBr, la cual fue molida hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla así obtenida fue montada en un pin cilíndrico de acero al carbón (Figura 13). Se realizaron mediciones por duplicado para cada muestra. El espectro que se obtiene es una curva en donde se representa el porcentaje de radiación absorbida contra la frecuencia de la radiación incidente en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).



*Figura 13. (Izquierda) sólido montado en un pin cilíndrico de acero al carbón, (derecha) Espectroscopio de IR marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX.*

#### 2.8.4 Determinación del punto de carga cero

Para la determinación del PZC se tomaron 50 mL de agua desionizada en matraces Erlenmeyer, el pH del agua fue ajustado de 2.5 a 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1M e NaOH 0.1M. A cada solución se añadió 0.5 gramos de muestra del material adsorbente y transcurridas 48 h bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor de pH final. El PZC fue determinado mediante un gráfico del pH con respecto al déficit o presencia de protones.



## 2.9 Cinéticas de adsorción

Se evaluó la cinética de adsorción de As(V) con el objetivo de establecer el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción de este ion en los diferentes adsorbentes evaluados (CA-F400, FeOx y CA-FeOx).

Las cinéticas fueron evaluadas a temperatura constante de 25°C. Para estos experimentos se emplearon frascos de vidrio de 100 mL, en los que se colocó una solución de As(V), preparada con Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O a una concentración de 2 mg/L y 30 mg/L y 0.1 g de adsorbente, el pH se mantuvo constante a un valor de 4.3, mediante una solución buffer preparada a partir de ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH) y acetato de sodio (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>). Las soluciones se agitaron a una velocidad de 150 rpm a diferentes tiempos en el intervalo de 0 a 240 minutos. Para cada tiempo, se filtró la solución empleando un papel filtro con un grado de retención de 2 µm y la concentración remanente en solución de As(V) fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. La cantidad de arsénico adsorbido, se determinó por diferencia entre la concentración remanente y la concentración inicial. Todas las medidas se realizaron por duplicado, y se reportan valores promedio, así como la varianza de estos datos mediante medias de Tukey.

## 2.10 Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción del carbón activado (CA-F400), óxidos de hierro (FeOx) y compósitos de carbón activado-óxido de hierro (CA-FeOx) fueron determinados a través de isotermas de adsorción, mediante los modelos de Freundlich y Langmuir. Para estos experimentos se empleó una celda de 100 mL con control de temperatura (25°C). En estas pruebas se colocaron 90 mg del adsorbente en un vaso de vidrio que contenía 30 mL de la solución de As(V) a diferentes concentraciones (0.5 a 30 mg/L). La fuerza iónica fue controlada mediante el uso de una solución 0.1 M de NaNO<sub>3</sub>. El pH se mantuvo constante a un valor de 4.3, mediante el uso de una solución buffer preparada a partir de ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH) y acetato de sodio (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>). Con estos resultados se construyeron gráficos en los que se representó la concentración residual de un ion y la concentración retenida de este, en la fase sólida en un tiempo de 4 h.



La cantidad del ion adsorbido en el equilibrio fue determinada por medio de la Ec. 2:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde m es la masa del adsorbente (g), V es el volumen de la solución (L), C<sub>o</sub> es la concentración inicial del ion (mg/L), C<sub>e</sub> es la concentración del ion en el equilibrio (mg/L) y q<sub>e</sub> es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg de ion por g de adsorbente).

*Modelo de Freundlich*

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 3}$$

*Modelo de Langmuir*

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde las constantes b, q<sub>max</sub> y K<sub>F,n</sub> de las isothermas de Freundlich y Langmuir, fueron calculadas a partir de las formas lineales (Ec. 5 y Ec. 6) de las Ec. 3 y Ec. 4:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad \text{Ec. 5}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{Ec. 6}$$



## 2.11 Experimentos de desorción

Para la evaluación de la desorción de As(V), se realizaron diferentes tipos de pruebas en donde se evaluó el desempeño del agente eluente, la concentración del eluente y el efecto de la dosis de eluente, definida como la relación entre el volumen de la solución del eluente,  $V_d$  y la masa del adsorbente.

En estos experimentos se colocó una masa de adsorbente, cargado con una cierta cantidad de arsénico ( $\omega$ ) en un volumen determinado de solución de eluente. Para seleccionar la óptima solución de desorción se evaluaron dos tipos de eluentes en los cuales se midió la concentración de arsénico en solución ( $C_{des}$ ).

La cantidad de arsénico desorbido de los adsorbentes por el uso de las soluciones de desorción,  $\omega_d$ , fue determinado por el balance de masa representado por la Ec. 7:

$$\omega_d = \frac{V_e}{m} C_{des} \quad \text{Ec.7}$$

Después el adsorbente fue separado de la solución eluente y el arsénico remanente ( $C_r$ ) se eluyó con una solución 1:1 de HCl /H<sub>2</sub>O para determinar la concentración total de arsénico mediante la Ec. 8:

$$\omega_r = \frac{V_r}{m} C_r \quad \text{Ec.8}$$

A partir de estas medidas, la exactitud del procedimiento experimental fue verificada mediante la evaluación de arsénico en la ecuación de balance de masa, teniendo en cuenta la relación dada por la Ec. 9:

$$r = \frac{\omega_d + \omega_r}{\omega} \quad \text{Ec.9}$$



Cuando  $r$  se encontró entre un valor de 0.95 y 1.05, el experimento fue aceptado y la eficiencia de desorción se calculó de acuerdo con la Ec. 10:

$$\eta = \frac{\omega_d}{\omega} 100 \quad \text{Ec.10}$$

Ya que se encontraron las condiciones óptimas de desorción se determinó el efecto de la capacidad de carga de As(V) durante el proceso de regeneración, para este propósito se realizaron diferentes ciclos de Adsorción/Desorción en donde se determinó el arsénico adsorbido y eluido.



### 3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CARBÓN ACTIVADO F-400

#### 3.1 Características estructurales y análisis de fracción de CA-F400

Para la preparación del material adsorbente modificado, se empleó como soporte carbón activado granular marca calgon (CA-F400). Este es considerado como un material soporte adecuado para partículas de hierro, debido a sus características estructurales (Tabla 11), tales como su gran área de superficie específica y la distribución de poro. Además, presenta una gran resistencia a la abrasión durante su reutilización y transporte hidráulico (Al-Degs y col., 2010)

*Tabla 11. Características estructurales de CA-F400*

| Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g) | Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g) | Volumen de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g) | Área de superficie específica (m <sup>2</sup> /g) |
|--|--|---|---|
| 0.70                                       | 0.50                                       | 0.13                                      | 1100  |

Con la finalidad de trabajar con una fracción homogénea durante la preparación del adsorbente, se realizó un análisis de fracción de tamaño mediante un equipo RO-TAP marca TYLER modelo RX-29, en donde se hizo pasar el carbón activado a través de 11 tamices. En la Tabla 12, se muestra el porcentaje correspondiente a cada fracción de tamaño de partícula. Como se puede observar el mayor porcentaje (74.56%) del carbón activado se encuentra en un tamaño mayor a los 0.84 mm. En este trabajo se seleccionó la fracción de partículas con tamaños de entre 0.41mm a 0.29mm, para comparar los resultados obtenidos por Gu y col. (2005).

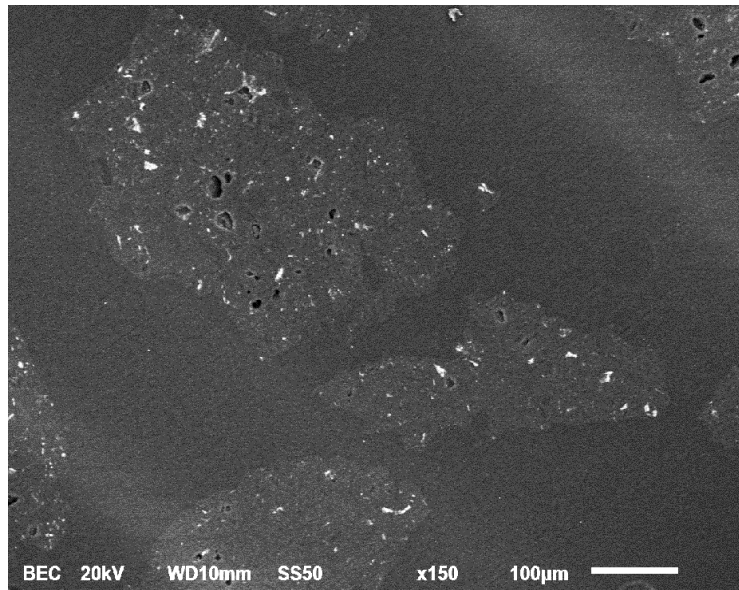


**Tabla 12.** Fracciones de tamaño de partícula del CA-F400

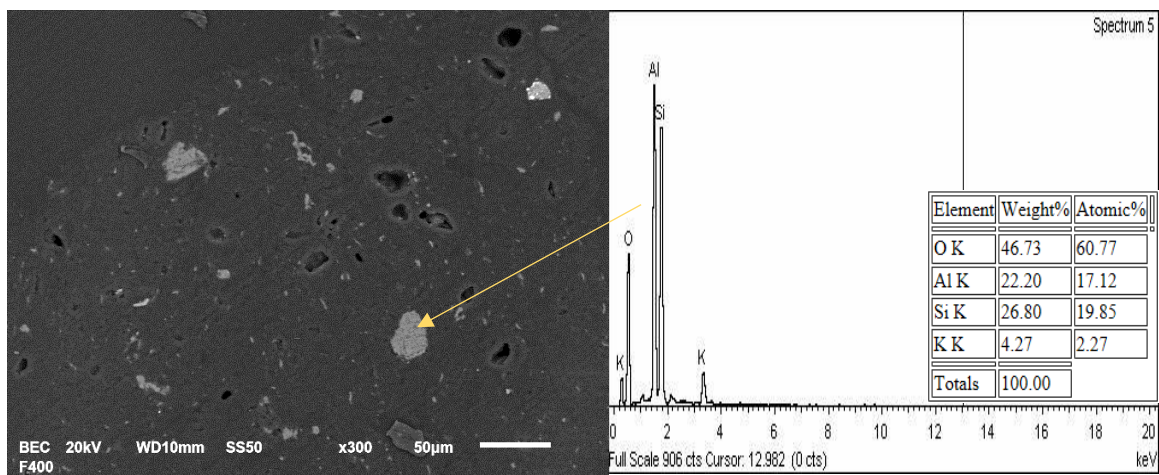
| Nº malla  | Tamaño de partícula (mm) | masa (g) | Porcentaje (%) |
|-----------|--------------------------|----------|----------------|
| +20       | >0.84                    | 18738.3  | 74.56          |
| -20 +30   | 0.84 - 0.59              | 4368.81  | 17.38          |
| -30 +40   | 0.59-0.41                | 1247.89  | 4.96           |
| -40 +50   | 0.41-0.29                | 674.62   | 2.68           |
| -50 +60   | 0.29-0.24                | 12.13    | 0.04           |
| -60 +80   | 0.24-0.17                | 13.86    | 0.05           |
| -80 +100  | 0.17-0.14                | 5.48     | 0.02           |
| -100 +140 | 0.14-0.10                | 6.16     | 0.02           |
| -140 +200 | 0.10-0.073               | 5.47     | 0.02           |
| -200 +400 | 0.073-0.038              | 20.69    | 0.08           |
| -400      | <0.038                   | 35.59    | 0.14           |

### 3.2 Caracterización del carbón activado (CA-F400) mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis mediante MEB permitió observar diferentes macroporos del CA- F400 (Figura 14). Asimismo, a través de un análisis puntual por EDS de la muestra de carbón activado, se observaron incrustaciones de silicatos en su estructura (Figura 15), lo anterior debido a su naturaleza bituminosa. Este aspecto es de relevancia, ya que los silicatos serían un sitio adicional de adsorción, con un comportamiento diferente al del carbón activado. El análisis EDS indica que se trata de aluminosilicatos, los cuales pueden participar en el proceso de adsorción de arsénico y en la impregnación de hierro debido a la carga positiva que presentan, mediante mecanismos de interacción electrostática y mecanismos de intercambio iónico para el caso de la impregnación de Fe(III) (Li y col., 2011).



**Figura 14.** Fotomicrografía de CA-F400



**Figura 15.** Fotomicrografía de CA-F400, la flecha indica el análisis puntual EDS realizado

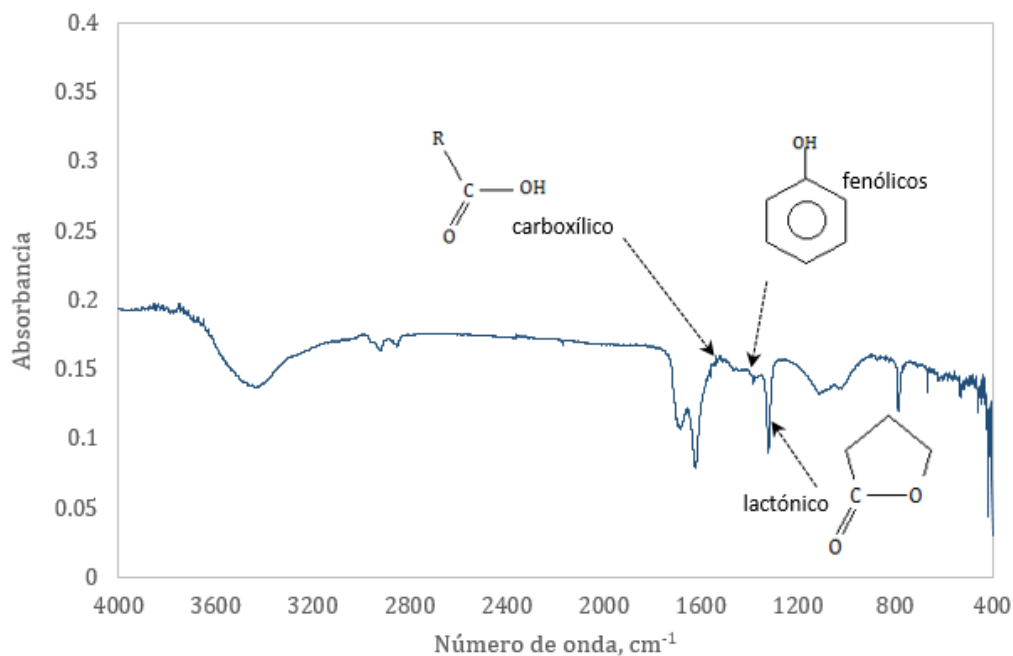




### 3.3 Análisis del CA-F400 mediante espectroscopia de infrarrojo

La carga superficial del CA-F400, está en función tanto de los grupos funcionales presentes como de las capas de grafeno que actúan como bases de Lewis. Los primeros generan carga negativa por la deprotonación de los grupos ácidos de oxígeno (carboxílico, fenólico, lactónico). Mientras que los segundos, forman complejos con el agua mediante una transferencia de electrones, asumiendo una carga positiva.

El análisis de IR se empleó con la finalidad de determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado. La presencia de diferentes grupos funcionales es determinante en el proceso de impregnación de Fe(III) y la retención de iones en solución. Para este análisis, se tomó una muestra que fue examinada mediante la técnica de transmitancia difusa. En la Figura 16, se muestra el espectro IR obtenido para el carbón F-400, el cual presenta una banda definida en una región de 1480 a 1280  $\text{cm}^{-1}$  característica de la vibración de los grupos, correspondiente a los grupos lactónicos y fenólicos. También se puede observar la banda característica de los grupos carboxílicos en una longitud de onda de 1665 a 1790  $\text{cm}^{-1}$ .

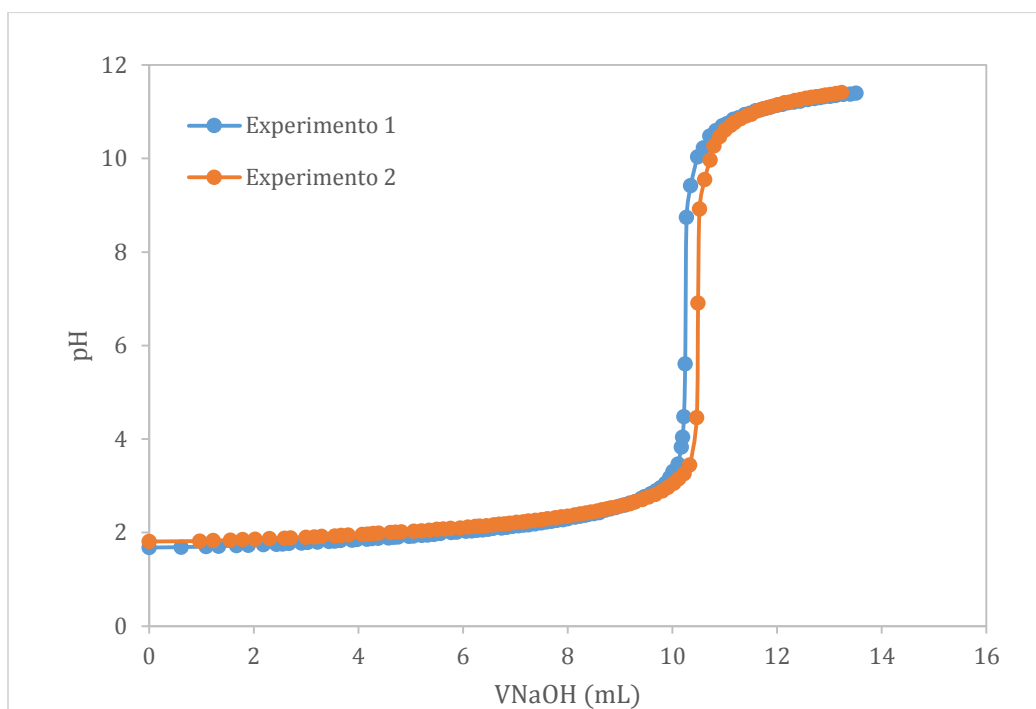


**Figura 16.** Espectro IR de una muestra de CA- F400

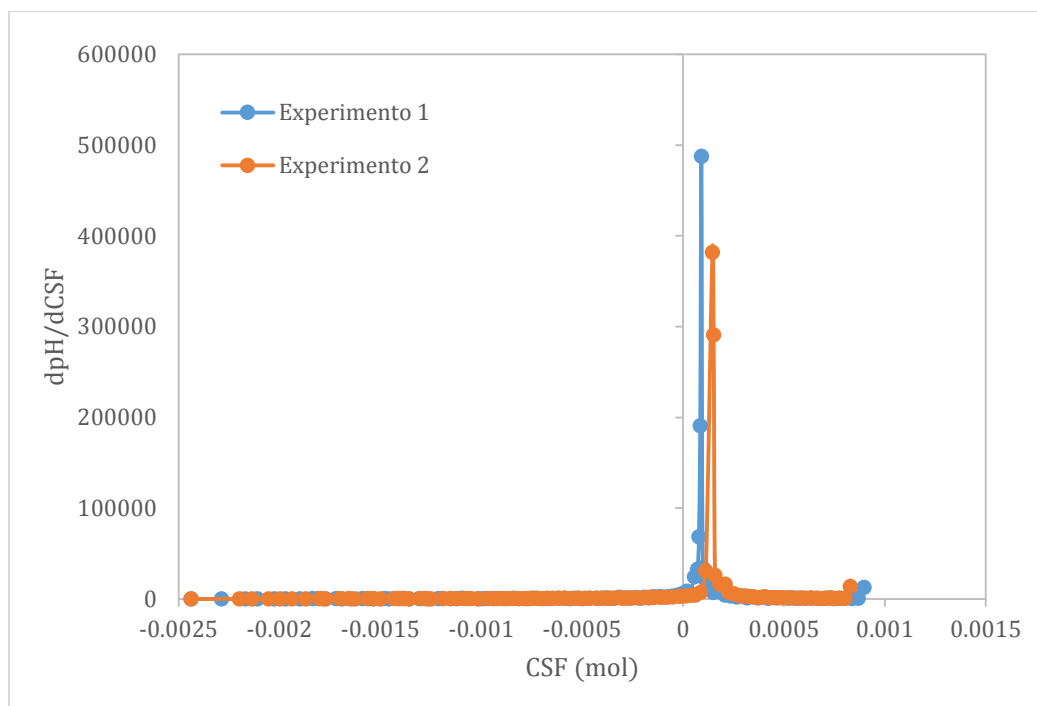


### 3.4 Determinación cuantitativa de los grupos funcionales del CA-F400 mediante el método de titulación de Boehm

La titulación de Boehm permitió determinar la cantidad de grupos funcionales de oxígeno presentes en la superficie del carbón activado, cuya participación es importante en la retención de cationes de acuerdo con la teoría ácido-base fuertes de Lewis (HSAB). El punto final de la titulación para la cuantificación de los grupos funcionales, se determinó mediante la construcción de curvas de titulación. En la Figura 17 se muestra el punto final de titulación empleado  $\text{NaHCO}_3$ , con el cual se neutralizan los grupos carboxílicos presentes en CA-F400. La cantidad de grupos funcionales, en este caso carboxílicos, se calculó a partir de la primera derivada del pH con respecto al número de moles de grupos funcionales (Figura 18).



**Figura 17.** Curvas de titulación para CA-F400 empleando  $\text{NaHCO}_3$



**Figura 18.** Curvas de la primera derivada del pH en función del número de grupos funcionales presentes en el carbón activado (CSF)

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados por otros autores. Así entonces, se determinó que la cantidad de grupos carboxílicos es de  $78.93 \mu\text{mol/g}$ , grupos fenólicos de  $71.52 \mu\text{mol/g}$  y en menor cantidad se encuentran los grupos lactónicos con una concentración de  $52.93 \mu\text{mol/g}$ . De acuerdo con estos resultados, se esperaría que el CA-F400 tuviera la capacidad de intercambiar iones positivos, y por ello resulta un sustrato adecuado para la impregnación de óxidos férricos (Fe-Ox). Esto con base a lo reportado por Pakula y col. (1998), en donde explica que existe una correlación entre el número de átomos de hierro adsorbidos y el número de grupos carboxílicos y/o lactónicos, presentes en la superficie del carbón activado. Por otra parte, se observa que existe una variación entre los datos reportados en otras investigaciones y los obtenidos en este trabajo, lo anterior se debe a la variación entre los pasos de la titulación.

*Tabla 13. Grupos funcionales presentes en la superficie de CA-F400*

| <b>Grupos funcionales</b> | <b>En este trabajo</b> | <b>Tsang</b> | <b>Strelko y col.,<br/>2002</b> | <b>Mazet y<br/>col.,1994</b> |
|---------------------------|------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------|
| <b>μmol/g</b>             |                        |              |                                 |                              |
| Fenólico                  | 71.52                  | 50           | 169                             | 3                            |
| Lactónico                 | 52.93                  | 120          | 31                              | 73                           |
| Carboxílico               | 78.93                  | 40           | 0                               | 47                           |



## 4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO

### 4.1 Generación de óxido de hierro empleando soluciones sintéticas de Fe(III)

Con el objetivo de conocer las posibles fases de hierro que se pueden formar durante la impregnación del CA-F400, se realizaron pruebas de precipitación con soluciones sintéticas de Fe(III) utilizando sales de sulfato y cloruro. En estos experimentos se evaluó el efecto de la temperatura y el pH.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 14), la precipitación de Fe(III) se favorece significativamente con el aumento de la temperatura a un pH de 2.5, logrando hasta un 98.7 % de precipitación. Por otra parte, el aumento de la temperatura para las pruebas realizadas con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a un pH de 4.5, no muestra un efecto considerable en la precipitación de hierro, ya que para ambas temperaturas la precipitación de hierro es de 99 %. Asimismo, las pruebas realizadas con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$ , muestran porcentajes de precipitación similares, cuando el valor de pH se mantiene en 4.5.

**Tabla 14.** Resultados de pruebas de precipitación de Fe(III) usando sales sintéticas

| Método       | Sal de Fe(III)               | pH <sub>i</sub> | pH <sub>f</sub> | Temperatura (°C) | Fe(III) <sub>i</sub> g/L | Fe(III) <sub>f</sub> g/L | % de precipitación |
|--------------|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| Ayala (2014) | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 1.1             | 2.5             | 25               | 5.69                     | 2.01                     | 64.9               |
|              | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 1.1             | 2.5             | 70               | 5.69                     | 0.0055                   | 98.7               |
| Gu (2005)    | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 1.1             | 4.5             | 25               | 5.58                     | 0.011                    | 99.77              |
|              | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 1.1             | 4.5             | 70               | 5.58                     | $5.5 \times 10^{-4}$     | 99.99              |
|              | $\text{FeCl}_3$              | 1.1             | 4.5             | 25               | 5.58                     | $5.5 \times 10^{-4}$     | 99.99              |



#### 4.2 Generación de óxidos de Fe(III) empleando refinado

Para estas pruebas, la solución de refinado fue diluida (1:7) a una concentración de 0.1 M de Fe (III), cuya composición original se muestra en la Tabla 8 de la sección 2.3. La composición resultante de la dilución se muestra en la Tabla 15.

*Tabla 15. Composición del refinado diluido en una relación 1:7*

| Fe  | Al    | Cu    | K       | Zn    | Mg    | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | As    |
|-----|-------|-------|---------|-------|-------|-------------------------------|-------|
| g/L |       |       |         |       |       |                               |       |
| 6.1 | 1.332 | 0.096 | 0.00511 | 0.086 | 0.042 | 26.49                         | 0.034 |

Las tablas 16 y 17 muestran los resultados de las pruebas de precipitación con soluciones de refinado, con y sin adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como se mencionó anteriormente, la adición del oxidante tiene como objetivo asegurar que todo el hierro se encuentre como Fe(III).

*Tabla 16. Pruebas de precipitación empleando refinado a un pH de 2.5 sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

| T    |                       | Fe    | Cu | Al    | K   | Zn    | Mg    |
|------|-----------------------|-------|----|-------|-----|-------|-------|
|      |                       | mg/L  |    |       |     |       |       |
| 25°C | concentración inicial | 6100  | 94 | 1333  | 8.8 | 83    | 45    |
|      | concentración final   | 329   | 94 | 960   | 8.8 | 69    | 10    |
|      | % precipitación       | 94.60 | 0  | 27.98 | 0   | 16.86 | 77.77 |
| 70°C | concentración inicial | 6100  | 94 | 1333  | 8.8 | 83    | 45    |
|      | concentración final   | 312   | 94 | 611   | 8.8 | 65    | 12.4  |
|      | % precipitación       | 94.88 | 0  | 54.16 | 0   | 21.68 | 72.44 |



**Tabla 17.** Pruebas de precipitación empleando refinado y un pH de 2.5 empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

| T    | mg/L                  |          |       |          |           |       |       |
|------|-----------------------|----------|-------|----------|-----------|-------|-------|
|      | Fe                    | Cu       | Al    | K        | Zn        | Mg    |       |
| 25°C | concentración inicial | 6097.72  | 95.31 | 1332.81  | 7.818     | 84.99 | 46.17 |
|      | concentración final   | 311.02   | 95.31 | 713.89   | 7.818     | 66.68 | 34.02 |
|      | % precipitación       | 94.90    | 0.00  | 46.44    | 8         | 21.54 | 27    |
| 70°C | concentración inicial | 6097.728 | 95.31 | 1332.812 | 7.81      | 84.99 | 46.17 |
|      | concentración final   | 89.344   | 95.31 | 499.13   | 77.03.818 | 71.91 | 16.52 |
|      | % precipitación       | 99       | 0     | 62       | 21.57     | 17    | 64.21 |

La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece tener un efecto benéfico solo cuando se incrementa la temperatura de 25 a 70 °C (Tabla 17), lográndose un 99% de precipitación de Fe(III). Asimismo, aunque la precipitación a un pH de 2.5 no es selectiva, la mayor precipitación observada de otros elementos corresponde solo al magnesio y aluminio. Siendo este último el de mayor importancia. La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tendría solo efecto sobre el Fe(II) presente en la solución, no obstante, parece reducir la precipitación de Al(III) y Mg(II).

Modificar el pH a 4.5 (Tabla 18) como lo propone Gu (2005), resulta en una precipitación de Fe(III) de hasta un 99.99%, independientemente de si se agrega o no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabla 19). Lo anterior implicaría que el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no está relacionado con la oxidación de Fe(II), aunque el efecto observado a un pH de 2.5 es mínimo, no es evidente a que este asociado.

Por otro lado, también se observa que precipita prácticamente todo el aluminio (99.94%) y que un elemento que se mantiene en solución a un pH de 2.5, como es el caso del cobre, para un pH de 4.5 se logra un porcentaje de precipitación de un 88.83%, Esto indica que a este valor de pH los efectos por impurezas podrían ser más relevantes en el proceso de impregnación.



**Tabla 18. Pruebas de precipitación empleando refinado a un pH de 4.5 sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

| T    |                       | Fe    | Cu    | Al    | K    | Zn    | Mg    |
|------|-----------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|      |                       | mg/L  |       |       |      |       |       |
| 25°C | concentración inicial | 6100  | 94    | 1333  | 8.8  | 83    | 45    |
|      | concentración final   | 0.1   | 20    | 1.1   | 8.61 | 68    | 28    |
|      | % precipitación       | 99.99 | 78.72 | 98.00 | 2.15 | 18.07 | 37.77 |
| 70°C | concentración inicial | 6100  | 94    | 1333  | 8.8  | 83    | 45    |
|      | concentración final   | 0.1   | 15    | 1.1   | 8.30 | 30    | 27    |
|      | % precipitación       | 99.99 | 84.04 | 99.91 | 5.68 | 63.85 | 40.00 |

**Tabla 19. Pruebas de precipitación empleando refinado a a un pH de 4.5 con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

| T    |                       | Fe    | Cu    | Al    | K   | Zn    | Mg    |
|------|-----------------------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|
|      |                       | mg/L  |       |       |     |       |       |
| 25°C | concentración inicial | 6100  | 94    | 1333  | 8.8 | 83    | 45    |
|      | concentración final   | 0.1   | 18.8  | 15.06 | 8.8 | 53    | 35.7  |
|      | % precipitación       | 99.99 | 80.00 | 98.87 | 0   | 36.14 | 20.66 |
| 70°C | concentración inicial | 6100  | 94    | 1333  | 8.8 | 83    | 45    |
|      | concentración final   | 0.1   | 10.5  | 0.8   | 8.8 | 33    | 24    |
|      | % precipitación       | 99.99 | 88.83 | 99.94 | 0   | 60.24 | 46.66 |





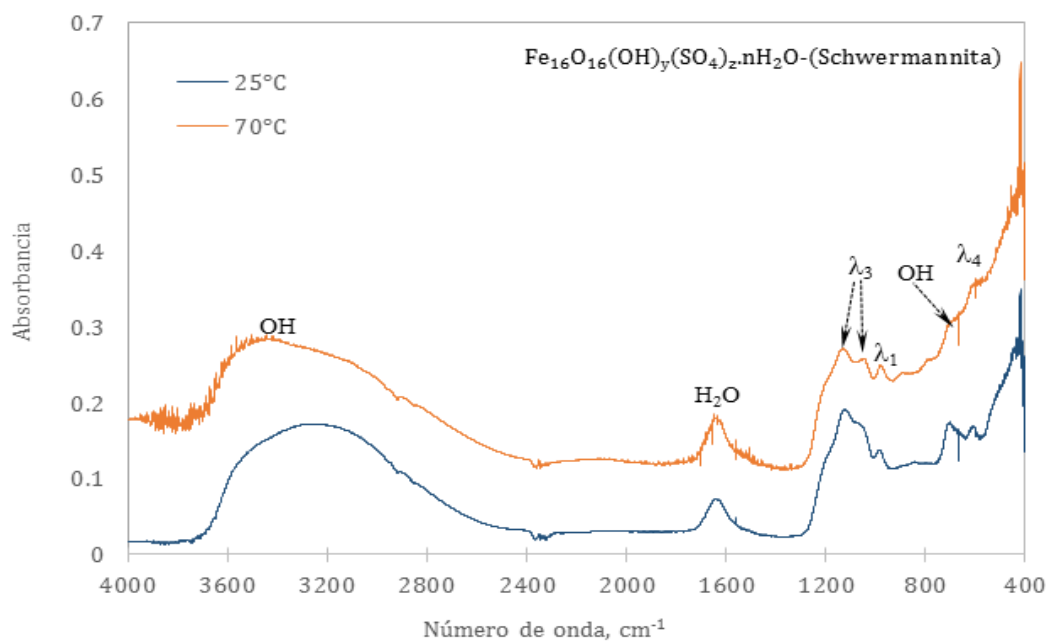
### 4.3 Caracterización de los precipitados mediante espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los precipitados obtenidos, tanto con la solución de refinado y sintéticas, se analizaron de manera comparativa tomando como base los datos reportados por Nikita (2016), Schwermann y Cornell (2000); Boily y col., 2010. Todos los espectros aquí presentados (Figuras 19 a 24 y 26,27), revelan una señal característica del  $\text{CO}_2$  en  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Cuya presencia puede deberse a que el espectrómetro de IR no cuenta con un sistema a vacío.

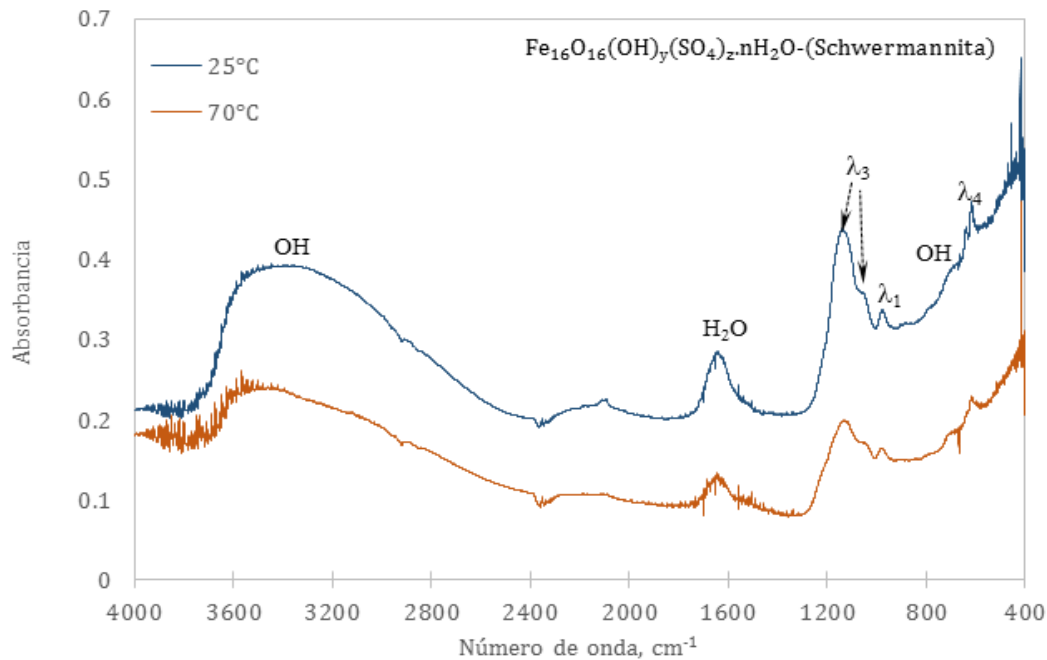
Los espectros IR de los precipitados obtenidos con soluciones preparadas con sales de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Figura 19 y 20), y la solución de refinado (Figura 21 a 24), muestran bandas características de la especie schwermannita (s)  $[\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , el número de bandas observadas entre  $400$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , con una intensidad y posición relativa son características de la simetría de moléculas de iones sulfato (Boily y col., 2010). La apariencia de las bandas alrededor de  $610 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a las bandas estrechas de  $\text{SO}_4^{2-}$ , y se atribuye al sulfato que forma parte de la estructura. Por otra parte también se pueden observar bandas simétricas estrechas ( $\lambda_1$ ) encontradas en una longitud de onda de  $970 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden al ion  $\text{SO}_4^{2-}$  que se encuentra quimisorbido en la superficie hidroxilada. Asimismo, se presentan bandas dobles asimétricas ( $\lambda_3$ ) en las regiones  $1170 - 1212 \text{ cm}^{-1}$ , su presencia se atribuye a la distorsión de los iones sulfato que se encuentran fisisorbidos en la superficie del óxido, en esta misma región se observa una deformación correspondiente a la distorsión del grupo OH presente en la estructura de la schwermannita a  $668 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, los espectros de IR presentan una banda ancha a una longitud de onda de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a los grupos OH. Como se puede observar en la Figura 19, las bandas que corresponden a estos grupos son menos intensas en los precipitados realizados a  $70^\circ\text{C}$ , esto se debe a que existe una menor hidratación en estos sólidos. De igual manera, la banda que se encuentra en una longitud de onda de  $1680 \text{ cm}^{-1}$  y que corresponde a la distorsión de los grupos OH de la molécula de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Schwermann y Cornell, 2000).



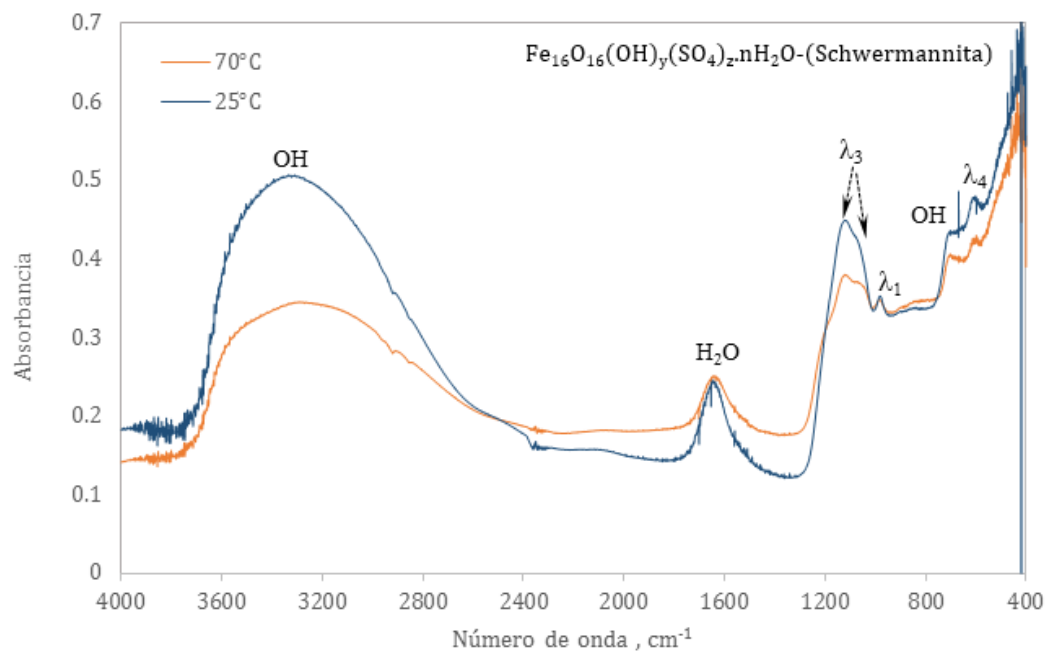
De acuerdo a los espectros IR que se muestran en las Figuras 19, 21 y 22, las bandas de adsorción de sulfato están más definidas cuando se emplea un pH de 2.5 y una temperatura de 25 °C, a diferencia de los espectros de los precipitados obtenidos a un pH de 4.5 (Figuras 20, 23 y 24), esto se debe principalmente a que a un pH más ácido la adsorción de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  se ve más favorecida y por lo tanto predomina la formación de una especie como la schwermannita.



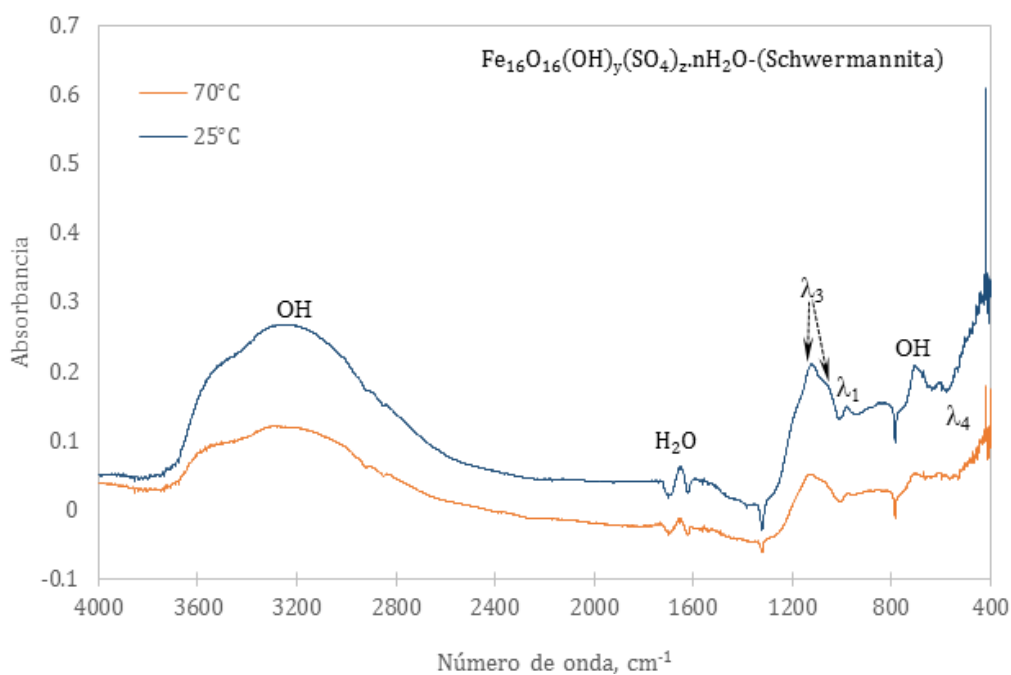
**Figura 19.** Espectros IR de los precipitados obtenidos con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a diferentes temperaturas a un pH de 2.5. Donde ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_4$ ,  $\lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



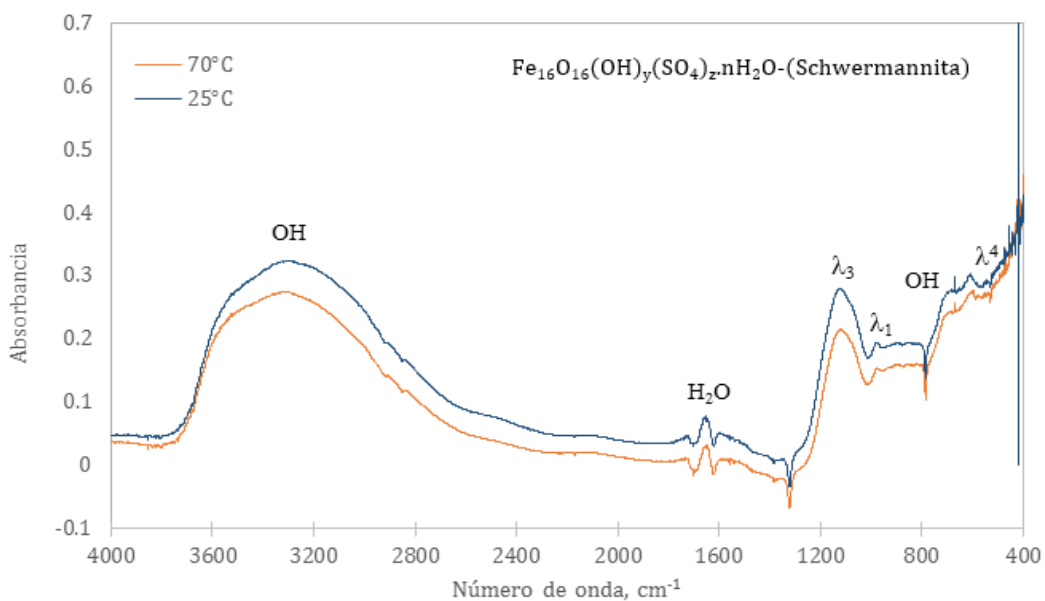
**Figura 20.** Espectros IR de los precipitados obtenidos con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a diferentes temperaturas a un pH de 4.5. Donde  $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3)$  representan las bandas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



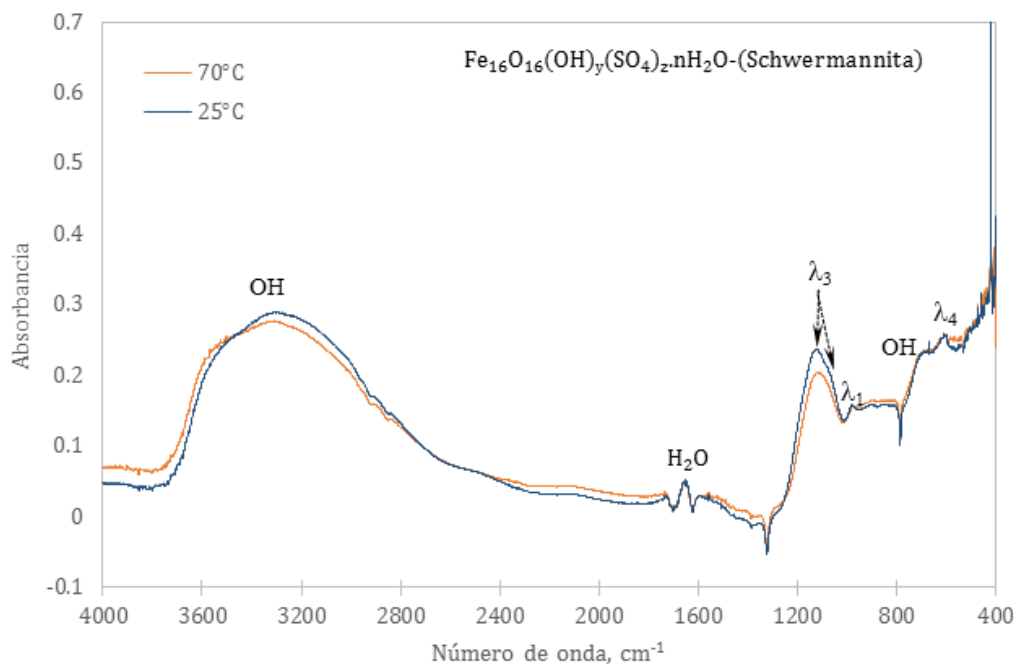
**Figura 21.** Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a diferentes temperaturas a un pH de 2.5 con adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Donde  $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_3)$  representan las bandas de adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



**Figura 22.** Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a un pH de 2.5 a diferentes temperaturas sin adición de  $H_2O_2$ , Donde ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_4$ ,  $\lambda$ ) representan las bandas de adsorción de  $SO_4^{2-}$ .

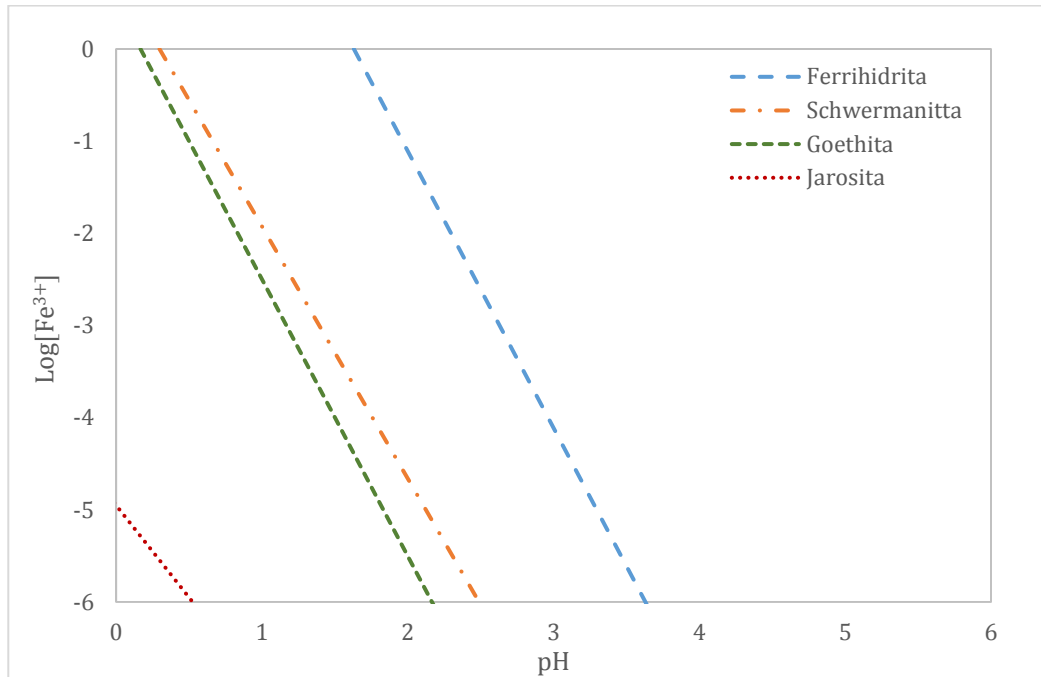


**Figura 23.** Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a 25°C y un pH de 4.5 usando  $H_2O_2$ . Donde ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_4$ ,  $\lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de  $SO_4^{2-}$ .



**Figura 24.** Espectros IR de precipitados obtenidos con refinado a un pH de 4.5 a diferentes temperaturas sin adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Donde ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_4$ ,  $\lambda_3$ ) representan las bandas de adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

En la Figura 25, se muestra un diagrama de estabilidad de óxidos de hierro, construido según lo indicado en el Apéndice D. Este diagrama, muestra que especies como la goethita y la schwermannita están favorecidas a pH de 2.5 a diferencia de lo observado con la especie ferrihidrita que requiere un pH más alcalino. No obstante, aún a un pH de 4.5 en donde sería posible observar ferrihidrita, bajo las condiciones evaluadas no parece estar favorecida, lo cual también es corroborado por los espectros de infrarrojo, ya que esta especie suele presentar bandas intensas que corresponden a las deformaciones de los grupos OH en un número de onda de 3615, 3420, 650 y 450 cm<sup>-1</sup>. Por otra parte, también es posible descartar la formación de la especie de goethita, ya que el espectro de esta especie se caracteriza por la presencia de tres bandas de adsorción intensas en un número de onda de 892, 795 y 630 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a la torsión de los grupos OH.



**Figura 25.** Diagrama de estabilidad para oxihidróxidos de hierro

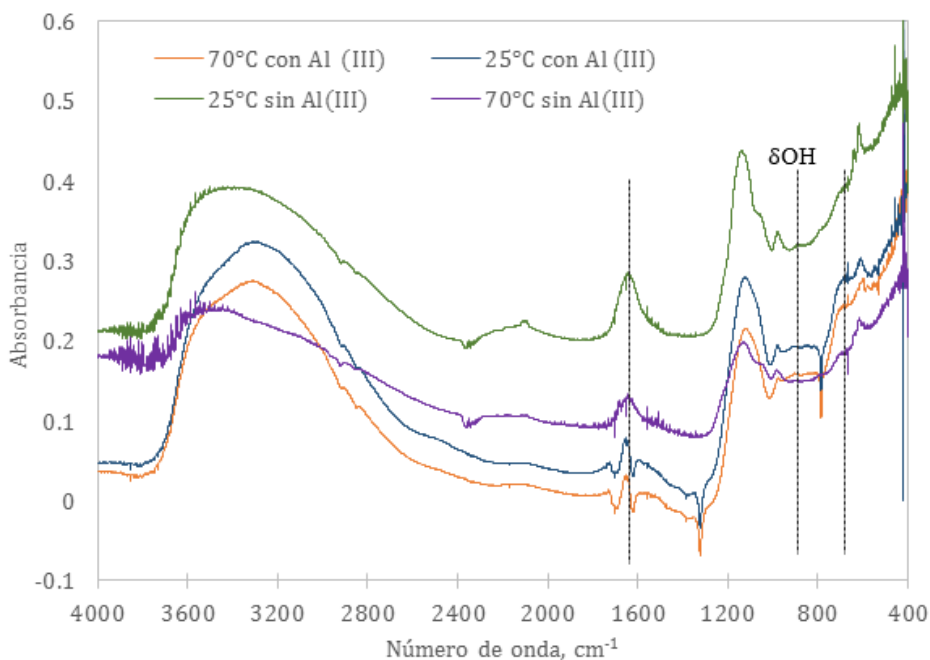
Actualmente, existe una estructura aceptada para la especie schwermannita, la cual se basa en una celda unitaria de akaganetita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), donde las cadenas dobles de  $\text{FeO}_3(\text{OH}_3)$  forman octaedros que comparten esquinas formando túneles. Estas cavidades en akaganeíta se encuentran ocupadas por iones  $\text{Cl}^-$  o  $\text{F}^-$ , mientras que en el caso de la schwermannita contienen iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos túneles también contienen grupos  $\text{OH}^-$  expuestos, los cuales forman parte de los octaedros de hierro. Algunos estudios han mostrado que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  contenidos en la estructura de esta fase mineral de hierro, juegan un papel importante en la retención de arsénico mediante mecanismos de intercambio iónico (Tresintsi y col., 2014)

Es por esto que la presencia de los grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  en la estructura del precipitado  $\text{FeOx}$  puede ser de particular relevancia en las pruebas de retención de aniones de arseniato.



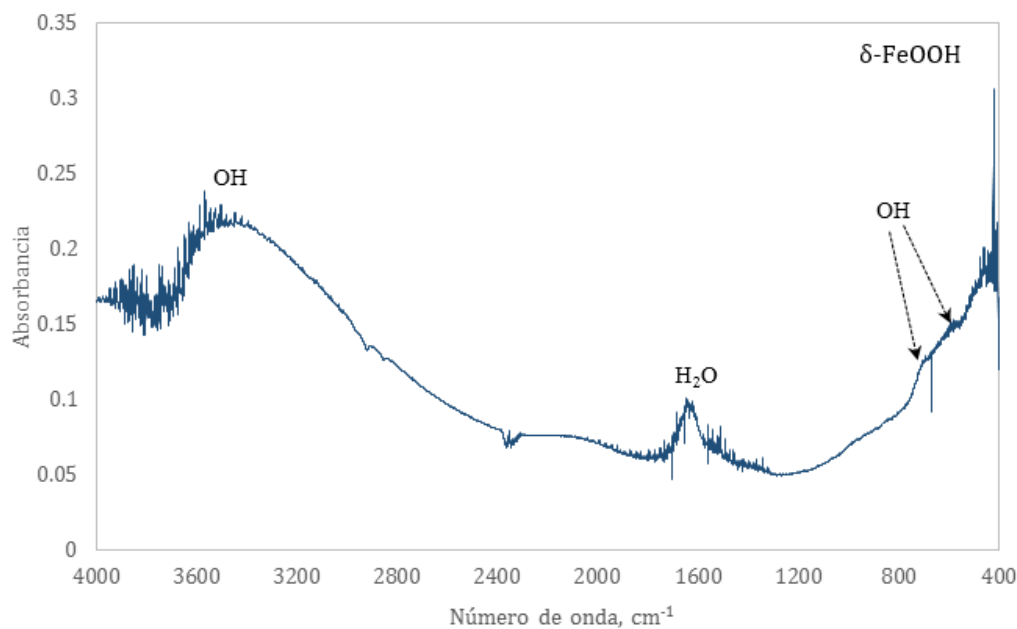
Para descartar la posible coprecipitación de hierro con aluminio, se realizó un análisis comparativo de los espectros de la Figura 20 y 24, que corresponden a condiciones de pruebas de precipitación en ausencia y presencia de aluminio, respectivamente.

De acuerdo a este análisis (Figura 26) se observa que existe un ligero desplazamiento únicamente en los precipitados que se realizaron a un pH de 4.5 con adición de  $H_2O_2$ , este efecto es más visible en los precipitados preparados a una temperatura de 25 °C, lo anterior está en línea con lo reportado por Schwermann y Cornell (2000), quienes aseguran que el efecto de la temperatura decrece la incorporación de aluminio, ya que a una mayor temperatura de síntesis se acelera el crecimiento de cristales, evitando así la incorporación de aluminio.



**Figura 26.** Espectros IR de los precipitados generados sin y con presencia de aluminio a un pH de 4.5

Por otro lado, y a diferencia de los espectros que corresponden a los precipitados obtenidos con sales de sulfato, el espectro del precipitado obtenido con  $FeCl_3$  (Figura 27), presenta bandas características de la especie ferroxihita ( $\delta$ - $FeOOH$ ) en un número de onda de 670 y 790  $cm^{-1}$ .



**Figura 27.** Espectros IR de los precipitados obtenidos con  $FeCl_3$  a  $25^\circ C$  y un pH de 4.5, Donde (F) representa las bandas características de la ferroxihita

#### 4.4 Caracterización de los precipitados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)

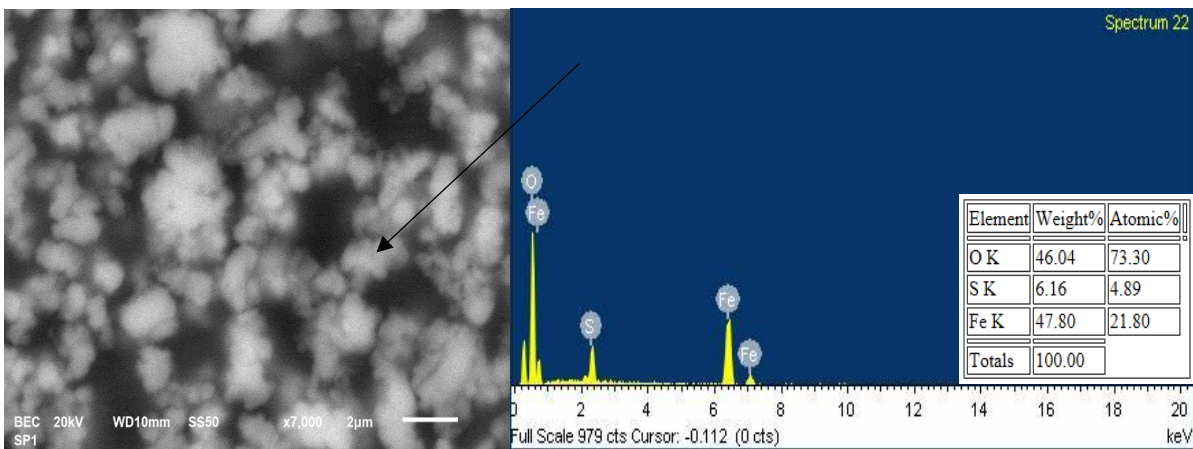
El análisis de MEB permitió observar la morfología de los óxidos de hierro obtenidos usando soluciones sintéticas y la solución de refinado.

En la figura 28 se observa que los óxidos de hierro obtenidos con soluciones sintéticas, son partículas aglomeradas menores a  $2 \mu m$ , de ahí que para poder mostrar esto se deba comprometer la resolución de la imagen (por capacidad del equipo) por usar un mayor aumento en la misma. Se reporta que este tipo de morfología es característica de óxidos de hierro como la schwermannita, ya que ésta generalmente no presenta una forma definida, resultado de su pobre cristalinidad (Schwermann y Cornell, 2000).

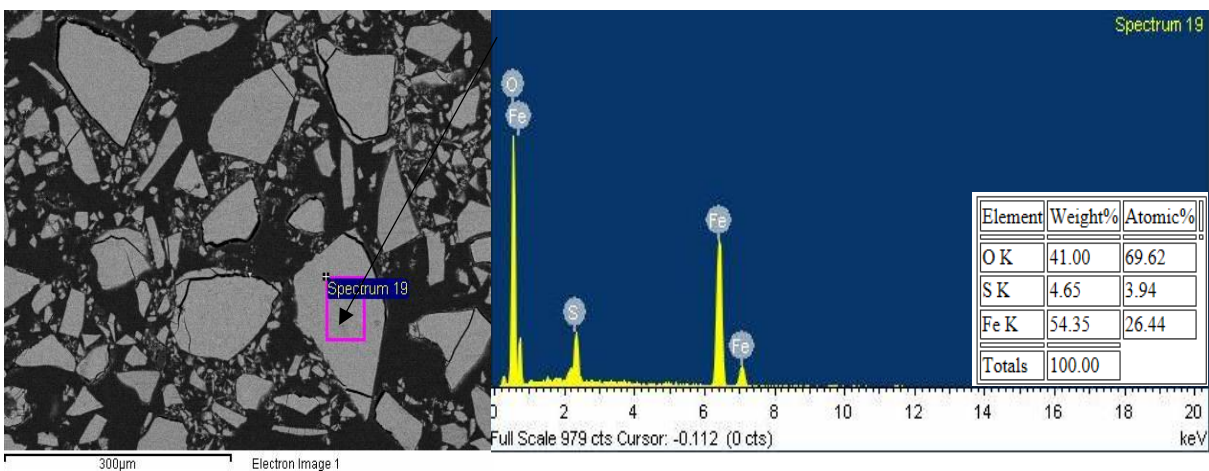




Para confirmar la composición de los óxidos de hierro, se realizó un análisis puntual mediante EDS y se observó que los precipitados obtenidos a una temperatura de 70°C (Figura 29), presentan un mayor porcentaje de hierro que los obtenidos a 25°C (Figura 28). Dado que el análisis de IR muestra que la especie asociada en ambos casos es schwermannita, la diferencia en porcentaje de hierro se atribuye a una mayor hidratación de los óxidos obtenidos a 25 °C, lo cual nuevamente es corroborado por el análisis de IR (Figura 19).



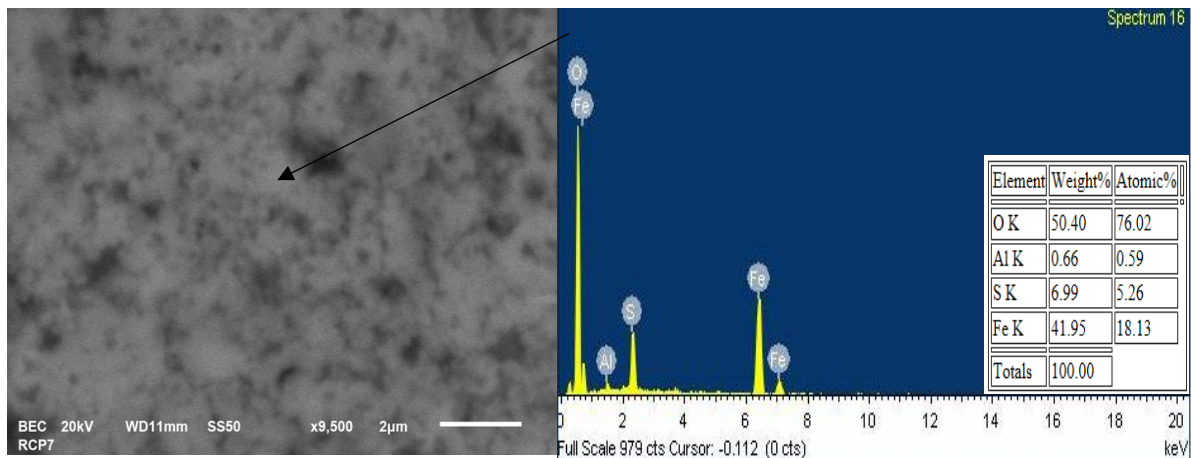
**Figura 28.** Fotomicrografía y análisis EDS correspondientes a los óxidos de hierro obtenidos con soluciones sintéticas de Fe(III) a 25°C



**Figura 29.** Fotomicrografía y análisis EDS correspondientes a los óxidos de hierro obtenidos con soluciones sintéticas de Fe(III) a 70°C



Por otra parte, las fotomicrografías de los óxidos de hierro obtenidos a partir de la solución de refinado (Figura 30), muestran que las partículas presentan tamaños menores a  $2\mu\text{m}$ . Un análisis de EDS mostró que además del hierro, también se tenía la presencia de aluminio en un pequeño porcentaje. Lo anterior está en línea con los resultados de precipitación presentados en la Tabla 17. Nuevamente, en la Figura 30 se muestra como los precipitados generados a partir de la solución de refinado, se presentan en forma de partículas aglomeradas. Mediante el análisis de EDS se confirmó que los precipitados obtenidos sintéticamente presentan la siguiente estructura  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Por el contrario, en el caso de los precipitados obtenidos a partir de la solución de refinado (Figura 30), se observa que la relación atómica Fe:S es mayor que en la estructura propuesta, esto se podría deber a la formación de otras especies de hierro, como la goethita, que se favorece bajo las condiciones experimentales empleadas.



**Figura 30.** Fotomicrografía de los óxidos de hierro obtenidos a partir de la solución de refinado.



---

## 5. MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO F-400

### 5.1 Proceso de impregnación y precipitación de Fe(III) y Fe(II) sobre CA-F400

Para estas pruebas se emplearon soluciones preparadas con diferentes tipos de sales de hierro tales como:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  a valores de pH de 2.5 y 4.5 manteniendo una concentración de Fe(III) y Fe(II) de 0.1M.

En la Tabla 20, se observa que en las pruebas en donde se utilizó  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  la capacidad de carga de Fe(III) es mayor cuando el valor de pH es 2.5 ( $20.62 \pm 1.09$  mg/g), en contraste con las pruebas en donde se utilizó un pH de 4.5; en donde la capacidad de carga del carbón fue menor ( $17.9 \pm 2.97$  mg/g). El mismo efecto se observa en las pruebas en donde se empleó Fe(II) como  $\text{FeSO}_4$ , en donde se obtuvieron capacidades de  $21.92 \pm 3.21$  mg/g a un valor de pH de 2.5 y  $19.47 \pm 2.98$  mg/g a un pH de 4.5. El decremento en capacidad de carga de Fe(III) a un valor de pH de 4.5 se debe a que, en este valor, el Fe(III) se hidroliza para dar lugar a la formación de hidróxidos lo que provoca que la difusión de estos, a través de la estructura del carbón F-400 se vea afectada, quedando probablemente depositado en la superficie de este.

De acuerdo con los valores de desviación estándar que se presentan en la Tabla 20, no pareciera que existan diferencias significativas entre la capacidad de carga de hierro, considerando la preparación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeSO}_4$ , cuyo resultado es independiente del valor de pH, lo anterior se corrobora con el resultado de la prueba de Tukey donde  $p > 0.05$  entre los diferentes compósitos. Por lo tanto, el CA-F400 impregnado bajo diferentes condiciones en medio de sulfatos, no presenta diferencias significativas con respecto a la capacidad de carga de hierro, por lo que se puede concluir que los cuatro compósitos son similares.



**Tabla 20.** Cantidad de Fe(III) y Fe(II) impregnado en carbón activado F-400 a pH de 2.5 y 4.5

| pH  | Sal de Fe(III) y Fe(II)                         |          | mg de Fe/g de CAG | pH  | Sal de Fe(III) y Fe(II)                         |          | mg de Fe/g de CAG |
|-----|---|----------|-------------------|-----|---|----------|-------------------|
| 2.5 | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | promedio | 20.62             | 4.5 | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | promedio | 17.9              |
|     |   | ±        | 1.09              |     |   | ±        | 2.97              |
|     | FeSO <sub>4</sub>                               | promedio | 21.92             |     | FeSO <sub>4</sub>                               | promedio | 19.47             |
|     |   | ±        | 3.21              |     |   | ±        | 2.98              |

Para las pruebas realizadas con sales de cloruro, se observó que la impregnación de Fe(III) no se ve afectada por el valor de pH, ya que en ambos casos se obtiene una capacidad de carga de  $21 \pm 2.43$  mg/g (Tabla 22). En contraste a esto, cuando se utiliza Fe(II) se muestra que la capacidad de carga incrementa de  $26 \pm 0.37$  mg/g (pH 2.5) a  $35.6 \pm 2.94$  mg/g (pH 4.5). Esto último, corrobora lo propuesto por Gu y col. (2005) con respecto a que el Fe(II) difunde más fácilmente a través de los poros del carbón activado. Lo anterior, sin embargo, parece ser aplicable solo para el sistema de cloruros, ya que como se observó en el caso del sistema de sulfatos la diferencia es mínima, y se tiene un efecto más importante en la capacidad de carga con Fe(II) a mayor pH.

Con base a los valores de desviación estándar que se observan en la Tabla 21, parece ser que existen diferencias significativas en la capacidad de carga, la cuales se deben principalmente al estado de oxidación del hierro. Por otra parte, la capacidad de hierro es invariante al valor de pH para el estado de oxidación de Fe(III) y fuertemente dependiente cuando se utiliza el Fe(II). Lo anterior se confirma mediante la prueba de medias de Tukey donde  $p < 0.05$ .

Por lo tanto, estadísticamente los materiales impregnados con sales de cloruro de Fe(II) y Fe(III) presentan diferencias significativas en las capacidades de carga de hierro. En el caso en donde se empleó la sal FeCl<sub>2</sub> la capacidad de carga obtenida está en función tanto del estado de oxidación como del pH de impregnación, logrando una mayor carga de hierro a un mayor valor de pH.



**Tabla 21.** Cantidad de Fe(III) impregnado en CA-F400 a pH de 2.5 y 4.5

| pH  | Sal de Fe (III) y Fe(II) |          | mg de Fe/g de CAG | pH  | Sal de Fe (III) y Fe(II) |          | mg de Fe/g de CAG |
|-----|--------------------------|----------|-------------------|-----|--------------------------|----------|-------------------|
| 2.5 | FeCl <sub>3</sub>        | promedio | 21.87             | 4.5 | FeCl <sub>3</sub>        | promedio | 21.7              |
|     |                          | ±        | 2.43              |     |                          | ±        | 1.68              |
|     | FeCl <sub>2</sub>        | promedio | 26.3              |     | FeCl <sub>2</sub>        | promedio | 35.6              |
|     |                          | ±        | 0.37              |     |                          | ±        | 2.94              |

### 5.2 Efecto de la presencia de otros iones en el proceso de impregnación de hierro sobre CA-F400

Con el objetivo de evaluar el efecto de la presencia de otros iones en el proceso de impregnación de carbón activado para generar un compuesto CA-FeOx, se realizaron pruebas con soluciones sintéticas de acuerdo con lo reportado en la Tabla 22, lo cual como se describió anteriormente está en línea con las concentraciones esperadas de estos iones en el refinado. Derivado de los resultados de preparación de precipitados de hierro, se consideró realizar estas pruebas solo a un pH de 2.5. Los resultados muestran que, en todos los casos, la presencia de otros iones afecta la capacidad de carga del carbón activado, en términos de impregnación de hierro, observándose que el mayor efecto es provocado por la presencia de Al(III). Este efecto es de hecho evidente tanto en la solución que solo contiene Fe(III) y Al(III), como en la mezcla de todos los iones analizados. Lo anterior, se atribuye a que el Al(III) se encuentra en mayor concentración con respecto a los otros iones y al igual que el Fe(III) tiende a precipitar en la zona de pH evaluada, observándose una disminución en la carga de hierro de 56.28%.



**Tabla 22.** Evaluación del efecto de la presencia de otros iones en la preparación de CA-FeOx

|                            | Fe(III) | Mg(II) | Al(III) | Zn(II) | K(I)  | Cu(II) |
|----------------------------|---------|--------|---------|--------|-------|--------|
| <b>Fe (III)</b>            |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 5700    |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 1180    |        |         |        |       |        |
| <b>% Remoción</b>          | 79.29   |        |         |        |       |        |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 20.71   |        |         |        |       |        |
| <b>±</b>                   | 0.565   |        |         |        |       |        |
| <b>Fe (III)/Mg(II)</b>     |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 6600    | 70     |         |        |       |        |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 1580    | 51     |         |        |       |        |
| <b>% Remoción</b>          | 76.07   | 27.14  |         |        |       |        |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 13.9    |        |         |        |       |        |
| <b>±</b>                   | 0.141   |        |         |        |       |        |
| <b>Fe(III)/Al(III)</b>     |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 6300    |        | 1480    |        |       |        |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 1590    |        | 1330    |        |       |        |
| <b>% Remoción</b>          | 74.77   |        | 10.14   |        |       |        |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 11.65   |        | <LD     |        |       |        |
| <b>±</b>                   | 0.354   |        | <LD     |        |       |        |
| <b>Fe(III)/Zn(II)</b>      |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 6400    |        |         | 66     |       |        |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 780     |        |         | 57     |       |        |
| <b>% Remoción</b>          | 87.82   |        |         | 13.64  |       |        |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 16.95   |        |         | <LD    |       |        |
| <b>±</b>                   | 0.495   |        |         | <LD    |       |        |
| <b>Fe(III)/K(I)</b>        |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 6000    |        |         |        | 579.3 |        |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 1470    |        |         |        | 541.1 |        |
| <b>% Remoción</b>          | 75.5    |        |         |        | 6.60  |        |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 15.55   |        |         |        | <LD   |        |
| <b>±</b>                   | 0.071   |        |         |        | <LD   |        |
| <b>Fe(III)/Cu(II)</b>      |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 6100    |        |         |        |       | 61     |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 1150    |        |         |        |       | 55     |
| <b>% Remoción</b>          | 81.15   |        |         |        |       | 9.84   |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 13.6    |        |         |        |       | 0.2    |
| <b>±</b>                   | 0.085   |        |         |        |       | 0      |
| <b>Fe(III)/Mz</b>          |         |        |         |        |       |        |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/L)</b> | 6100    | 70     | 1450    | 67     | 583.4 | 59     |
| <b>C<sub>f</sub>(mg/L)</b> | 1360    | 50     | 1350    | 60     | 517.7 | 51     |
| <b>% Remoción</b>          | 77.70   | 28.58  | 6.90    | 10.45  | 11.26 | 13.56  |
| <b>Promedio (mg/g)</b>     | 11.6    | 0.65   | <LD     | <LD    | <LD   | 0.2    |
| <b>±</b>                   | 0.283   | 0.071  | <LD     | <LD    | <LD   | 0      |

Nota: (<LD) valores por debajo del límite de detección



---

De acuerdo con los valores de desviación estándar que se presentan en la Tabla 22, se observa que la presencia de iones como el Zn(II), K(I) y Al(III) afectan significativamente diferente la impregnación de Fe(III) en CA-F400, ya que el valor de  $p < 0.05$ . Por otra parte, los iones Cu(II) y Mg(II) tienen un efecto similar en la capacidad de carga de hierro ( $p > 0.05$ ). Así mismo, se puede observar que tanto la presencia de Al(III) como la de todos los iones en conjunto tienen un efecto significativamente similar en la carga de Fe(III) ( $p > 0.05$ ), por lo tanto se puede concluir que el mayor efecto en la carga de Fe(III) se debe a la presencia de Al(III) independientemente de que este se encuentre en compañía de otros iones. Por otro lado, es importante señalar que la presencia de iones como cobre o magnesio en los compósitos podría ser benéfica, ya que en algunos estudios se han evaluado sistemas binarios de Fe-Cu (Zhang y col., 2013) y Fe-Mg (Tang y col., 2013), los cuales han mostrado resultados favorables tanto en la adsorción de As(V) y As(III), por lo que se esperaría que no fueran una limitante en el proceso de remoción de arsénico

### **5.3 Evaluación de la impregnación de hierro en CA-F400 empleando refinado**

Estas pruebas se realizaron agregando  $H_2O_2$  para asegurar que el hierro contenido en el refinado se encontrara como Fe(III), aunque como muestran los resultados presentados en la sección 4.2, la concentración de Fe(II) en el refinado es mínima. Contrario a la evaluación realizada con soluciones sintéticas, los resultados obtenidos con refinado muestran que la presencia de otros iones no afectó la impregnación y precipitación de Fe(III) ya que la capacidad de carga observada fue de  $22.1 \pm 2.70$  mg de Fe/g CA-F400. Asimismo, las concentraciones de hierro del lavado realizado al compósito después de proceso de impregnación, muestran que la cantidad de hierro retenida en ambos valores de pH es similar (Tabla 23). Como ya se había observado, el aumento del pH provoca que la impregnación de hierro se vea afectada de manera negativa, en contraste con los resultados obtenidos a un valor de pH de 2.5. Esto puede deberse a que a un valor de pH de 4.5 otros iones presentes en el refinado comienzan a precipitar de acuerdo con lo observado en la sección 4.2 lo que provoca que el CA-F400 se cargue con hidróxidos que se forman durante el proceso de impregnación (Tabla 24).



**Tabla 23.** Impregnación de carbón activado empleando una solución diluida de refinado

| pH  |                       | Fe    |
|-----|-----------------------|-------|
| 2.5 | C <sub>i</sub> (mg/L) | 5900  |
|     | C <sub>f</sub> (mg/L) | 849.6 |
|     | % remoción            | 85.60 |
|     | Lavado(mg/L)          | 359   |
|     | ±                     | 2.70  |
|     | Promedio (mg/g)       | 22.10 |
| 4.5 | C <sub>i</sub> (mg/L) | 5900  |
|     | C <sub>f</sub> (mg/L) | 2.36  |
|     | % remoción            | 99.96 |
|     | Lavado(mg/L)          | 320   |
|     | ±                     | 0.759 |
|     | Promedio (mg/g)       | 19.75 |

**Tabla 24.** Capacidad de carga del CA-F400 usando una solución diluida de refinado y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

| pH  |                 | Fe               | Cu    | Al    | Zn    | K     | Mg    |
|-----|-----------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|     |                 | mg /g de CA-F400 |       |       |       |       |       |
| 2.5 | ±               | 2.69             | <LD   | <LD   | 0.044 | 0.014 | 0.167 |
|     | <b>promedio</b> | 22.10            | <LD   | <LD   | 0.077 | 0.460 | 0.842 |
| 4.5 | ±               | 2.69             | 0.125 | 0.456 | 0.049 | 0.034 | 0.101 |
|     | <b>promedio</b> | 19.75            | 1.49  | 3.26  | 0.079 | 0.465 | 0.540 |

Nota: (<LD) valores por debajo del límite de detección

Asimismo, tomando en cuenta que una de las finalidades de este trabajo es la producción de un adsorbente económicamente viable, se evaluó la obtención de un compuesto secado a temperatura ambiente. Los resultados mostraron que la cantidad de hierro impregnado fue de  $25 \pm 1.15$  mg/g (Tabla 25), lo que indica que bajo estas condiciones de secado se tiene una capacidad de carga ligeramente mayor que al secar con una estufa. Asimismo, se observó que la capacidad de carga de magnesio es similar a la obtenida en el compuesto secado a 80°C, la presencia de este ion parece indicar que no afecta la capacidad de carga de hierro.





**Tabla 25.** Capacidad de carga de diferentes iones para el compósito secado a temperatura ambiente

| pH  |                         | Fe    | Cu  | Al  | Zn    | K     | Mg    |
|-----|-------------------------|-------|-----|-----|-------|-------|-------|
|     | <b>mg /g de CA-F400</b> |       |     |     |       |       |       |
| 2.5 | ±                       | 1.15  | <LD | <LD | 0.044 | 0.014 | 0.05  |
|     | <b>promedio</b>         | 25.26 | <LD | <LD | 0.077 | 0.460 | 0.725 |

Nota: (<LD) valores por debajo del límite de detección

#### 5.4 Efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso de impregnación de hierro en CA-F400

Como ya se había mencionado anteriormente el uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las pruebas de impregnación de hierro tenía como finalidad asegurar la presencia de Fe(III) en la solución de refinado. Dado que diversos autores (Pakula 1998, Jaramillo y col.2010) han reportado el efecto que genera el uso de agentes oxidantes tales como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la superficie del carbón activado, se consideró importante evaluar el efecto de este oxidante en la impregnación de hierro. En el primer caso se evaluó la impregnación de hierro empleando soluciones sintéticas de Fe(III) y Al(III) ya que de acuerdo con lo observado en la sección 5.2, la presencia de Al(III) tiene un mayor efecto en la impregnación de hierro. Estas pruebas se realizaron añadiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De acuerdo con los resultados que se presentan en la Tabla 26, la impregnación de Fe(III) en CA-F400 se incrementa a diferencia de los resultados obtenidos en la sección 5.2, obteniendo una capacidad de carga de 18.45 ± 0.35 mg/g.

**Tabla 26.** Evaluación del efecto de la presencia de Al(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la preparación del compósito

| Fe/Al          | Fe (III) | Al (III) |
|----------------|----------|----------|
| C <sub>i</sub> | 5435     | 1284     |
| C <sub>f</sub> | 1525     | 1086     |
| % remoción     | 71.94    | 15.57    |
| Lavado         | 264      | 106.2    |
| Promedio       | 18.45    | <LD      |
| ±              | 0.353    | <LD      |

Nota: (<LD) valores por debajo del límite de detección



Por otra parte, se evaluó el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la impregnación de hierro utilizando la solución industrial de refinado, y de acuerdo con lo obtenido (Tabla 27) la ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> limita la impregnación de hierro en CA-F400 a diferencia de los resultados obtenidos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sección 5.3), logrando apenas una capacidad de carga de 13.3 ± 0.070 mg/g. Por lo tanto, la presencia de otros iones presentes en el refinado tiene un efecto negativo en la impregnación de Fe(III), cuando no existe la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto confirma lo reportado en la literatura, ya que en este caso el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece favorecer impregnación de Fe(III) en CA-F400, debido a la formación de grupos funcionales de oxígeno (Pakula, 1998).

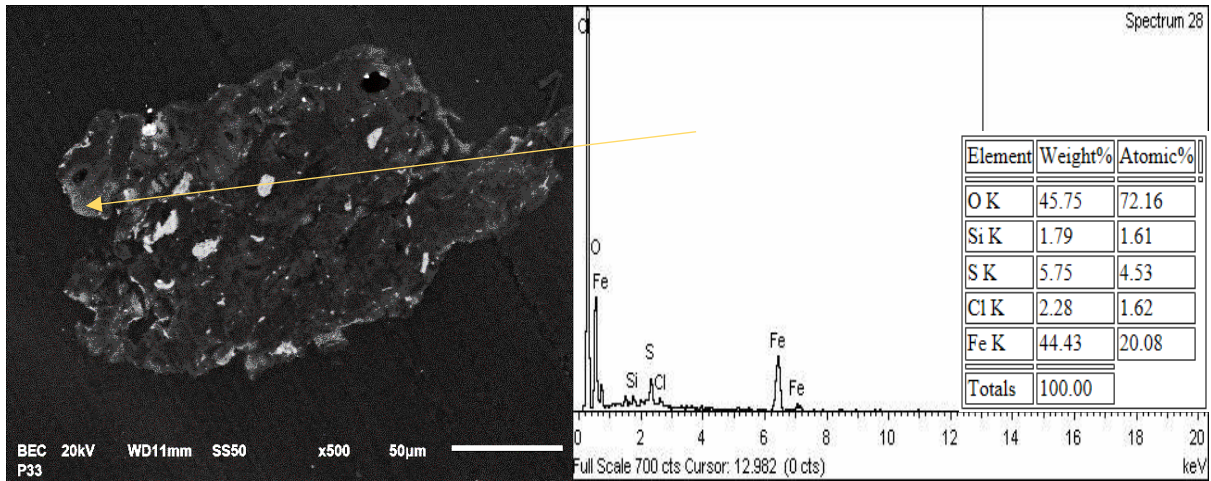
**Tabla 27.** Capacidad de carga del CA-F400 usando una solución de refinado sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

| pH  |          | Fe               | Cu  | Al  | Zn     | K   | Mg    |
|-----|----------|------------------|-----|-----|--------|-----|-------|
|     |          | mg /g de CA-F400 |     |     |        |     |       |
| 2.5 | ±        | 0.070            | 0   | <LD | 0.0035 | <LD | 0.070 |
|     | Promedio | 13.3             | 0.1 | <LD | 0.055  | <LD | 0.74  |

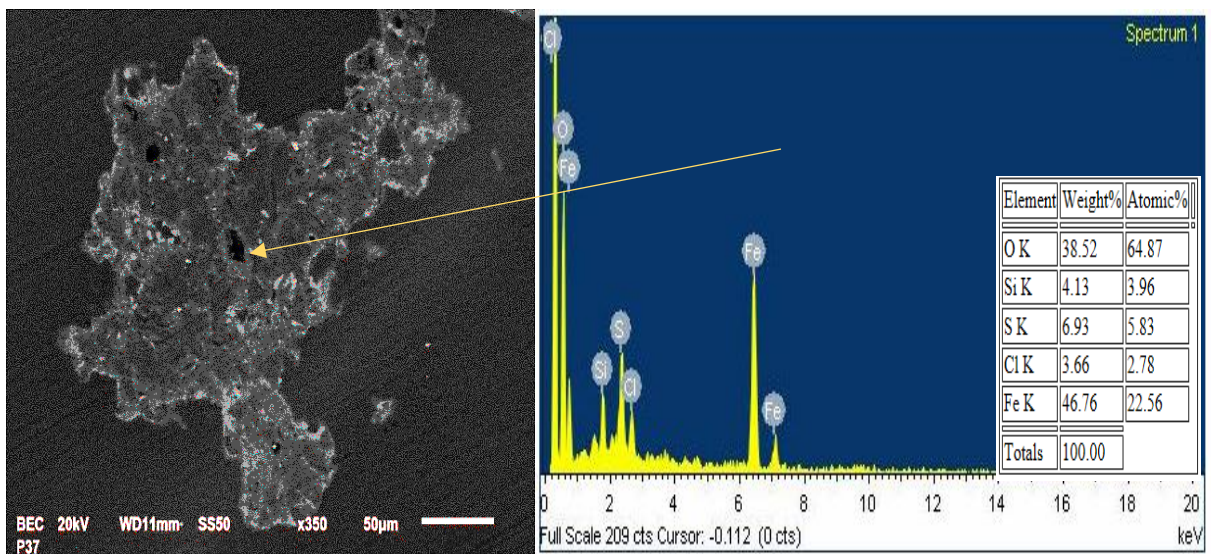
Nota: (<LD) valores por debajo del límite de detección

### 5.5 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los diferentes compósitos de carbón activado/óxido de hierro (CA-FeOx)

Para examinar cómo se encuentra distribuido el óxido de hierro en la estructura del carbón activado CA-F400 de las pruebas descritas en la sección 5.1, se realizó un análisis mediante MEB y EDS, que permitió observar al compósito de manera transversal. En la Figura 31 se muestra una micrografía en la que es posible apreciar la diferencia entre la superficie de carbón con impregnación de hierro, CA-FeOx-SIII, y la superficie sin modificar, CA-F400 (Figura 14). Por otro lado, análisis puntual mediante EDS, muestra que el óxido de hierro se deposita principalmente en la superficie externa de CA-F400 cuando se utiliza Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en contraste a lo observado cuando se utiliza FeSO<sub>4</sub>, CA-FeOx-SII (Figura 32), en cuyo caso se puede ver como el Fe(II) se distribuye mayormente en el interior de la partícula de CA-F400.



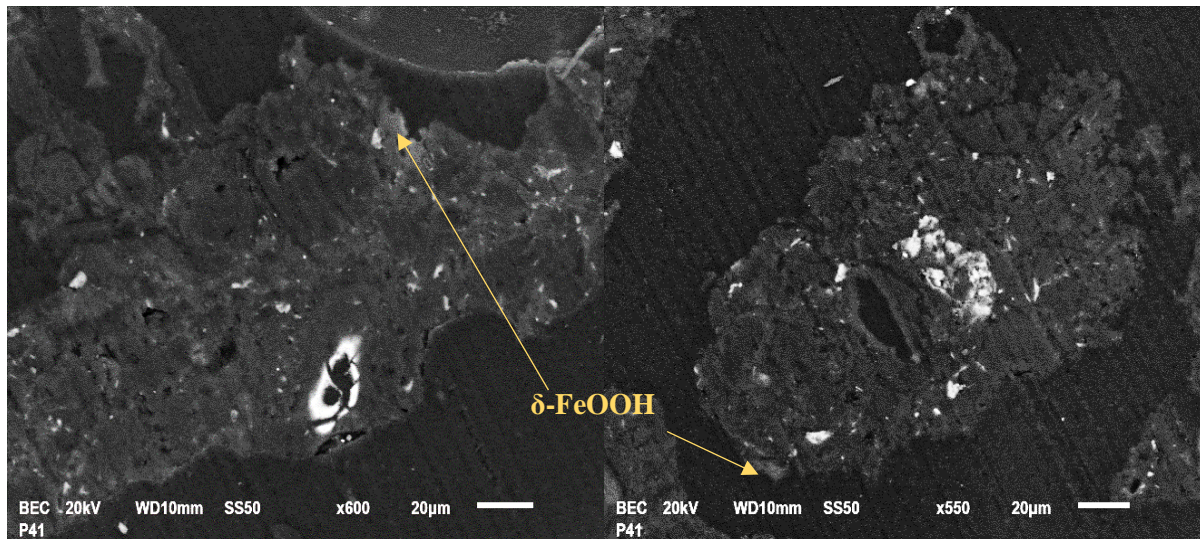
**Figura 31.** Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-SIII) obtenido mediante la impregnación de CA-F400 con  $Fe_2(SO_4)_3$



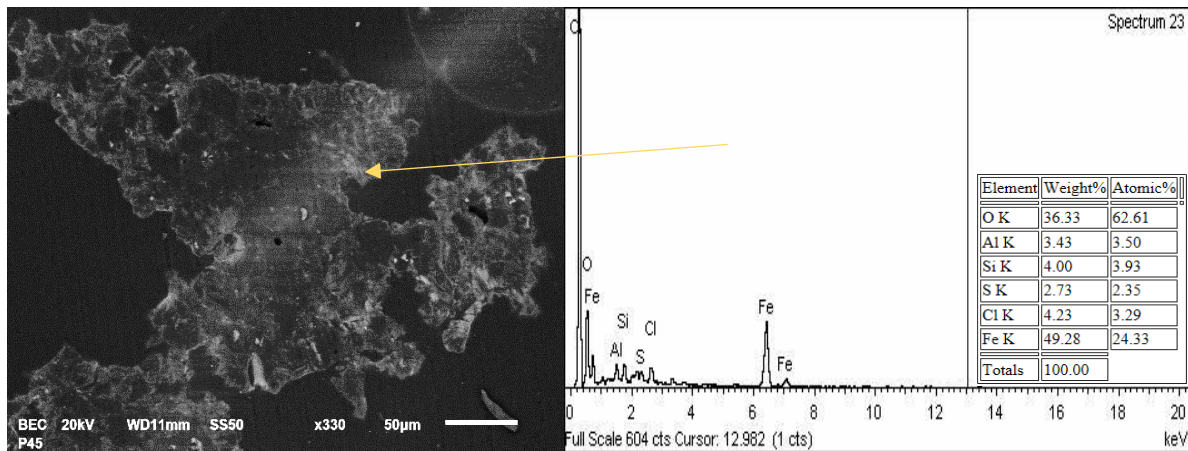
**Figura 32.** Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-SII) obtenido mediante impregnación de CA-F400 con  $FeSO_4$



Para los compósitos obtenidos utilizando sales de cloruros, se observó el mismo comportamiento que con sulfatos, ya que en los compósitos obtenidos con Fe(III) el óxido de hierro, CA-FeOx-CIII, también se impregnó principalmente en la parte externa de la partícula de carbón activado (Figura 33), mientras que para el compósito con Fe(II), CA-FeOx-CII (Figura 34) se aprecia que la partícula de carbón activado se ve más impregnada en su estructura interna a diferencia de lo observado en la Figura 33. Por lo tanto, se puede concluir que la distribución de las partículas de hierro es más homogénea cuando se emplean sales de Fe(II), esto se puede atribuir a que el Fe(II) difunde más fácilmente a través de los poros del CA-F400 (Gu y col., 2005).

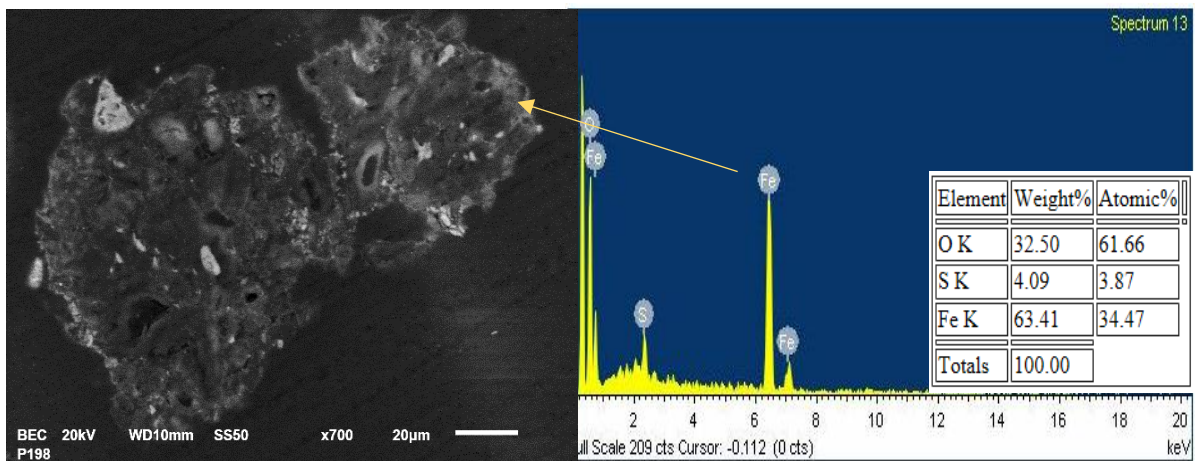


**Figura 33.** Fotomicrografía del compósito (CA-FeOx-CIII) obtenido mediante impregnación de CA-F400 con  $FeCl_3$



**Figura 34.** Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-CII) obtenido mediante impregnación de CA-F400 con FeCl<sub>2</sub>

De acuerdo con la fotomicrografía de la Figura 35 y el análisis de EDS del compuesto obtenido utilizando la solución de refinado, CA-FeOx-R, se observa que los óxidos de hierro se distribuyen en la superficie de la partícula de carbón activado, de manera similar que en los compósitos obtenidos con soluciones sintéticas de Fe(III). Esto corrobora lo planteado en la sección 5.1., con relación a que el Fe(III) se precipita en los poros externos del CA-F400, debido a la hidrólisis del Fe(III) a un pH de 2.5.



**Figura 35.** Fotomicrografía del compuesto (CA-FeOx-R) obtenido mediante impregnación de CA-F400 y la solución de refinado



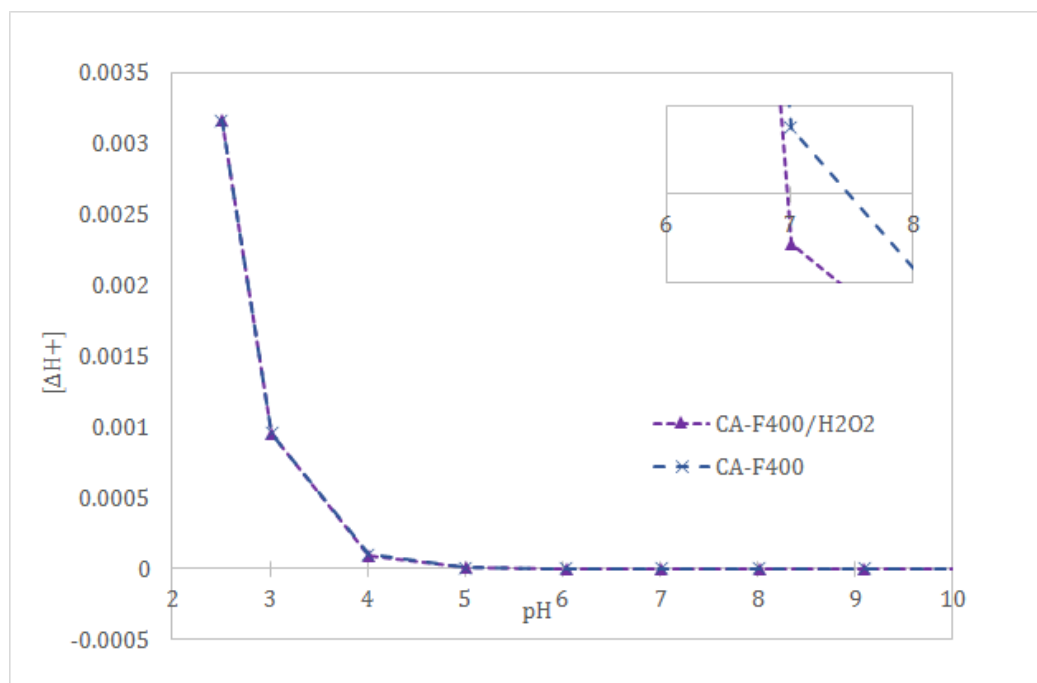
## 5.6 Determinación del PZC de los adsorbentes evaluados

Como ya se mencionó anteriormente, uno de los parámetros determinantes para que pueda llevarse a cabo una interacción electrostática entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, es el PZC. Para establecer si existe una interacción entre las especies de arsénico ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) y la superficie de los diferentes adsorbentes, se determinó el valor de PZC (Tabla 28) de acuerdo con el método descrito en la sección 2.5.4.

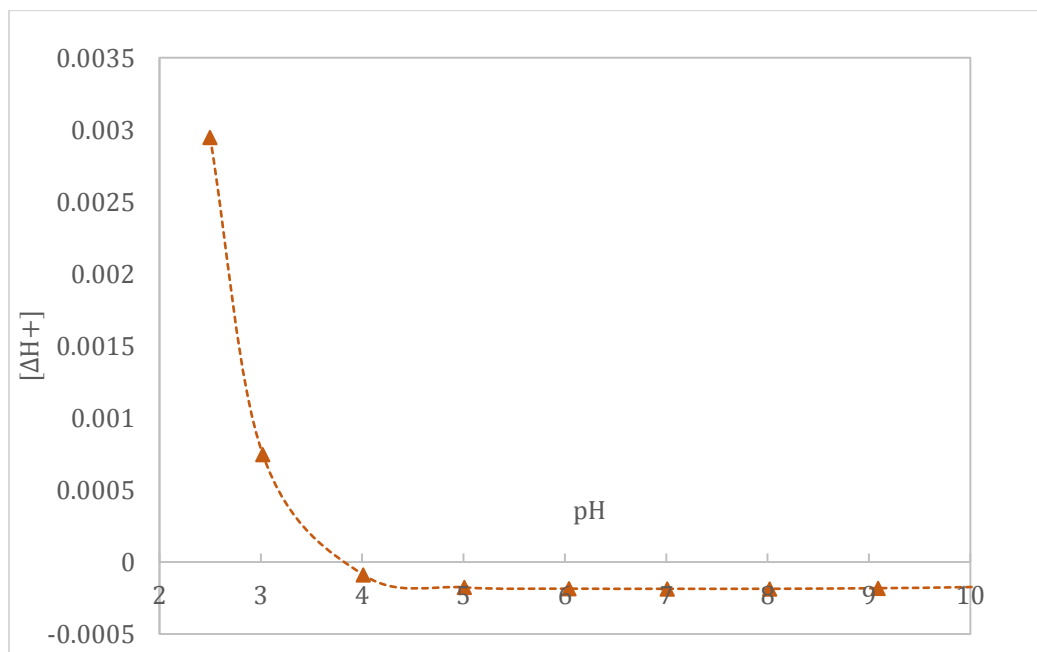
En la Figura 36 se observa que el CA-F400 presenta una carga positiva a un valor de pH de 2.5, por lo que especies como el Fe(III) y Fe(II) solo se podrían anclar a la superficie del CA-F400 mediante un intercambio iónico (Pakula, 1998). Asimismo, se observa que la carga superficial del CA-F400 se mantiene positiva hasta un valor de pH de 7.8, lo cual sugiere que podría haber una interacción electrostática entre las especies de arsénico y la superficie de CA-F400 por debajo de este valor. De la misma manera se obtuvo el valor de PZC para CA-F400 (Figura 36) sometido a una oxidación previa con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Con base a la distribución de carga y el valor de PZC, la presencia de este agente oxidante provoca que el valor de PZC sea ligeramente más ácido, lo cual indicaría que la presencia  $\text{H}_2\text{O}_2$  promueve la formación de grupos ácidos de oxígeno en la superficie del CA-F400 tal como ha sido observado por Pakula (1998).

Por el contrario, el adsorbente FeOx muestra una distribución de carga mayormente negativa (Figura 37) lo que permite que la interacción electrostática entre las especies de As(V) y este adsorbente se no se verán favorecidas por encima de un valor de 3.82.

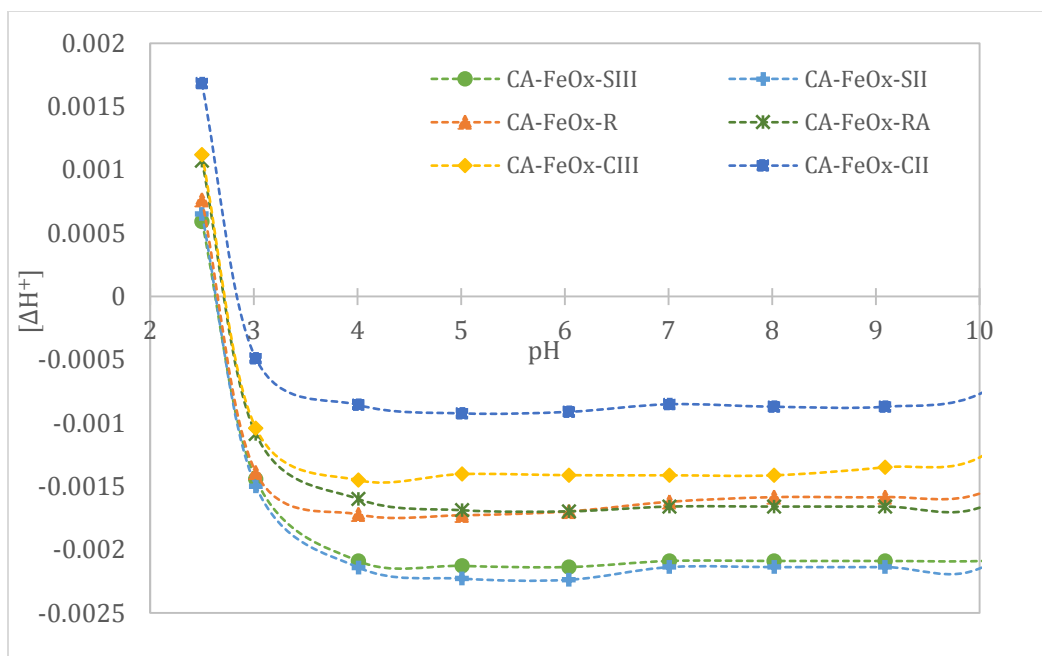
Asimismo, de acuerdo a los valores de distribución de carga que se presentan en la Figura 38 para los diferentes compósitos, muestran que la carga superficial original del CA-F400 se modifica después del proceso de impregnación de hierro. Este proceso genera que en todos los compósitos modificados el PZC sea más ácido que para los adsorbentes individuales de CA-F400 y FeOx. Por lo que se esperaría que su aplicación para la remoción de As(V) de efluentes, fuera favorecida a valores de pH ácidos.



**Figura 36.** Evolución de la carga superficial con respecto al pH de CA-F400 y CA-F400/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figura 37.** Evolución de la carga superficial con respecto al pH del adsorbente FeOx



**Figura 38.** Evolución de la carga superficial con respecto al pH para los diferentes compósitos

**Tabla 28.** Valores de PZC para los diferentes adsorbentes evaluados

| Adsorbente                            | PZC  |
|---------------------------------------|------|
| CA-F400                               | 7.82 |
| CA-F400/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6.91 |
| CA-FeOx-SII                           | 2.66 |
| FeOx                                  | 3.82 |
| CA-FeOx-SIII                          | 2.66 |
| CA-FeOx-CII                           | 2.91 |
| CA-FeOx-CIII                          | 2.78 |
| CA-FeOx-R                             | 2.68 |
| CA-FeOx-RA                            | 2.76 |





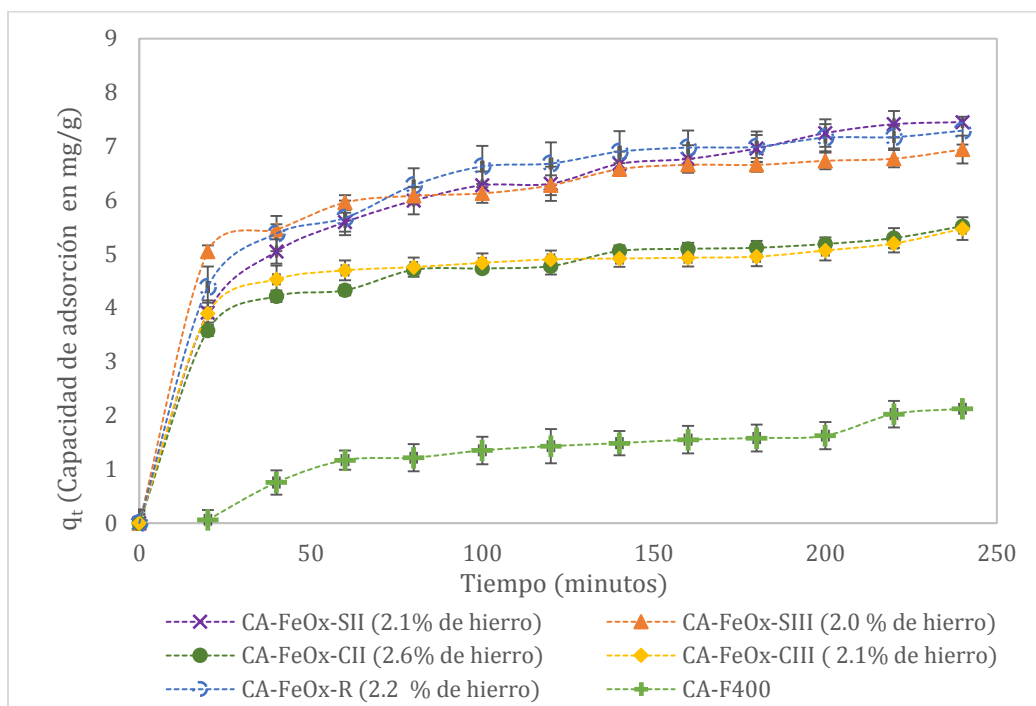
---

## 6. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO ÓXIDOS DE HIERRO (FeO<sub>x</sub>), CARBÓN ACTIVADO F-400 (CA-F400) Y EL COMPÓSITO (CA-FeO<sub>x</sub>)

### 6.1 Cinéticas de adsorción

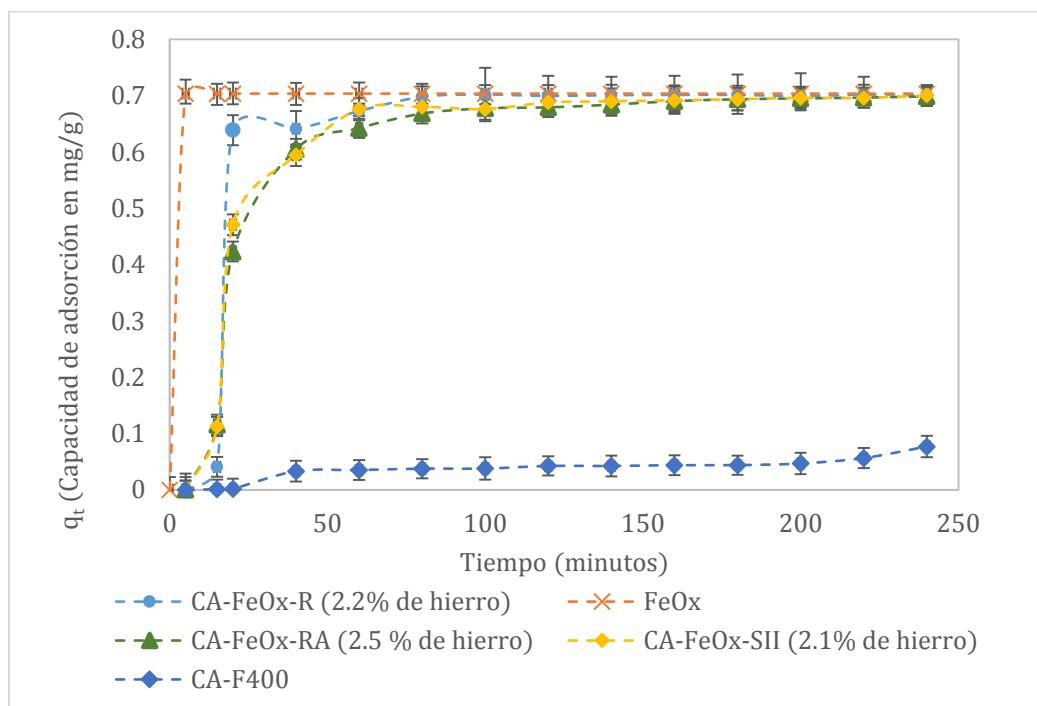
Con la finalidad de determinar el tiempo de equilibrio para la adsorción de As(V), se realizaron cinéticas de adsorción empleado los diferentes compósitos obtenidos con las diferentes sales de hierro y refinado. Para estas pruebas se utilizó una concentración inicial de As(V) de 31 mg/L para poder comparar con los resultados obtenidos por Gu y col. (2005), quienes reportan un mejor desempeño con compósitos obtenidos con Fe(II) de sal de cloruro. Los resultados muestran, que aunque hay diferencia en la capacidad de carga para los compósitos de Fe(II) y Fe(III), esta es más evidente en el medio de cloruros que en el medio de sulfatos, en donde la remoción de As(V) alcanzada con CA-FeO<sub>x</sub>-SII y CA-FeO<sub>x</sub>-R fue prácticamente la misma, logrando una capacidad de adsorción en el equilibrio de 7.3 y 7.29 mg/g, respectivamente (Figura 39). Lo anterior, muestra entonces que el refinado puede ser una opción adecuada para la generación de un adsorbente tipo CA-FeO<sub>x</sub>. El comportamiento de los compósitos obtenidos con las sales sulfato (CA-FeO<sub>x</sub>-SII, CA-FeO<sub>x</sub>-R, CA-FeO<sub>x</sub>-SIII) no muestran diferencias estadísticamente significativas entre ellos, lo anterior fue corroborado mediante el análisis ANOVA con medias de Tukey ( $p > 0.05$ ).

Por otro lado, se determinó la cinética de adsorción para CA-F400, observándose que la capacidad de adsorción de As(V) fue mínima, logrando apenas 2.23 mg/g, en comparación al CA-F400 que fue sometido a un proceso de impregnación con las diferentes sales de hierro. Así entonces, se encontró que independientemente del porcentaje de hierro impregnado en CA-F400, existe una mayor afinidad entre el As(V) con los compósitos CA-FeO<sub>x</sub> obtenidos en medio de sulfatos (CA-FeO<sub>x</sub>-R, CA-FeO<sub>x</sub>-SII y CA-FeO<sub>x</sub>-SIII).



**Figura 39.** Cinética de adsorción de As(V) empleando 0.1 g de adsorbente con una concentración inicial de As(V) de 31 mg/L a un pH de 4.3

Debido a que el objetivo de este trabajo es evaluar la remoción de As(V) contenido en efluentes hidrometalúrgicos, a un nivel que permita su reúso, se realizaron cinéticas a bajas concentraciones. Para este propósito se empleó una concentración inicial de arsénico de 2 mg/L, que es una concentración típica de efluentes que han sido tratados mediante precipitación de As(V) con refinado (Ayala, 2014). En estas pruebas, se utilizaron los adsorbentes que presentaron el mejor desempeño de remoción de As(V) y con fines comparativos se incluyó al CA-F400 y FeOx. En la Figura 40 se observa que la cinética de adsorción de As(V) en CA-F400 es muy lenta, por el contrario, para los otros adsorbentes es muy rápida, alcanzándose el equilibrio en la primera hora. Cabe señalar que la mayor cinética y capacidad de adsorción de As(V) en el equilibrio se logra con el adsorbente FeOx, obteniendo una capacidad de adsorción de 703.8  $\mu\text{g/g}$ , lo cual era un resultado esperado, sin embargo, es importante notar que la diferencia con respecto a los compósitos CA-FeOx evaluados no es significativa, pese a que el contenido de hierro en estos es en promedio de 2%. Con base al análisis estadístico, se muestra que a excepción de CA-F400, todos los adsorbentes evaluados muestran un comportamiento estadísticamente similar ( $p > 0.05$ ).



**Figura 40.** Cinética de adsorción de As(V) empleando 0.1 g de diferentes adsorbentes con una concentración inicial de As(V) de 2 mg/L a un pH de 4.3

En la Tabla 29, se aprecia que los tres compósitos evaluados (CA-FeOx-R y CA-FeOx-RA y CA-FeOx-SII), logran remover As(V) hasta un nivel de concentración que se encuentra por debajo del LMP establecido por la OMS (10 µg/L), un resultado similar se observa para el adsorbente FeOx, en donde además el equilibrio se alcanza en los primeros 30 minutos. Pese a que el PZC del CA-F400 indica que éste se encuentra en mejores condiciones de atraer electrostáticamente a las especies de As(V), los resultados muestran que solo logra remover un 10.86%, producto de una lenta cinética de adsorción (Figura 40).

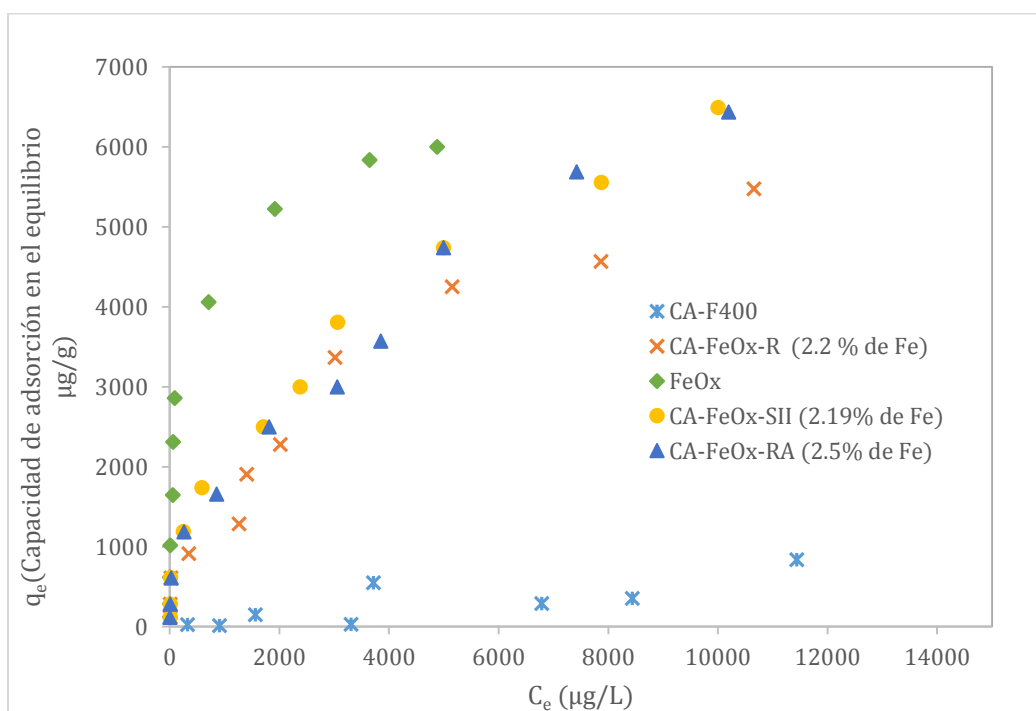
**Tabla 29.** Comparación de la capacidad de carga de As(V) en los diferentes adsorbentes

| Adsorbentes | C <sub>i</sub> (µg/L) | C <sub>f</sub> (µg/L) | q <sub>t</sub> (µg/g) | % remoción |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| CA-F400     | 2350                  | 2101                  | 76.8                  | 10.86      |
| FeOx        |                       | <4                    | 703.8                 | 99.82      |
| CA-FeOx-R   |                       | 7.99                  | 702.60                | 99.65      |
| CA-FeOx-RA  |                       | 8.94                  | 702.318               | 99.61      |
| CA-FeOx-SII |                       | 9.97                  | 702.00                | 99.57      |



## 6.2 Isotermas de adsorción empleando CA-F400, CA-FeOx-R, CA-FeOx-RA FeOx y CA-FeOx-SII

La Figura 41 muestra las diferentes isotermas de adsorción que se obtienen para los adsorbentes evaluados (CA-F400, CA-FeOx-R, CA-FeOx-RA, FeOx y CA-FeOx-SII), el pH de la solución se mantuvo constante mediante una solución buffer (pH= 4.3). Estos resultados muestran el FeOx tiene el mejor desempeño de remoción a las menores concentraciones de As(V) evaluadas, pero conforme la concentración aumenta, su desempeño es similar al de los compósitos CA-FeOx. Nuevamente, es evidente que la impregnación del carbón activado con óxido de hierro, mejora la capacidad de adsorción de As(V).



**Figura 41.** Isotermas de adsorción de As(V) empleando diferentes adsorbentes y una temperatura de 25°C y un pH constante de 4.3



Para la interpretación de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de As(V) sobre los diferentes materiales adsorbentes se emplearon los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich y un resumen de los parámetros obtenidos se presenta en la Tabla 30. Para todos los adsorbentes con contenido de FeOx se observó una mejor tendencia de ajuste hacia el modelo de Freundlich, lo cual se atribuye a la heterogeneidad de la superficie de los adsorbentes, en el caso del FeOx, la heterogeneidad se atribuye a la posible precipitación conjunta del Al(III) que se encuentra presente en el refinado. En el caso del CA-FeOx-RA se observó un ajuste indistinto al modelo de Langmuir y Freundlich, lo cual muestra la dificultad que puede haber para aplicar estos modelos a superficies tan heterogéneas, y que por ejemplo en el caso de sistemas similares como los suelos, se ha recurrido a la aplicación de diferentes variaciones de estos modelos, incluido el denominado isoterma modificada de Langmuir-Freundlich (Jeppu y Clement, 2012), sin embargo tales cálculos están fuera del alcance y objetivos de este trabajo.

**Tabla 30.** Parámetros de las isothermas de Langmuir y de Freundlich de la adsorción de As(V) en diferentes adsorbentes a 25°C y un pH constante de 4.3

| T(°C) | Adsorbente  | Modelo     | Parámetros    |                             |                          |
|-------|-------------|------------|---------------|-----------------------------|--------------------------|
|       |             |            | K             | b <sub>max</sub>            | R <sup>2</sup>           |
| 25    | CA-F400     | Langmuir   | 0.0621        | 149.25                      | 0.3932                   |
|       |             | Freundlich | 1/n<br>0.8835 | K <sub>F</sub><br>9.563     | R <sup>2</sup><br>0.6868 |
|       | FeOx        | Langmuir   | K<br>44.05    | b <sub>max</sub><br>1.25e+4 | R <sup>2</sup><br>0.7173 |
|       |             | Freundlich | 1/n<br>0.4312 | K <sub>F</sub><br>220.95    | R <sup>2</sup><br>0.8144 |
|       | CA-FeOx-R   | Langmuir   | K<br>16.366   | b <sub>max</sub><br>3333.33 | R <sup>2</sup><br>0.7842 |
|       |             | Freundlich | 1/n<br>0.4552 | K <sub>F</sub><br>74.76     | R <sup>2</sup><br>0.9234 |
|       | CA-FeOx-RA  | Langmuir   | K<br>17.60    | b <sub>max</sub><br>5000    | R <sup>2</sup><br>0.9641 |
|       |             | Freundlich | 1/n<br>0.4801 | K <sub>F</sub><br>73.51     | R <sup>2</sup><br>0.9645 |
|       | CA-FeOx-SII | Langmuir   | K<br>16.80    | b <sub>max</sub><br>5000    | R <sup>2</sup><br>0.764  |
|       |             | Freundlich | 1/n<br>0.478  | K <sub>F</sub><br>78.74     | R <sup>2</sup><br>0.9399 |



---

En el caso del carbón activado, no es posible ser concluyente, ya que el factor de ajuste  $R^2$  está muy lejos de la unidad para ambos modelos. Sparks (2003) determinó que el adsorbente CA-F400, muestra un comportamiento de isoterma tipo C, lo cual indica que no existe una afinidad entre el adsorbente y el adsorbato y por lo tanto no hay una unión específica entre el As (V) y el CA-F400. Esto está en línea con lo reportado en la Tabla 4, en donde se muestra que diferentes autores recurren a métodos de activación química y física de diferentes carbones activados, con la finalidad de aumentar la afinidad por los aniones de arsénico. Sin embargo, y a pesar de la aplicación de estos tratamientos, no se han observado capacidades de adsorción similares a las alcanzadas por los óxidos de hierro.

### **6.2.1 Evaluación del efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción**

Para evaluar el efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción se realizaron pruebas a 40 °C, el pH se mantuvo constante mediante una solución buffer (pH=4.3). De la misma manera que en las pruebas anteriores, se determinaron los parámetros correspondientes a cada modelo evaluado (Tabla 31). De acuerdo con lo reportado por otros autores (Mondal y col., 2007), la temperatura no es un parámetro que afecte la capacidad máxima de adsorción de As(V). Sin embargo, con base a los resultados obtenidos (Figura 42) se observa que la capacidad de adsorción de As(V) con FeOx, en el equilibrio, se incrementa exponencialmente a diferencia de lo observado en las pruebas realizadas a 25°C. Así también se observa el mismo comportamiento, pero en menor magnitud para los casos en que se emplearon los adsorbentes, CA-FeOx-RA y CA-FeOx-SII, y para los cuales se observa que la capacidad de adsorción de As(V) en el equilibrio se incrementa con respecto a las pruebas realizadas a 25°C. Por el contrario, para el compuesto CA-FeOx-R la capacidad de adsorción se ve ligeramente afectada con el incremento de la temperatura.

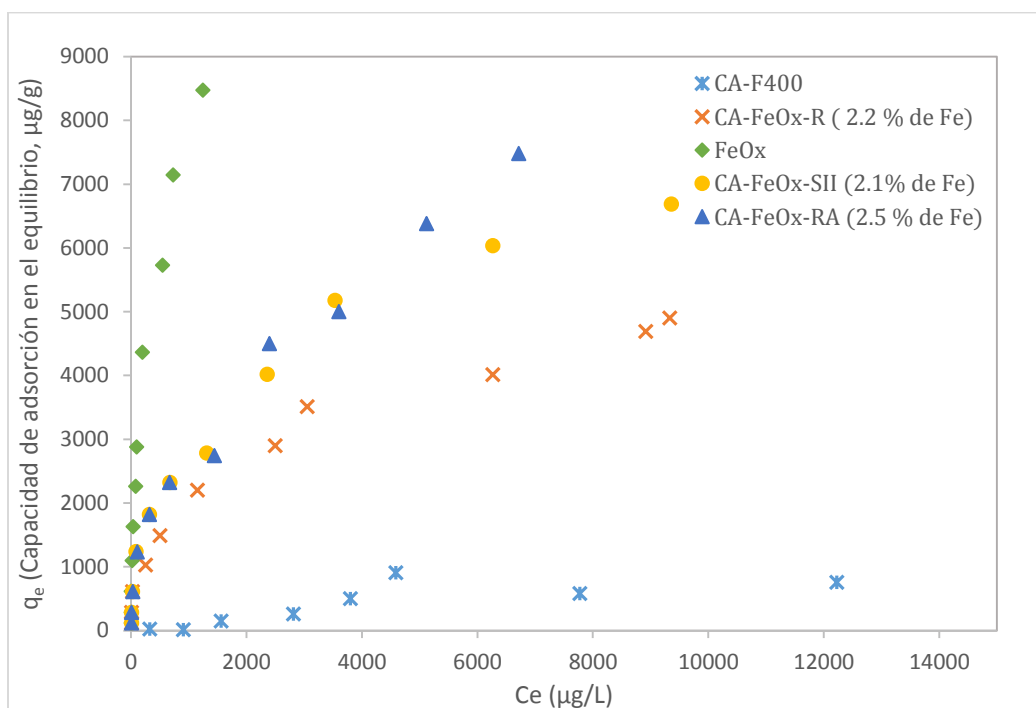


De acuerdo con estos resultados se puede establecer que cuando existe un mayor porcentaje de hierro cargado en CA-F400, la adsorción de As(V) se ve más favorecida con el aumento de la temperatura, esto se debe a que la adsorción de As(V) en óxidos de hierro es un proceso de naturaleza endotérmica de acuerdo a lo reportado por Parck y col.(2009), sin embargo en el caso en donde se empleó el compósito (CA-FeOx-R) se observa un efecto contrario.

El parámetro  $R^2$  del modelo de Freundlich para las isothermas realizadas a 40°C indica que la adsorción de As(V) sigue el mismo comportamiento observado a una temperatura de 25°C.

**Tabla 31.** Parámetros de los isothermas de Langmuir y de Freundlich de la adsorción de As(V) en diferentes adsorbentes a 40°C.

| T (°C)      | Adsorbente | Modelo     | Parámetros             |                        |                      |
|-------------|------------|------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 40          | CA-F400    | Langmuir   | <b>K</b>               | <b>b<sub>max</sub></b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 0.057                  | 434.78                 | 0.4757               |
|             | CA-F400    | Freundlich | <b>1/n</b>             | <b>K<sub>F</sub></b>   | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 1.146                  | 42.513.91              | 0.8729               |
|             | FeOx       | Langmuir   | <b>K</b>               | <b>b<sub>max</sub></b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 44.24                  | 33333.33               | 0.7731               |
|             | FeOx       | Freundlich | <b>1/n</b>             | <b>K<sub>F</sub></b>   | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 0.6384                 | 120.53                 | 0.9248               |
|             | CA-FeOx-R  | Langmuir   | <b>K</b>               | <b>b<sub>max</sub></b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 17.45                  | 5000                   | 0.9428               |
|             | CA-FeOx-R  | Freundlich | <b>1/n</b>             | <b>K<sub>F</sub></b>   | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 0.4552                 | 82.39                  | 0.9555               |
|             | CA-FeOx-RA | Langmuir   | <b>K</b>               | <b>b<sub>max</sub></b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|             |            |            | 14.18                  | 10000                  | 0.8729               |
| CA-FeOx-RA  | Freundlich | <b>1/n</b> | <b>K<sub>F</sub></b>   | <b>R<sup>2</sup></b>   |                      |
|             |            | 0.5461     | 63.53                  | 0.9521                 |                      |
| CA-FeOx-SII | Langmuir   | <b>K</b>   | <b>b<sub>max</sub></b> | <b>R<sup>2</sup></b>   |                      |
|             |            | 13.96      | 10000                  | 0.7883                 |                      |
| CA-FeOx-SII | Freundlich | <b>1/n</b> | <b>K<sub>F</sub></b>   | <b>R<sup>2</sup></b>   |                      |
|             |            | 0.5461     | 63.533                 | 0.9255                 |                      |



**Figura 42.** *Isotermas de adsorción de As(V) empleando diferentes adsorbentes y una temperatura de 40°C y un pH constante de 4.3.*

### 6.2.2 Efecto del pH en la adsorción de As(V)

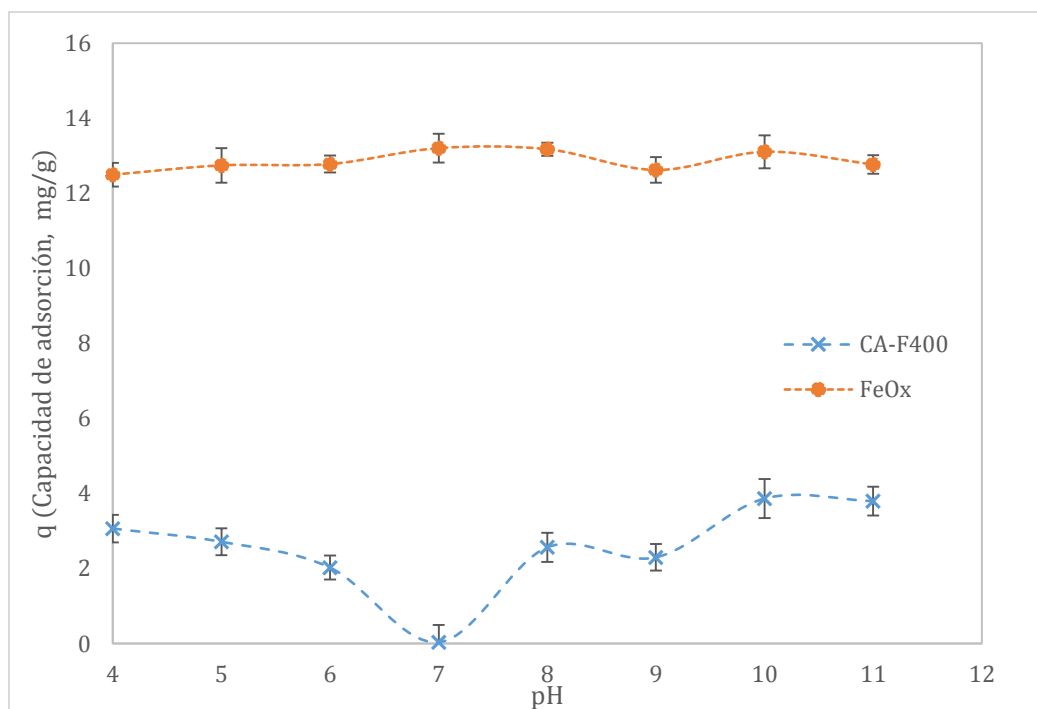
Estas pruebas se realizaron con el propósito de determinar el efecto del pH inicial en la capacidad de adsorción de As(V). La Figura 43 muestra que el caso en donde se empleó el CA-F400 la capacidad de adsorción de As(V) disminuye prácticamente a un 0.27% (0.036 mg/g) a un valor de pH 7, esto se debe a que este intervalo está muy cerca del PZC de CA-F400, por lo cual la atracción electrostática entre la especie predominante de arsénico ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) y la superficie de CA-F400 es muy débil debido a las fuerzas de repulsión. Asimismo, se puede observar que, por encima de un valor de pH de 8, la capacidad de adsorción de As(V) aumenta en el intervalo de pH de 8 (2.56 mg/g) a 9 (2.30 mg/g), sin embargo, ambos valores se encuentran dentro del error experimental, por lo que se podría asegurar que tienen un comportamiento similar a lo observado en el intervalo de pH de 4 a 6. Por otra parte es posible apreciar que a valores de pH más alcalinos (10 y 11) la capacidad de adsorción de arsénico aumenta ligeramente (3.86 mg/g).



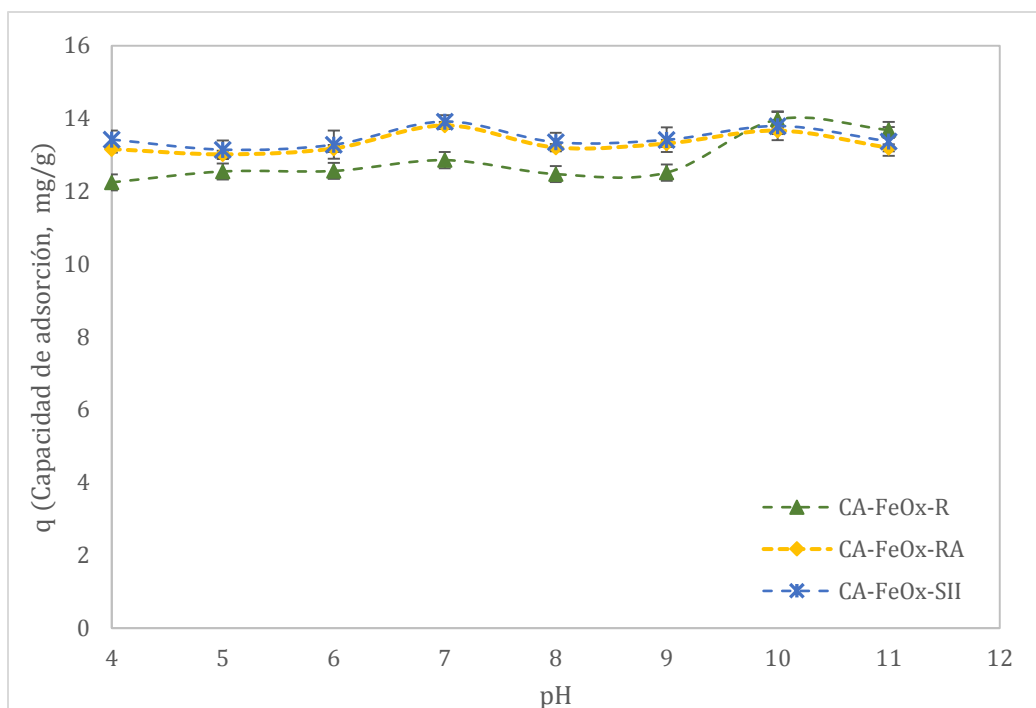


Por otra parte, de acuerdo con el análisis por medias de Tukey, el comportamiento entre los adsorbentes FeOx y CA-FeOx-R se puede considerar estadísticamente similar ( $p > 0.05$ ) en base a la desviación de la capacidad de adsorción para ambos materiales, de igual forma ocurre entre los adsorbentes CA-FeOx-RA y CA-FeOx-SII ( $p > 0.05$ ).

Así mismo, la capacidad de carga promedio de arsénico en los compósitos así como en el adsorbente FeOx, fue de 13.6 mg/g, (Figuras 43 y 44). El buen desempeño de adsorción observado en todo el intervalo de pH estudiado para los compósitos descritos en la Figura 44 así como para el adsorbente FeOx, se debe principalmente a que el mecanismo por el cual el As(V) se adsorbe, es por la formación de complejos de esfera interna. Es por esta razón que la presencia de iones  $\text{OH}^-$  en la solución no genera una inestabilidad entre los enlaces de arsénico y la superficie hidroxilada del óxido, evitando a la vez un decremento significativo en la capacidad de adsorción de As(V). Consiguientemente, esta propiedad les genera ventaja ante el uso de otros adsorbentes ya que permite el uso de estos materiales para el tratamiento de efluentes hidrometalúrgicos, los cuales comúnmente presentan pH ácidos.



**Figura 43.** Efecto del pH inicial en el proceso de adsorción de As(V) empleando CA-F400 y FeOx y una concentración inicial de As(V) de 4 mg/L.



**Figura 44.** Efecto del pH inicial en el proceso de adsorción de As(V) empleando CA-FeOx-R, CA-FeOx-RA y CA-FeOx-SII y una concentración inicial de As(V) de 4 mg/L

### 6.3 Evaluación del proceso de adsorción en una muestra de agua superficial

Dado que al evaluar el efecto de pH se observa que la remoción de As(V) es posible a valores de pH en un intervalo típico (6 a 8) para el tratamiento de agua, se consideró evaluar la aplicación de los compósitos que presentaron los mejores resultados de remoción de As(V). Para este propósito, se empleó una muestra de agua de la presa “Los Burrones”, ubicada en el municipio de Guanajuato. Las características fisicoquímicas y la composición química de esta muestra de agua se presentan en las Tablas 32 y 33, respectivamente. El valor de ORP indica que el agua se encuentra bajo condiciones reductoras, por lo cual la muestra de agua fue acidificada y preparada para el correspondiente análisis de As(III) y As(V). De acuerdo con el análisis de EAAHG la mayoría del arsénico presente en la muestra está en forma de As (V) (57.96%), por lo que con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración de As(III), se realizaron pruebas con y sin adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Asimismo, para evaluar el desempeño de los diferentes compósitos empleados, se realizaron pruebas utilizando diferentes relaciones masa de adsorbente y volumen.



Por otra parte, se realizó un análisis turbidimétrico para la determinación de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , los cuales se presentan en una concentración de 27.6 mg/L. La presencia de estos iones puede ser determinante durante el proceso de retención de arsénico. Aunque existen reportes en la literatura en donde se ha observado que estos iones no afectan la adsorción de arsénico (Gu y col., 2005).

**Tabla 32.** Características fisicoquímicas de la muestra problema de agua superficial

|   |              |
|---|--------------|
| <b>T(°C)</b>                              | <b>25.85</b> |
| <b>pH</b>                                 | 6.8          |
| <b>Ce(mS/cm)</b>                          | 0.0007       |
| <b>ORP (mV)</b>                           | -33.5        |
| <b>O.D.(%)</b>                            | 40.7         |
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/L)</b> | 27.6         |
| <b>As(III) (µg/L)</b>                     | 28.44        |
| <b>As(V) (µg/L)</b>                       | 39.22        |
| <b>As Total (µg/L)</b>                    | 67.66        |
| <b>TDS (ppm)</b>                          | 731          |

**Tabla 33.** Análisis químico multielemental de la muestra problema

| <b>Ca</b>     | <b>Fe</b> | <b>K</b> | <b>Li</b> | <b>Mg</b> | <b>Mn</b> | <b>Na</b> | <b>Pb</b> | <b>Zn</b> | <b>Ba</b> | <b>Cu</b> |
|---------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>mg/L</b>   |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |
| <b>137.33</b> | 0.6165    | 3.320    | <0.010    | 112.039   | 3.29      | 25.04     | 0.0211    | 0.0173    | 0.0822    | 0.754     |

La Tabla 34 presenta un resumen de los resultados obtenidos, en donde es posible apreciar que cuando hay presencia de As(III), el mayor porcentaje de adsorción se logra con el compuesto CA-FeOx-SII y se logran concentraciones de arsénico total por debajo del LMP establecido por la OMS ( $\text{As} < 10 \mu\text{g/L}$ ). Aunque se pueden obtener resultados similares con el precipitado FeOx, esto solo es posible cuando se tiene una relación de masa/volumen de 6 g/L. Lo anterior, se atribuye a que la oxidación parcial de As(III) a As(V) es posible en presencia de especies como la schwermannita. De acuerdo, a lo reportado por Paikaray y col. (2014) esta oxidación se ve más favorecida cuando la relación Fe(III)/As(III) es mayor. Sin embargo, esto contribuiría a una pérdida del hierro contenido en el compuesto, ya que el Fe(III) presente como óxido de hierro, actuaría como un agente oxidante reduciéndose a Fe(II).



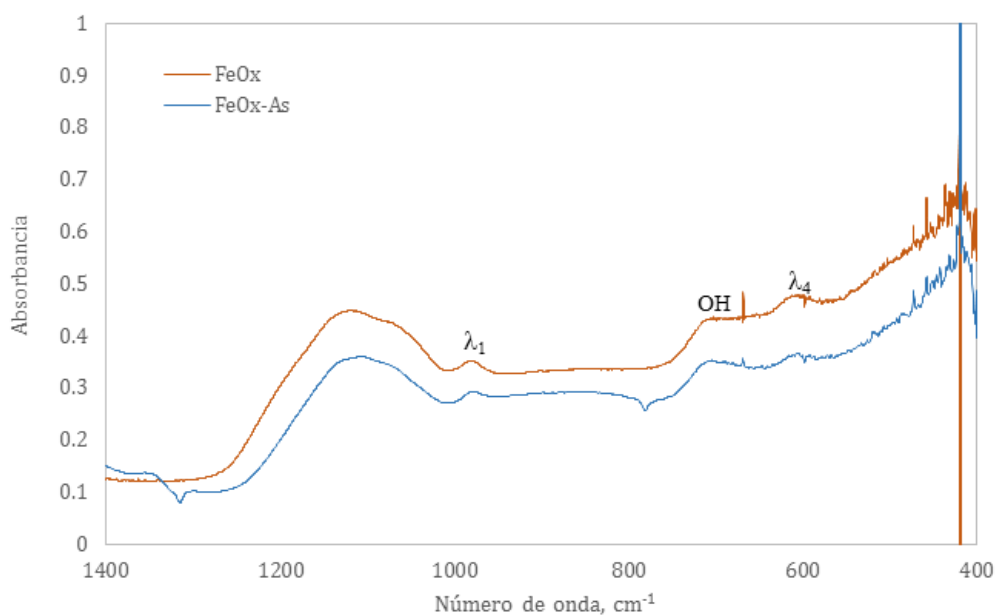
Por otro lado, en ausencia de As(III) se observa que todos los adsorbentes evaluados pueden lograr remover arsénico a concentraciones que se encuentran por debajo de 10 µg/L. No obstante, los resultados obtenidos con el adsorbente FeOx muestran un menor desempeño en la adsorción de As(V). Lo anterior se puede atribuir a que el óxido de hierro libera una considerable concentración de iones sulfato como se observa en la Tabla 34, lo cual en apariencia provoca un decremento en la adsorción de arsénico total. Este aumento en concentración de iones  $SO_4^{2-}$  con respecto a la concentración inicial (Tabla 32), genera además un aumento en el valor de conductividad (Tabla 34). La presencia de una alta concentración de sulfatos está en línea con los espectros IR observados en la sección 4.3, los cuales corroboran la presencia de iones sulfatos físicamente adsorbidos en la estructura de la schwermannita, que de acuerdo a lo reportado por Trensitsi y col. (2014) la disolución de estos iones surge por la agitación mecánica durante el proceso de adsorción.

**Tabla 34.** Parámetros de la muestra problema de agua superficial después del proceso de adsorción

|              | Relación masa/volumen (g/L) | Adsorbente  | pH   | Conductividad (mS/cm) | ORP (mV) | O.D. (%) | $SO_4^{2-}$ (mg/L) | As total (µg/L) |
|--------------|-----------------------------|-------------|------|-----------------------|----------|----------|--------------------|-----------------|
| Sin $H_2O_2$ | 1                           | CA-FeOx-R   | 2.89 | 7.89                  | 551      | 72       | 42.5               | 29.98           |
|              |                             | CA-FeOx-SII | 2.63 | 8.56                  | 549      | 75       | 50.28              | 12.87           |
|              |                             | FeOx-R      | 2.96 | 11.5                  | 527      | 72       | 100.6              | 21.49           |
|              | 3                           | CA-FeOx-R   | 2.95 | 8.57                  | 548      | 72       | 76.15              | 21.52           |
|              |                             | CA-FeOx-SII | 2.65 | 9.04                  | 549      | 72       | 51.57              | 8.9             |
|              |                             | FeOx-R      | 2.63 | 6.21                  | 596      | 72       | 200.98             | 19.44           |
|              | 6                           | CA-FeOx-R   | 2.65 | 8.42                  | 458      | 72       | 160.14             | 20.87           |
|              |                             | CA-FeOx-SII | 2.78 | 8.18                  | 541      | 72       | 83.32              | 7.9             |
|              |                             | FeOx        | 2.65 | 5.41                  | 586      | 72       | 300.98             | 9.88            |
| Con $H_2O_2$ | 1                           | CA-FeOx-R   | 2.78 | 7.46                  | 450      | 72       | 68.9               | <4              |
|              |                             | CA-FeOx-SII | 2.63 | 8.65                  | 424      | 72       | 46.96              | <4              |
|              |                             | FeOx-R      | 2.98 | 8.96                  | 486      | 72       | 114.36             | 14.96           |
|              | 3                           | CA-FeOx-R   | 2.98 | 7.04                  | 427      | 73       | 76.54              | <4              |
|              |                             | CA-FeOx-SII | 2.96 | 8.45                  | 440      | 72       | 52.6               | <4              |
|              |                             | FeOx        | 2.66 | 7.89                  | 518      | 72       | 192.81             | 10.51           |
|              | 6                           | CA-FeOx-R   | 2.49 | 8.96                  | 434      | 72       | 139.76             | <4              |
|              |                             | CA-FeOx-SII | 2.65 | 8.42                  | 458      | 72       | 91.12              | <4              |
|              |                             | FeOx-R      | 2.95 | 8.56                  | 493      | 72       | 366.05             | 8.35            |



Para determinar si el As(V) se encuentra adsorbido en el óxido de hierro, se realizó una comparación del espectro del adsorbente FeOx antes y después del proceso de adsorción, observándose que las bandas  $\lambda_1$  y  $\lambda_4$ , correspondientes a los grupos sulfato presentes en la schwermannita se presentan con menor intensidad después de la adsorción de As(V) (Figura 45). De acuerdo a lo reportado por Trensitsi y col. (2014), esto se atribuye a la activación de un mecanismo de intercambio iónico entre las especies de As(V) por los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  que se encuentran quimisorbidos en la superficie hidroxilada. Este autor, menciona que dicho mecanismo es la clave para que especies como la schwermannita muestren un mejor desempeño de adsorción de arsénico en comparación con otras especies como la goethita. Lo anterior podría dar respuesta al porque los compósitos preparados con sales de sulfato muestran un mejor desempeño en la adsorción de arsénico.



**Figura 45.** Espectro IR del adsorbente antes (FeOx) y después (FeOx-As) del proceso de adsorción



#### 6.4 Evaluación del proceso de desorción de As (V) empleando NaOH y NaCl

Con el objetivo de evaluar el proceso de desorción de arsénico y la posible regeneración del adsorbente, se realizaron pruebas utilizando los compósitos que presentaron la mayor remoción de arsénico, asimismo, con el objetivo de evaluar la estabilidad de los óxidos de hierro, se consideró incluir pruebas de desorción utilizando muestras de óxidos de hierro cargado con arsénico.

Como se observó en Tabla 15, la posible presencia de arsénico en los adsorbentes preparados a partir de la solución de refinado, puede ser una limitante durante el cálculo de los balances de masa para determinar la eficiencia de desorción, es por esta razón que se realizó un análisis de arsénico para los adsorbentes FeOx y CA-FeOx-R, mediante una elución con H<sub>2</sub>O/HCl. De acuerdo con los resultados obtenidos, solo en el caso del adsorbente FeOx obtenido a partir de solución de refinado se observó liberación de una concentración considerable de arsénico (Tabla 35), por lo tanto se optó por emplear el adsorbente FeOx obtenido sintéticamente. Contrario a lo observado anteriormente, el adsorbente CA-FeOx-R no parece incorporar arsénico en solución por lo que este fue empleado durante las pruebas de desorción.

**Tabla 35.** Cantidad de arsénico contenido en los adsorbentes preparados a partir de la solución de refinado

| Adsorbente | µg de As(V) /g de adsorbente |
|------------|------------------------------|
| CA-FeOx-R  | <4                           |
| FeOx       | 1488.89 ± 0.45               |

Para evitar la posible pérdida de hierro de los compósitos se optó por evaluar el desempeño de dos agentes eluentes como NaOH y NaCl, ya que se ha reportado anteriormente (Kumar y col. 2007) que estas soluciones pueden regenerar adsorbentes preparados a base de hierro. En la Tabla 36, se presentan los adsorbentes evaluados, así como la carga de As (V) empleada para estas pruebas.



**Tabla 36.** Capacidad de adsorción de pruebas realizadas a 25°C y un pH de 4.3, empleando una concentración inicial de arsénico de 5 mg/L para los diferentes adsorbentes empleados en las pruebas de desorción.

| Adsorbente  | q (µg/g) |
|-------------|----------|
| CA-FeOx-R   | 1476.69  |
| FeOx        | 1511.11  |
| CA-FeOx-SII | 1478.4   |

En las pruebas de desorción se evaluó el desempeño del agente eluente, la concentración del eluente, así como la relación eluente/masa de adsorbente. En las Tablas 37 a 40, se presentan los parámetros “ $\eta$ ” (que corresponde a la eficiencia de desorción) y “ $r$ ” (intervalo de error), los cuales muestran que los resultados de los experimentos de desorción son aceptables en todos los casos. Lo anterior, con base en que se encuentran dentro del intervalo de error experimental (5%) propuesto por Di Natale (2013). De acuerdo con estos resultados la mayor eficiencia de desorción se logra cuando se utiliza una solución 1M de NaOH, obteniendo una eficiencia de desorción de más del 90% para los tres adsorbentes evaluados. Lo anterior, se debe principalmente a que el valor de pH de la solución eluente se mantiene por encima de 13, valor en el cual la desorción de la especie predominante  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Figura 3) se ve favorecida debido a la saturación de los grupos  $\text{OH}^-$  en la superficie del adsorbente. Así mismo, se observa que la eficiencia de elución de arsénico aumenta con el aumento de la relación eluente/masa de adsorbente en el caso en donde se utilizó NaOH, aunque según lo reportado por algunos autores (Chaudhary y Farrell, 2014), esta relación puede disminuir si se aumenta la concentración del agente eluente.

En el caso en donde se utilizó el NaCl como agente eluente, la eficiencia de desorción fue nula, aún para una relación eluente/masa de adsorbente de 9 L/g. Lo anterior se atribuye a que el mecanismo por el cual se adsorbe arsénico en óxidos de hierro es por formación de complejos de esfera interna (Manning y col., 2002), y por lo tanto la retención de As(V) no se ve afectada por la presencia de los iones  $\text{Cl}^-$ .



Estos resultados demuestran que la regeneración del adsorbente es posible con el uso de una solución básica de NaOH, además un análisis químico realizado por EAA a la solución eluente, mostró que la disolución del hierro es de apenas 1.2 %, por lo que se esperaría que este adsorbente pudiera ser reutilizado.

**Tabla 37. Eficiencia de elución de As(V) empleando NaCl 0.1M**

| Adsorbente  | Relación eluente/masa adsorbente | r     | $\eta$  | Relación eluente/masa adsorbente | r      | $\eta$ |
|-------------|----------------------------------|-------|---------|----------------------------------|--------|--------|
| CA-FeOx-R   | 1L/g                             | 0.954 | 0.01239 | 9L/g                             | 0.9513 | 1.006  |
| CA-FeOx-SII |                                  | 1.00  | 0.1787  |                                  | 0.9567 | 0.9813 |
| FeOx        |                                  | 0.977 | 0.2218  |                                  | 1.0570 | 0.7343 |

**Tabla 38. Eficiencia de elución de As(V) empleando NaOH 0.1M**

| Adsorbente  | Relación eluente/masa adsorbente | R     | $\eta$ | Relación eluente/masa adsorbente | r     | $\eta$ |
|-------------|----------------------------------|-------|--------|----------------------------------|-------|--------|
| CA-FeOx-R   | 1L/g                             | 0.957 | 83.49  | 9L/g                             | 0.958 | 86.68  |
| CA-FeOx-SII |                                  | 1.009 | 89.55  |                                  | 0.953 | 91.45  |
| FeOx        |                                  | 0.999 | 84.37  |                                  | 0.974 | 89.53  |





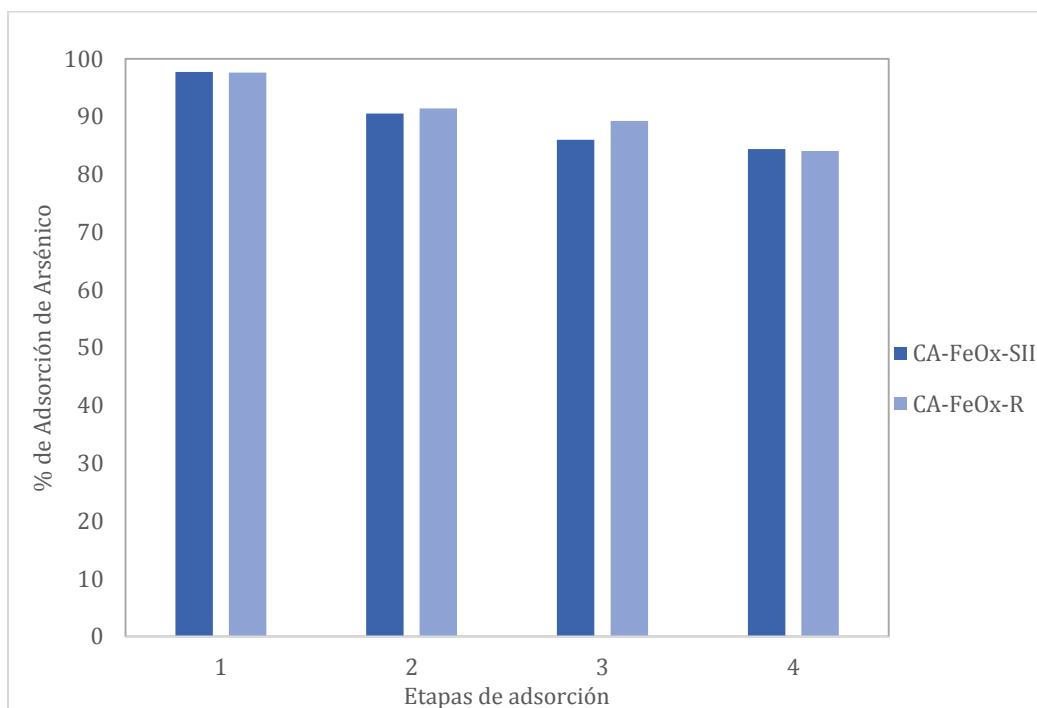
**Tabla 39.** Eficiencia de elución de As(V) empleando NaCl 1 M

| Adsorbente  | Relación eluente/masa adsorbente | r      | $\eta$ | Relación eluente/masa adsorbente | r     | $\eta$ |
|-------------|----------------------------------|--------|--------|----------------------------------|-------|--------|
| CA-FeOx-R   | 1L/g                             | 0.967  | 0.3305 | 9L/g                             | 1.010 | 7.18   |
| CA-FeOx-SII |                                  | 0.969  | 0.2679 |                                  | 0.962 | 2.02   |
| FeOx        |                                  | 0.9730 | 0.0228 |                                  | 0.993 | 0.058  |

**Tabla 40.** Eficiencia de elución de As(V) empleando NaOH 1M

| Adsorbente  | Relación eluente/masa adsorbente | r      | $\eta$ | Relación eluente/masa adsorbente | r      | $\eta$ |
|-------------|----------------------------------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|
| CA-FeOx-R   | 1L/g                             | 0.967  | 94.80  | 9L/g                             | 1.010  | 100    |
| CA-FeOx-SII |                                  | 0.9618 | 92.87  |                                  | 0.9564 | 95.23  |
| FeOx        |                                  | 1.0323 | 99.26  |                                  | 1.0257 | 99.26  |

Para evaluar la posible reutilización de CA-FeOx-R y CA-FeOx-SII, se realizaron 4 ciclos de desorción/adsorción. Para la regeneración del adsorbente se empleó una solución 1M de NaOH y una relación volumen de eluente /masa de adsorbente de 1 L/g. De acuerdo a la Figura 46 se observa que en ambos casos el porcentaje inicial de remoción que se tenía al inicio decrece de un 97.8 y 97.6 % a un 84.4 y 84.1% respectivamente, en la cuarta etapa de adsorción.



**Figura 46.** Variación en el porcentaje de remoción de As(V) durante las etapas de regeneración

Así también, en la Tabla 41 se muestra como la capacidad de adsorción de As(V) en ambos casos va decreciendo, conforme el adsorbente es sometido a el proceso de desorción, esto se debe a que durante la etapa de elución existe una disolución de hierro que, aunque como se mencionó anteriormente es mínima, afecta la capacidad de carga de As(V) conforme aumenta el número de ciclos.

**Tabla 41.** Variación en la capacidad de carga de As (V) durante los diferentes ciclos de regeneración de los adsorbentes, empleando una solución 1 M de NaOH

| Compósito   | Ciclo 1                     | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 |
|-------------|-----------------------------|---------|---------|---------|
|             | µg de As(V)/g de adsorbente |         |         |         |
| CA-FeOx-R   | 1476.69                     | 1382.55 | 1349.7  | 1270.95 |
| CA-FeOx-SII | 1478.4                      | 1368.9  | 1300.53 | 1276.35 |



Para corroborar si está disminución en la capacidad de adsorción de As(V) en el compósito se debe a la saturación del adsorbente o a la disolución de hierro contenido en el compósito, se analizó el contenido de hierro en cada uno de los compósitos en el ciclo 1 y en el ciclo final, los resultados de estos análisis se resumen en la Tabla 42. Así entonces, se observó que en el caso del compósito CA-FeOx-R el contenido de hierro disminuye un 8%, mientras que en el caso del adsorbente CA-FeOx-SII disminuye un 10%, esto da soporte a que la disminución de la capacidad de adsorción de As(V) se debe a la pérdida de hierro durante el proceso de desorción.

**Tabla 42.** *Contenido de hierro medido en adsorbentes después de diferentes ciclos de desorción*

| <b>Compósito</b> | <b>Ciclo 1</b>                      | <b>Ciclo 4</b> |
|------------------|-------------------------------------|----------------|
|                  | <b>mg de Fe(III)/g de compósito</b> |                |
| CA-FeOx-R        | 17.65                               | 16.37          |
| CA-FeOx-SII      | 13.65                               | 12.36          |



---

## CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo confirman que bajo las condiciones experimentales evaluadas es posible generar un compósito adsorbente tipo carbón activado-óxido de hierro, a partir de la impregnación de carbón activado empleando una solución industrial de refinado. Asimismo, se estableció que las condiciones en las cuales se favorece una remoción de arsénico por debajo de  $10 \mu\text{g/L}$ , es empleando una relación masa/volumen de  $3 \text{ g/L}$  para una concentración inicial de  $\text{As(V)}$  de  $2000 \mu\text{g/L}$  a un valor de pH de 4.3 y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, se concluye que si bien hay diferencias entre la capacidad de impregnación de hierro en carbón activado cuando este se encuentra como  $\text{Fe(II)}$  o  $\text{Fe(III)}$ , estas diferencias son relevantes solo en medio de cloruros, ya que en medio de sulfatos no representó una limitante para la preparación de los compósitos adsorbentes.

Si bien, la presencia de otros iones, durante el proceso de impregnación de hierro, parece afectar este proceso, esto solo se observa en el caso de los compósitos preparados con soluciones sintéticas, no así en el caso de la solución de refinado. Lo anterior sin embargo, se encontró que estaba en relación al uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la pruebas con refinado, cuya presencia parece favorecer la formación de grupos funcionales de oxígeno en la superficie del carbón activado, favoreciendo con ello la impregnación de  $\text{Fe(III)}$ .

Una caracterización mediante espectroscopia de IR del compósito adsorbente generado a partir de refinado, muestra que la posible especie de hierro impregnada en el carbón activado es tipo schwermannita, la cual presenta iones sulfato en su estructura y esto parece ser la característica relevante para los resultados de adsorción de  $\text{As(V)}$  observados en los compósitos preparados en medio de sulfatos.

Así también, mediante observaciones con un microscopio electrónico de barrido se determinó que las sales de  $\text{Fe(II)}$  pueden difundir a través de los poros de CA-F400, mientras que en los compósitos preparados con las sales de  $\text{Fe(III)}$  muestran que la especie schwermannita se deposita mayormente en la superficie externa de la partícula de CA-F400.



---

En general se observó que el mejor desempeño de adsorción se logra cuando se utilizan sales de sulfato como medio de impregnación de CA-F400, independientemente si se trata de una sal de Fe(III) y de Fe(II). Esto se atribuye a la posible activación de un mecanismo de intercambio iónico entre los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , contenidos en la estructura de la schwhermanita y la especie  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

En base a los experimentos en donde se evaluó el efecto del pH y la temperatura en la adsorción de As(V), se determinó que el primero no es un parámetro que afecte el porcentaje de retención de As(V) debido al mecanismo por el cual el arsénico es retenido en la especie Schwhermanita. Mientras que la temperatura mostró tener un efecto mínimo en la capacidad máxima de adsorción de los diferentes compósitos CA-FeOx.

Los resultados de las pruebas de desorción de As(V) permitieron establecer que el agente eluente más apropiado para la regeneración del adsorbente CA-FeOx es una solución 1M de NaOH, ya que se lograron porcentajes de elución de hasta el 99% de As(V), lo cual permitió reutilizar el adsorbente durante cuatro ciclos de adsorción/desorción.




---

## REFERENCIAS

- Abdel-Aty A.M., Ammar N.S., Ghafar H.H., Ali R.K. (2013) Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass, *Journal of Advanced Research*. 367–374.
- Ahmad M., Usman A. R. A., Lee S.S., Kim S., Joo J., Yang J. E., Ok Y.S. (2012) Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **18**, 198-204.
- Ahmann D., Roberts A.L., Krumholz L.R., Morel F.M.M. (1994) Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*. **371**, 750.
- Al-Degs Y.S. El-Barghouthi M. I., Khraisheh M., Ahmad M.N., Allen S.J. (2010) Effect of surface area, micropores, secondary micropores , and mesopores volumes of activated carbons on reactive dyes adsorption from solution. *Separation Science and Technology*. **39**, 97-111.
- Anderson L.C., Bruland K.W. (1991) Biochemistry of arsenic in natural waters: the importance of methylated species. *Environmental Science and Technology*. **25**: 420-427.
- Antelo J., Avena M., Fiol S., Lopez R., Arce F. (2005) Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. **285**, 476-486.
- Ayala Méndez, Diana Sarai (2014) Evaluación del mecanismo de remoción de arsénico durante el proceso de precipitación de iones férricos. Tesis de Maestría. Posgrado de Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 130 pp.
- Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H. (2010) Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*. 126–134.
- Bakatula E., Cukrowska E., Weiersbye I., Mihaly-Cozmuta L., Peter A., Tutu H. (2014) Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium sp.*). *Journal Geochemical Exploration*, 492–503.
- Bansal R.P., Donnet J.P., Stoeckli F. (1988) *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York.
- Bansal R.C., Goyal M. (2005) *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press.
- Brantes R. (2008) *Good practices and the efficient use of water in the mining Industry*, Chile: Chilean Copper Commission.
-



- 
- Benaissa H., Elouchdi M. (2007) Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing*. 614–622.
- Boehm H.P. (2002) Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. **40**, 145-149.
- Boily J.F., Gassman P.L., Peretyazhko T., Szanyi J., Zachara J.M. (2010) FTIR spectral components of schwertmannite. *Environmental Science and Technology*. **44**. 1185-1190.
- Budinova T., Petrov N., Razvigorova M., Parra J., Galiatsatou P. (2006) Removal of arsenic(III) from aqueous solution by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp and olive stones. *Industrial and Engineering Chemistry*. **45**, 1896–1901.
- Castro C.S., Guerreiro M.C., Goncalves M., Oliveira L.C.A., Anastácio A.S. (2009) Activated carbón/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. **164**, 609-614.
- Chaudhary B.K., Farrell J. (2014) Understanding regeneration of arsenate-loaded ferric hydroxide-based adsorbents. *Environmental Engineering Science*. **32**, 353-360.
- Chen, T.T, Cabri, L.J. (1986) Mineralogical overview of iron control in hydrometallurgical processing. In: Iron control in Hydrometallurgy. Ed: J.E. Dutrizac and Monhemious. Ellis Horwood, Chichester. 19-55.
- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F., Dempsey B. A. (2007) Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*. **41**: 1851-1858.
- Chen N., Jiang D.T., Cutler J., Kotzer T., Jia Y.F., Demopoulos, G.P., Rowson, J.W. (2009) Structural characterization of poorly-crystalline scorodite, iron(III)-arsenate coprecipitates and uranium mill neutralized raffinate solids using X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **11**, 3260–3276.
- Cherry J.A., Shaikh A.U., Tallman D.E., Nicholson R.V. (1979) Arsenic species as an indicator of redox condition in groundwater. *Journal of Hydrology*. **43**.
- Chuang C.L., Fan M., Xu M., Brown R.C., Sung S. (2005) Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere*. **61**: 478-483.
- Cullen W.R., Reimer K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*. **89**, 713-764.
- Davis J.A., Kent, D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy (Miner.-Water Interface Geochemistry.)*, **23**:176-260.
-



- 
- Diario Oficial de la Federación. NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, (2000). “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. Diario Oficial de la Federación.
- Di Natale F., Erto A., Lancia A., Musmarra D. (2008) Experimental, modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon, *Water Resources*. **42**, 2007–2016.
- Di Natale F.D., Erto A., Lancia A. (2013) Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. *Journal of Hazardous Materials*. 451–458.
- Duarte A.A.L.S., Cardoso S.J.A, Alcada A.J. (2009) Emerging and innovative techniques for arsenic removal applied to a small water supply system. *Sustainability*. **1**, 1288–1304.
- Eby, G.N. (2004) Principles of Environmental Geochemistry, Brooks/Cole-Thomson Learning, Pacific Grove, CA, 514.
- Edwards M., Benjamin M.M. (1989) Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes. *Water Environment Federation*. **61**, 1523-1533.
- EPA. (2000) Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. Washington, DC: EPA /815/R-00-028) US Environmental Protection Agency.
- Farmer V.C. (1974) The Infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*. London, 539pp.
- Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. Surface Structure. *Environmental Science and Technology*. **32**, 315-320.
- Feng N., Guo X., Liang S., Zhu Y., Liu J. (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*. **185**, 49-54.
- Ficklin W.H. (1983) Separation of arsenic (III) and arsenic (V) in ground waters by ion-exchange. *U.S. Geological Survey*. **5**, 371-373.
- Giménez J., Martínez M., Pablo J., Rovira M., Duro L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal Hazardous Materials*. **141**, 575-580.
- Goertzen L.S., Thériault K.D., Oikle A.M., Tarasuk A.C., Andreas H. A. (2010) Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. *Carbon*. **48**, 1252-1261.
- Gräfe M., Sparks D.L. (2006) Solid phase speciation of arsenic, in *Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health* (eds R. Naidu, E. Smith, G. Owens et al.), CSIRO Publishing, Collingwood, 75- 91pp.
-





- 
- Griffith P.R., Haseth J.A. (1986) Fourier transform infrared spectroscopy. Wiley, 656 pp.
- Gu Z., Fang J., Deng B. (2005) Preparation and evaluation of GAC- based Iron-Containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science and Technology*. **39**, 3833-3843.
- Guo X., Chen F. (2005) Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environmental Science and Technology*. **39**, 6808-18.
- Harrington J.M., Laforce M.J., Rember W.C., Fendorf S.E., Rosenweig R.F. (1998) Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alene Lake, Idaho. *Environmental Science and Technology*. **32**, 650-656.
- Henke K. R. (2009) Arsenic environmental chemistry, health threats and waste treatment. A John Wiley and Sons, Ltd., publication. United Kingdom. 569pp.
- Hung D.Q., Nekrasova O., Comptom R.G. (2004) Analytical method for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta* .**64**, 269-277.
- Jain C.K., Ali I. (2000) Arsenic occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*. **17**, 4304-4312.
- Jaramillo J., Álvarez P.M., Serrano V. G. (2010) Oxidation of activated carbon by dry and wet methods surface chemistry and textural modifications. *Fuel Processing Technology*. **91**, 1768-1775.
- Jekel M.R., Van J.H. (1989) Spezifischeent fernung von anorganichenspurenstoffenbei der Trink wasser aufbereitung. DVGW-Schriftenr. *Wasser* 62.
- Jeppu P.G., Clement T.P. (2012) A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*. **129**: 46-53.
- Jones C.A., Langner H.W., Anderson K., McDermott T.R., Inskeep W.P. (2000) Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. *Soil Science Society of American Journal*. **64**: 600-608.
- Jönhsen B.B. (1990). Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite. *Environmental Science and Technology*. **24**, 112-118.
- Jorgensen G.V. (1999) Copper Leaching, solvent extraction, and electrowinning technology, Society for Mining Metallurgy, and Exploration, Inc Littleton, Co, USA.
- Kamala C.T., Chu K.H., Char N.S. (2005) Removal of arsenic (III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass. *Water Research*. **39**, 2815–2826.
- Kappes, D.W. (2002) Precious metal heap leach design and practice. In Proceedings of the Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control, Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
-



- 
- Khoramzadeh E., Nasernejad B., Halladj R. (2013) Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **44**, 266–269.
- Kiyama M. (1974) Conditions for the formation of iron(II/III) oxide by the air oxidation of iron(II) hydroxide suspensions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **47**, 1646-1650
- Klaus P.R., Jain A., Loeppert R. H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*. **32**, 344-349.
- Kong S., Wang Y., Zhan H., Liu M., Liang L., Hu Q. (2014) Competitive adsorption of humic acid and arsenate on nanoscale iron–manganese binary oxide-loaded zeolite in groundwater, *Journal of Geochemical Exploration*. 220–225.
- Kulkarni R.M., Shetty K.V., Srinikethan G. (2014) Cadmium (II) and nickel(II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 1628–1635.
- Kumar G.P., Kumar P.A., Chakraborty S., Ray M. (2007) Uptake and desorption of copper ion using functionalized polymer coated silica gel in aqueous environment. *Separation and Purification Technology*. 47–56.
- Kwon J.H., Wilson L.D., Sammynaiken R. (2014) Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites. *Synthetic Metals*. **197**, 8-17.
- Lakshmipathiraj P., Narasimhan B.R.V., Prabhakar S., Bhaskar Raju G. (2006) Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal Hazardous Materials*. **B136**, 281-287.
- Li W.-G., Gong X.-J., Wang K., Zhang X.-R., Fan W.-B. (2014) Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon, *Bioresource Technology*. 166–173.
- Li Z., Jean J., Jiang W., Chang P., Chen C., Liao L. (2011) Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. **187**, 318-323.
- Liu Z., Zhang F. Sasai R. (2010) Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded from waste biomass. *Chemical Engineering Journal*. **160**, 57-62.
- Livesey N.T., Huang P.M. (1981) Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Journal Soil Science*. **131**
- Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J. (2002) Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. **255**, 52-58.
- Lorenzen L., van Deventer J.S.J., Landi W.M. (1994) Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon, *Minerals Engineering*. **8**, 45, 557–569.
-



- 
- Maeda S. (1994) Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. In *Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization*, J.O. Nriagu. John Wiley And Sons, Inc., New York, NY, 155-187
- Manning B.A., Goldberg S. (1997) Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils, *Soil Science*. **162**, 886–895.
- Manning B.A. Hunt M.L., Amrhein C. Yarmoff J.A. (2002) Arsenic (III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environmental Science and Technology*. **36**, 54-55.
- Manju G.N., Raji C., Anirudhan T.S. (1998) Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Research*.**32**, 3062–3070.
- Matis K.A., Zouboulis A.I., Zamboulis D., Valtadorou A.V. (1999) *Water Air Soil Pollut.* 111-297pp.
- McGeehan S.L., Fendorf S.E., Naylor D.V. (1998) Alteration of arsenic sorption in flooded-dried soils. *Soil Science Society of America Journal*. **62**, 828-833
- Mehta D., Mazumdar S., Singh S.K. (2015) Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *Journal of Water Process Engineering*.**7**, 244-265.
- Miller J. N., Miller J. C. (2002) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Pearson educación S.A. Nuñez de Balboa, Madrid.125-135 pp.
- Mohan D., Pittman C. U. (2007) Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. **142**, 1-53.
- Mondal P., Balomajumber C., Mohanty B. (2007) A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe<sup>3+</sup> impregnated activated carbon: effects of shaking time, pH and temperature. *Journal of Hazardous Materials*. **144**, 420-426.
- Moore J.N. (1994) Contaminant mobilization resulting from redox pumping in a metal-contaminated river-reservoir system. In *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. L.A. Baker (Ed.), American Chemical Society, Washington DC, .451-471.
- Murcott S. (1999) Appropriate remediation technologies for arsenic contaminated wells in Bangladesh. Presented at arsenic in Bangladesh ground water. Wagner College, Staten Island, New York.
- Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K. (2006) Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass. *Biorecourse Technology*. **97**, 483-487.
- Navarro P., Alguacil F.J. (2002) Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon. *Hydrometallurgy*.**66**, 101-105.
-



- 
- Nikita V.C., Alexander D.C. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Switzerland. 763 pp.
- Nuhoglu Y., Oguz E. (2003) Removal of copper (II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry*. **38**, 1627-1631.
- Oliveira L., Rios R., Fabris J., Garg V., Sapag K. (2002) Activated carbón/iron oxide magnetic composites for adsorption of contaminants in wáter. *Carbon*, **40**, 2177-2183.
- Oliveira L., Rios R., Fabris J., Garg V., Sapag K., Lago R. (2003) Clay -iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in wáter. *Applied Clay Science*. **22**, 169-177.
- Oros Ibarra, Eduardo (2008) Aplicación del proceso de precipitación de goethita, como medio de control y eliminación de hierro en operaciones hidrometalúrgicas de cobre. Tesis de Maestría. Posgrado de Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, pp.105
- Paikaray S., Essilfie-Dughan J., Gottlicher J., Pollok K., Peiffer S. (2014) Redox stability of As(III) on shwermannite surfaces. *Journal of Hazardous Materials*.**265**: 208-216.
- Pakula M., Biniak S., Swiatkowski A. (1998) Chemical and Electrochemical Studies of Interactions between Iron (III) Ions and an Activated Carbon Surface. *Langmuir*. **14**, 3082-3089.
- Pandey P.K., Sharma S.K., Sambhi S.S. (2015) Removal of lead (II) from waste water on zeolite-Nax. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**, 2604-2610.
- Parks G.A. (1990) Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An introduction. In Reviews in Mineralogy: *Mineral-Water Interface Geochemistry*, **23**, 133-175.
- Perrich J.R. (1981) Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment, CRC press, Inc., Boca Raton, FL.
- Pokherel D., Viraraghavan T. (2006) Arsenic removal from an aqueous solution by modified fungal biomass. *Water Research*. **40**, 549-552.
- Radovic L.R. (2000) Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Ranjan D., Talat M., Hasan S.H. (2009) Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. *Journal of Hazardous Materials*. **166**, 1050–1059.
- Regazzoni A.E., Urrutia G.A., Blesa M.A., Maroto A.J.G. (1981) Some observations in the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **43**, 1489-1493.
-



- 
- Reed B.E., Vaughan R., Jiang L.Q. (2000) As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*. **126**, 869-873.
- Ronda A., Martin-Lara M., Dionisio E., Blazquez G., Calero M. (2013) Effect of lead in biosorption of copper by almond shell, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 466–473.
- Saha J.C., Dikshit K., Bandyopadhyay M. (2001) Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water, in: M. Feroz Ahmed, M. Ashraf Ali, Z. Adeel (Eds.), *Technologies for Removal of Arsenic from Drinking Water*, Bangladesh University of Engineering and Technology and The United Nations University, Dhaka. 76–84.
- Schwertmann U., Cornell R.M. (2000) *Iron oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 188 pp.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) “A review of the source, behavior and distribution of Arsenic in natural waters”. *Applied Geochemistry*. **17**, 517-568.
- Stollenwerk K.G. (2003) Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch AH, Stollenwerk KG (Eds), *Arsenic in groundwater*. Kluwer Academic publishers. Boston.
- Sparks D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. Academic press, USA, 352pp.
- Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *Bioresource Technology*. **99**, 6017–6027.
- Suvais D., Hering J.G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science Technology*. **37**, 4182-4189.
- Strelko V., Malik D.J. (2002) Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. **250**, 213-220.
- Stumm W., Morgan J.J. (1981) “Aquatic Chemistry.” Wiley, New York.
- Swash P.M., Monhemius (1999) The removal and stabilization of arsenic from copper refining circuits by hydrothermal processing. *JOM*. **51**:30-33.
- Tang W., Su Y., Li Q., Gao S., Shang J.K. (2013) Superparamagnetic magnesium ferrite nano-adsorbent for effective arsenic (III,V) removal and easy magnetic separation. *Water Research*. **47**, 3624-3634.
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. (2003) Arsenic removal from drinking water using iron oxide coated sand. *Water Air Soil Pollution*. 142,95–111.
-



- 
- Tresintsi S., Simeonidis K., Pliatsikas N., Vourlias G., Patsalas P., Mitrakas M. (2014) The role of  $\text{SO}_4^{2-}$  surface distribution in arsenic removal by iron oxy-hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*. **213**, 145-151
- Tsang D.C.W. Production of activated carbon from wood waste by chemical activation technique and its application to industrial wastewater treatment. Trabajo Post-Doctoral. Institute for the Environment. The Hong Kong University of Science and Technology. 14 pp.
- Tsezos M. (1999) Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Process Metallurgy*. **9**, 171-173.
- Vaclavikova M., Gallios G., Hredzak S., Jakabsky S. (2008) Removal of Arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy*. **10**, 89-95.
- Vaishya R.C., Gupta S.K. (2003,b) “Coated sand filtration: An emerging technology for water Treatment”, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. **52**, 299-306.
- Violante A., Pigna M., Del Gaudio S., Cozzolino V., Banerjee D. (2009) Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides. 3. Nature, Mineralogy, and Reactivity of Iron (III) – Aluminum Precipitates. *Environmental Science Technology*, **43**, 1515 - 1521.
- Wang S., Gao B., Zimmerman A., Li Y., Ma L., Harris W., Migliaccio K.W. (2015) Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*. **175**, 391-395.
- Wilkie J.A., Hering J.G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid and Surface*. **107**, 97-100.
- WHO (2001) Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic compounds. 2nd edition. World Health Organization, Geneva.
- Xu H.B., Grimvall A. (2002) Effects of acidification and Natural Organic Materials on the Movility of Arsenic in the Enviroment, Department of Water and Environmental Studies, Linkping University.
- Yao S., Liu Z., Shi Z. (2014) Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal Enviromental Health Science and Engineering*. **12**, 58-64.
- Yin P., Xu Q., Qu R., Zhao G. (2009) Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption onto a novel silica gel matrix composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 228–232.
-



- 
- Young C. A., Robins R.G. (2000) The Stability of  $As_2S_3$  in relation to the precipitation of arsenic from process solutions. *Minor Elements*. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Littleton USA. 381-391pp.
- Zhang G., Qu J., Liu H., Cooper T.A., Wu R. (2007)  $CuFe_2O_4$ /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent form the removal of acid orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere*. **68**, 1058-1066.
- Zhang G., Ren Z., Zhang X., Chen J. (2013) Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. *Water Research*.**47**, 4022-4031.
- Zhang, F.S., Itoh H. (2006) Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide- $TiO_2$  adsorbent. *Chemosphere*. **65**, 125-131.
- Zobrist J., Dowdle J.A., Davis J.A., Oremland R.S. (2000) Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Enviromental Science and Technology*. **34**,4747-4753.

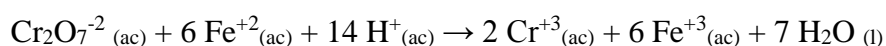


## APÉNDICE

### Apéndice A. Determinación de Fe(III) en solución

#### A1. Valoración de iones ferrosos en medio ácido de sulfatos.

Se debe filtrar la solución para evitar la presencia de hierro sólido en la solución, ya que este causa interferencia en el análisis de Fe (II). El intervalo de detección de la técnica se encuentra desde los 50 mg/L hasta 50,000 mg/L. La reacción que ocurre en esta titulación es:



Procedimiento:

Se coloca 1 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se agrega 1 mL de mezcla de ácidos y 2 gotas de morado de bromocresol como indicador. Se titular con solución 0.003 M de dicromato de potasio, agitando constantemente hasta obtener un color violeta permanente, y se registra el volumen consumido.

Para determinar la cantidad (g) de Fe (II) usar la siguiente expresión:

$$\text{gFe}^{2+} = \frac{\left(\frac{55.8 \text{ g Fe}^{2+}}{\text{molFe}^{2+}}\right) (\text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}) (6 \text{ moles de Fe}^{2+})}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$\text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-} = (\text{mL gastados}) \left(\frac{0.003 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}\right)$$

#### A1.1 Preparación de solución de dicromato de potasio 0.003 M.

Para preparar 1 L de solución 0.003 M de dicromato de potasio se pesa 1 g de dicromato de potasio en un vidrio de reloj y se deja secar durante una hora a 60 °C. Se retira y se deja enfriar en un desecador. Se pesan 0.8817 g de dicromato de potasio y se colocan en un matraz volumétrico, donde se disuelve la sal con agua desionizada y se afora a 1 L.





---

### A1.2 Preparación de solución de mezcla de ácidos.

Se colocan 150 mL de ácido fosfórico en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se coloca éste a baño maría con agua a temperatura ambiente. Lentamente se adicionan 100 mL de ácido sulfúrico, agitando constantemente y se afora a 500 mL con agua desionizada.

### A1.3 Preparación del indicador morado de bromocresol

Se disuelven 0.25 g de cristales de morado de bromocresol en 25 mL de agua desionizada

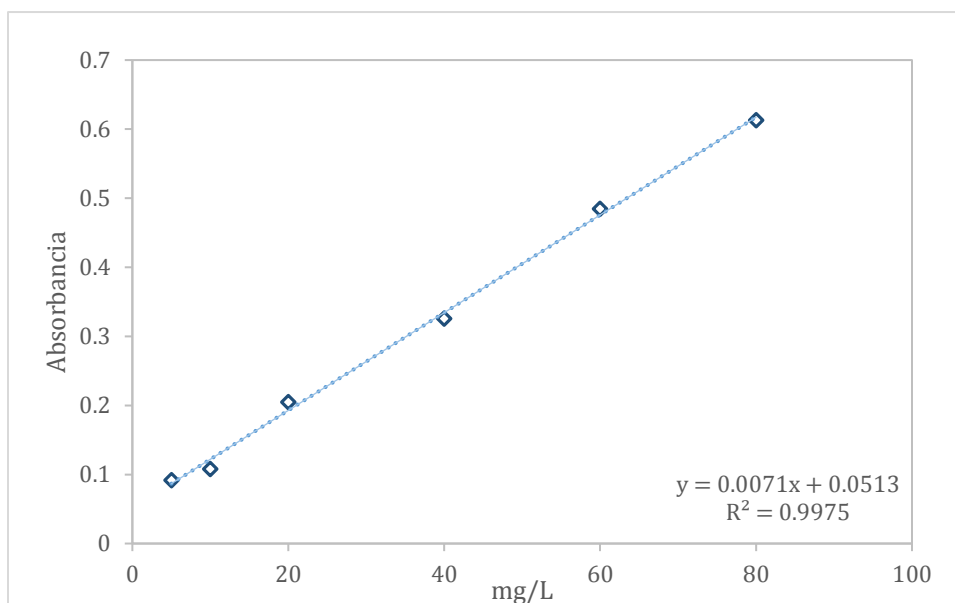


**Apéndice B. Determinación de sulfatos por medio de un método turbidimétrico**

Para la curva de calibración del equipo de UV-Visible, se prepararon diferentes diluciones a partir de una solución estándar de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones (5, 10, 20, 40, 60 y 80 mg/L). En un matraz de Erlenmeyer fueron agregados 100mL de cada punto de la curva a los cuales se les adiciono 20 mL de una solución Buffer y fueron agitados durante 5 minutos, se registró el valor de absorbancia (Abs1), después se agregó un gramo de BaSO<sub>4</sub> a cada matraz el cual se llevó nuevamente a agitación constante por 5 minutos y se tomó nuevamente la lectura de absorbancia (Abs2). Para la determinación de sulfatos en la muestra problema se siguió con el mismo procedimiento anteriormente descrito, estas mediciones se realizaron por duplicado. Para determinar la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se graficó la diferencia entre la absorbancia 1 y la absorbancia 2, en función de la concentración (mg/L) (Figura 47).

**Tabla 43.** Valores de absorbancia para la curva de calibración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

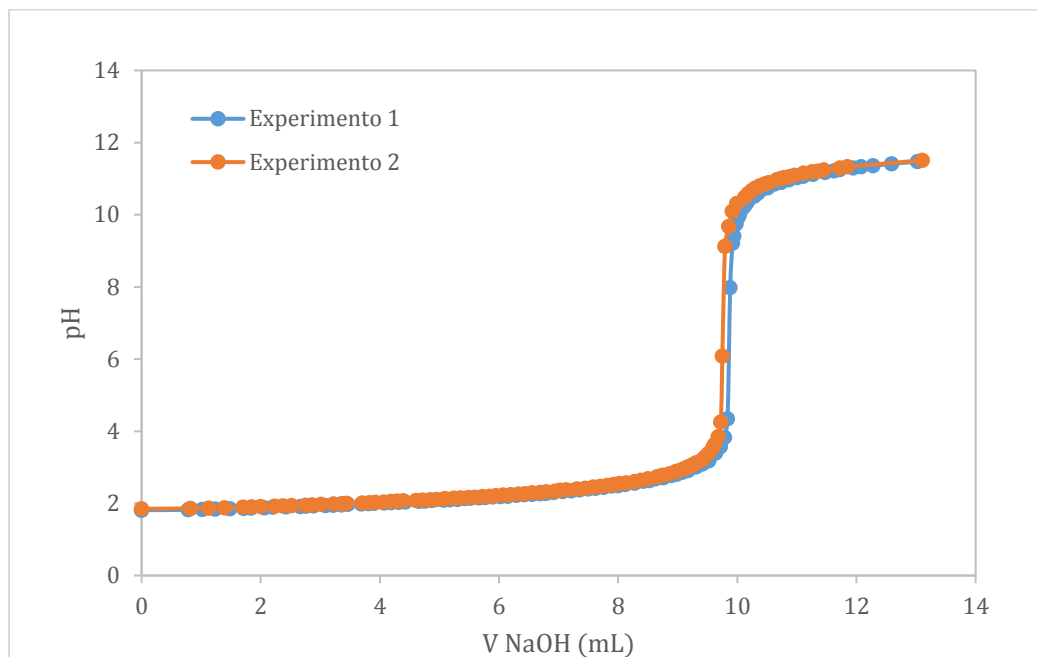
| Concentración | Abs3  | Abs1  | Abs2  |
|---------------|-------|-------|-------|
| 5             | 0.092 | 0     | 0.092 |
| 10            | 0.108 | 0.024 | 0.132 |
| 20            | 0.205 | 0.022 | 0.227 |
| 40            | 0.326 | 0.022 | 0.348 |
| 60            | 0.485 | 0.023 | 0.508 |
| 80            | 0.613 | 0.026 | 0.639 |



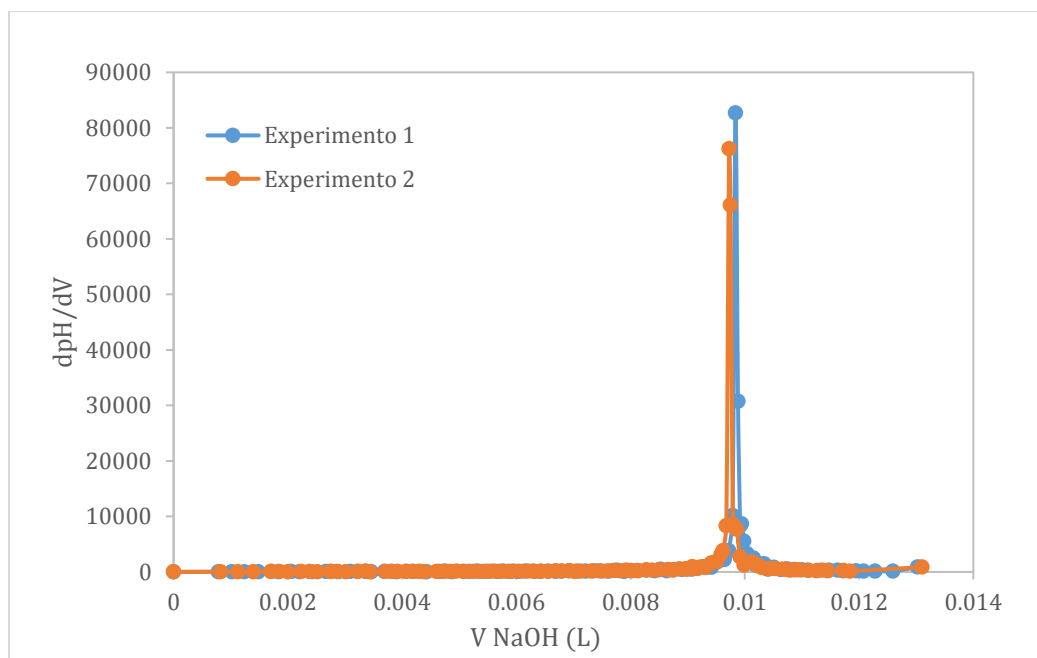
**Figura 47.** Curva de calibración para el equipo de espectroscopia de UV-visible



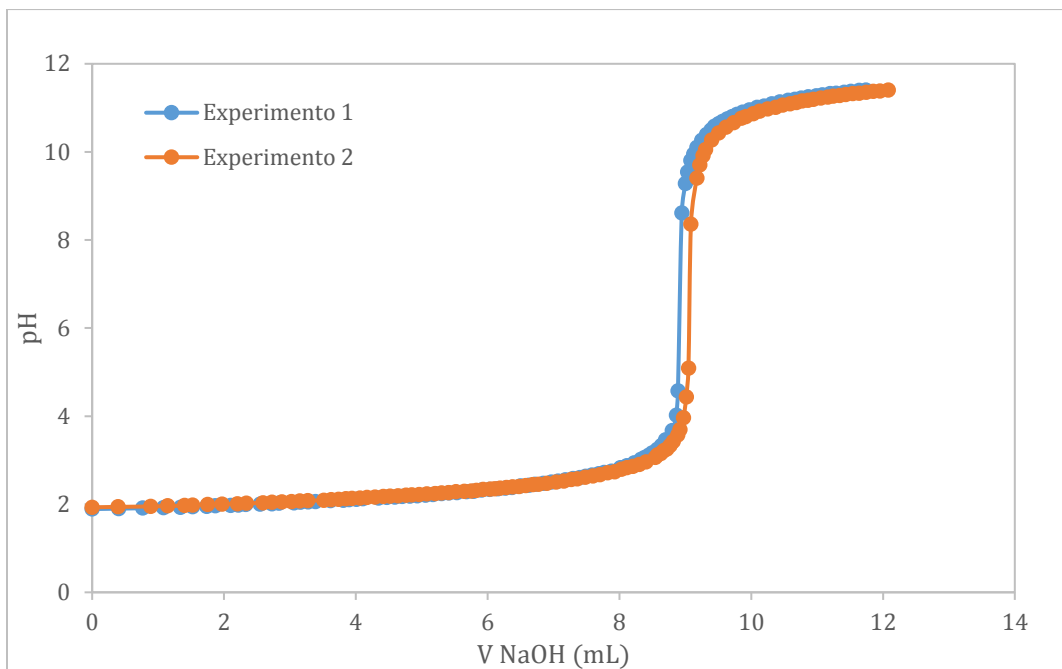
**Apéndice C. Resultados de pruebas de titulación de Boehm**



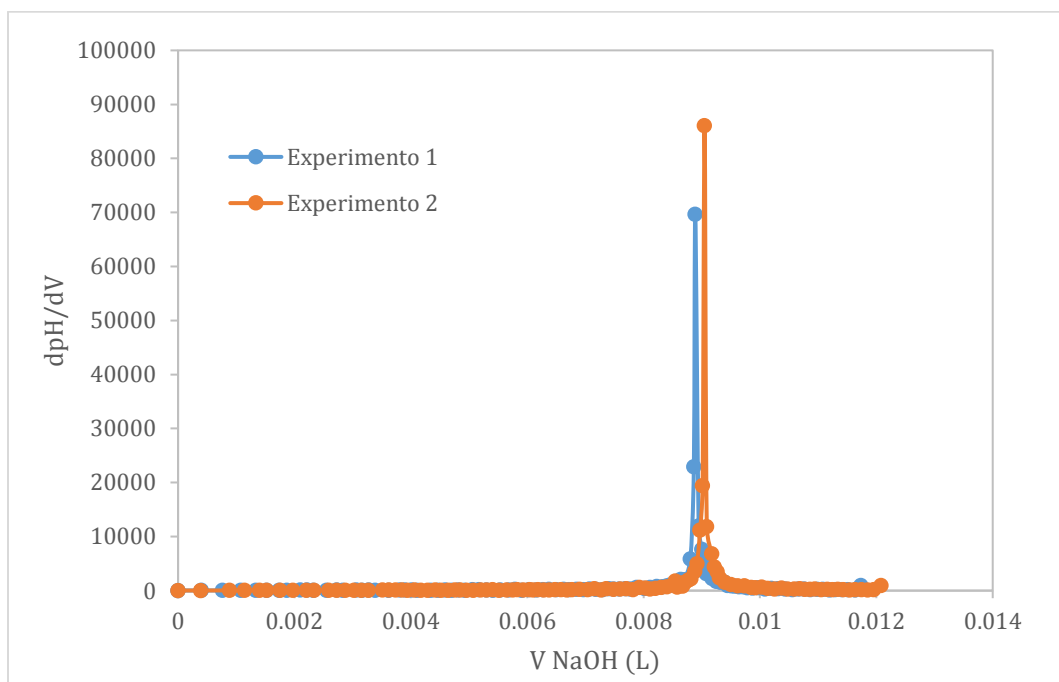
**Figura 48.** Curvas de titulación para blanco empleando  $\text{NaHCO}_3$



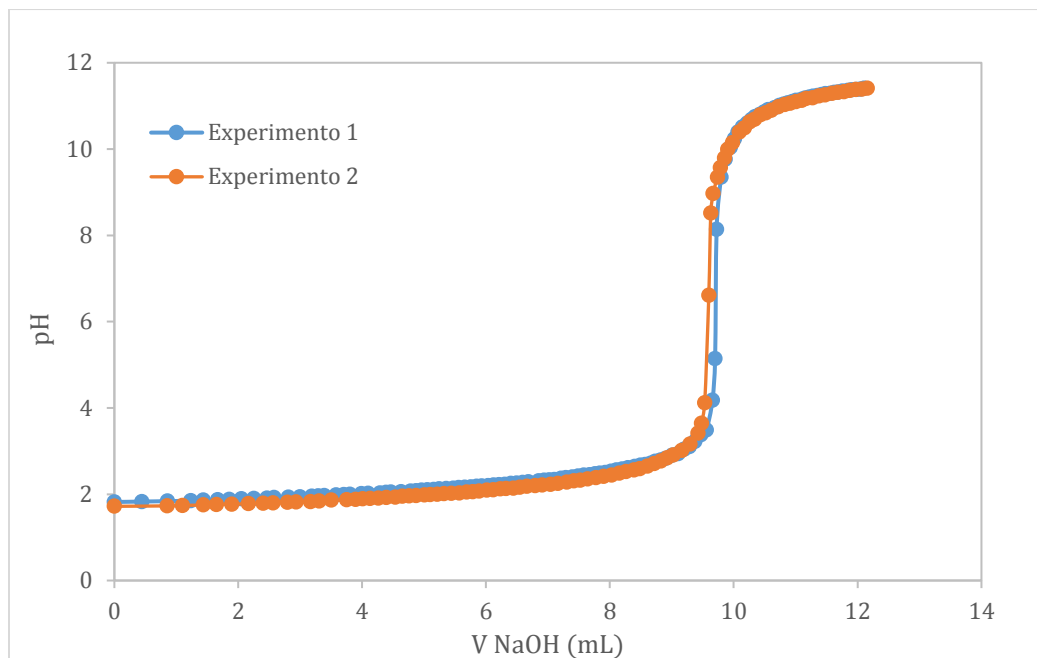
**Figura 49.** Curvas de la primera derivada (blanco) empleando  $\text{NaHCO}_3$



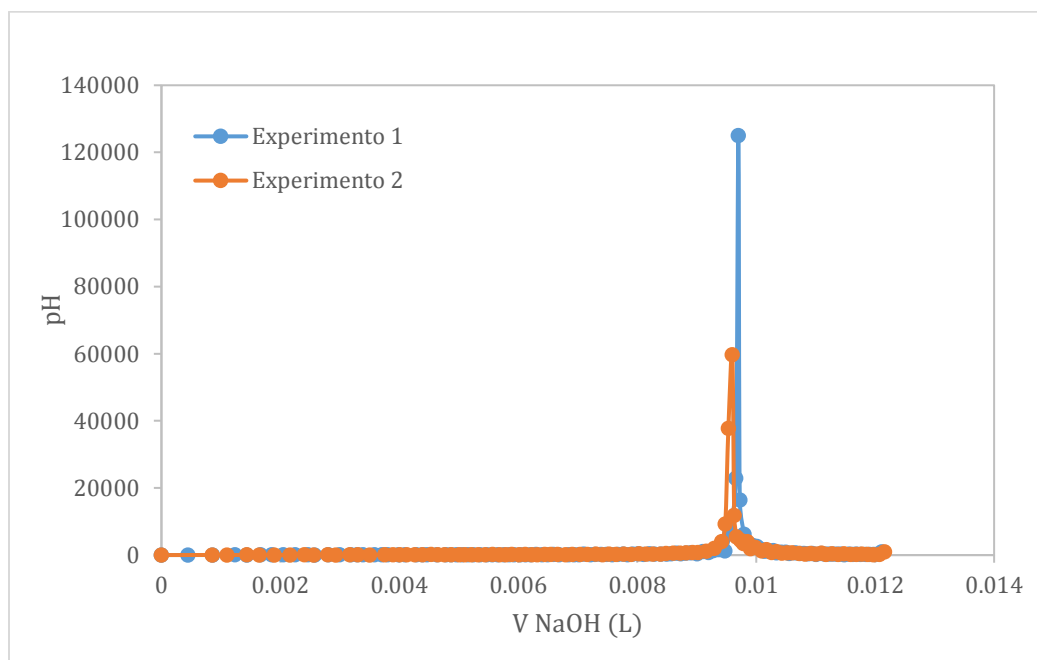
**Figura 50.** Curvas de titulación para blanco empleando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



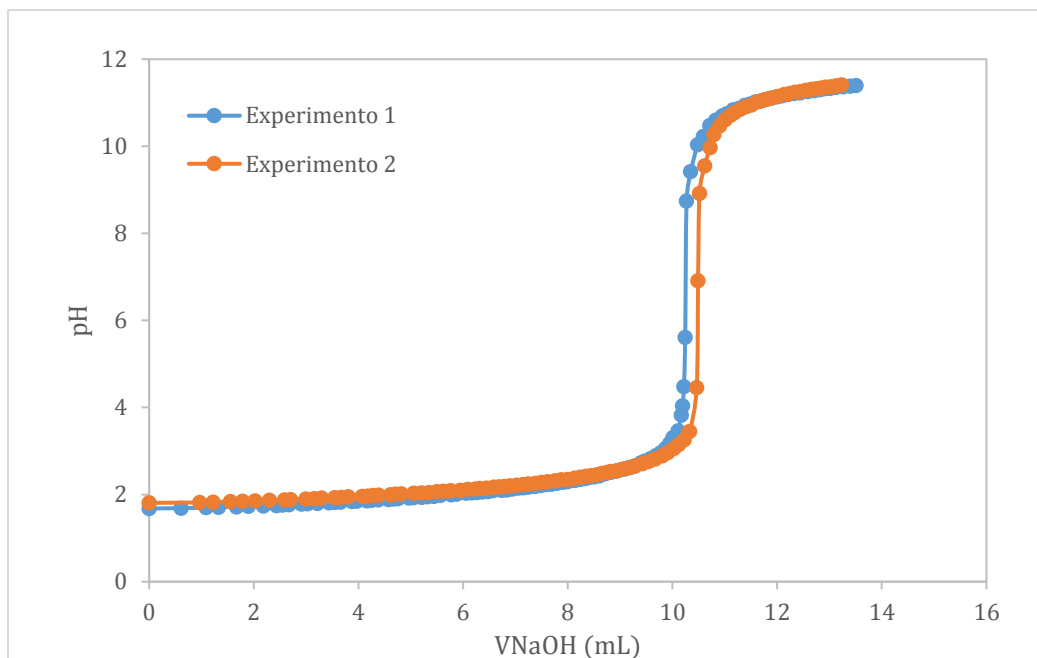
**Figura 51.** Curvas de la primera derivada (blanco) empleando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



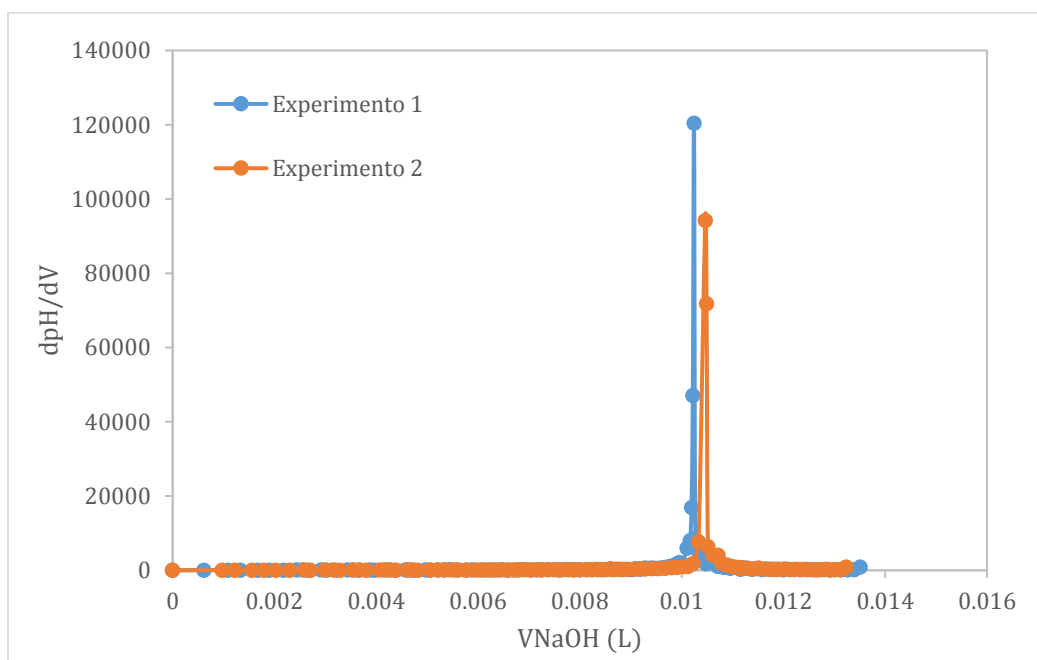
**Figura 52.** Curvas de titulación para blanco empleando NaOH



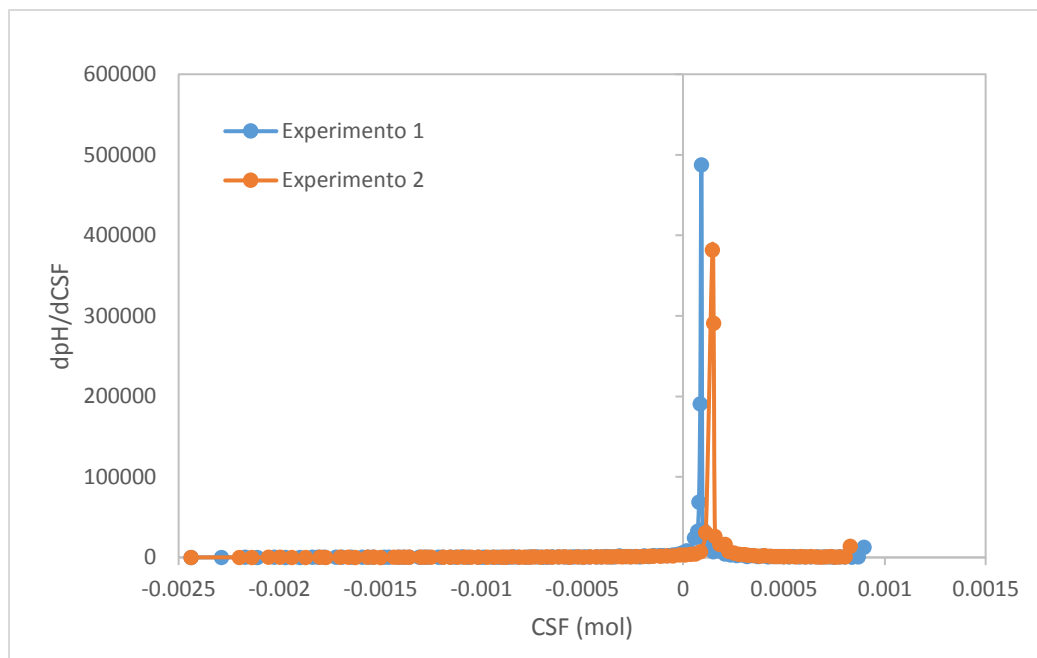
**Figura 53.** Curvas de la primera derivada (blanco) empleando NaOH



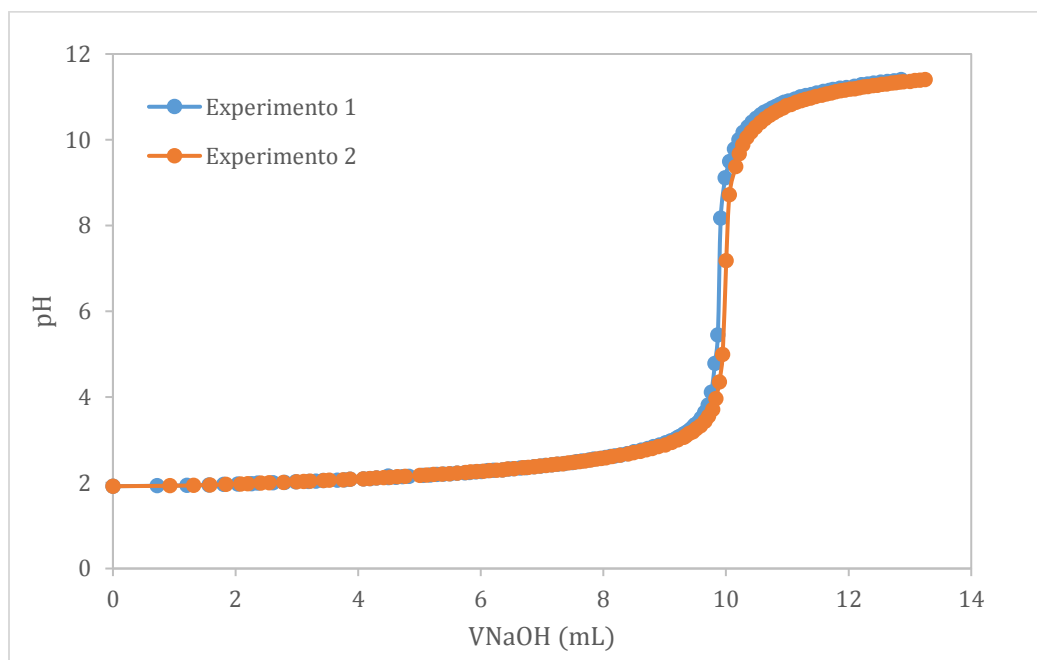
**Figura 54.** Curvas de titulación para CA-F400 empleando NaHCO<sub>3</sub>



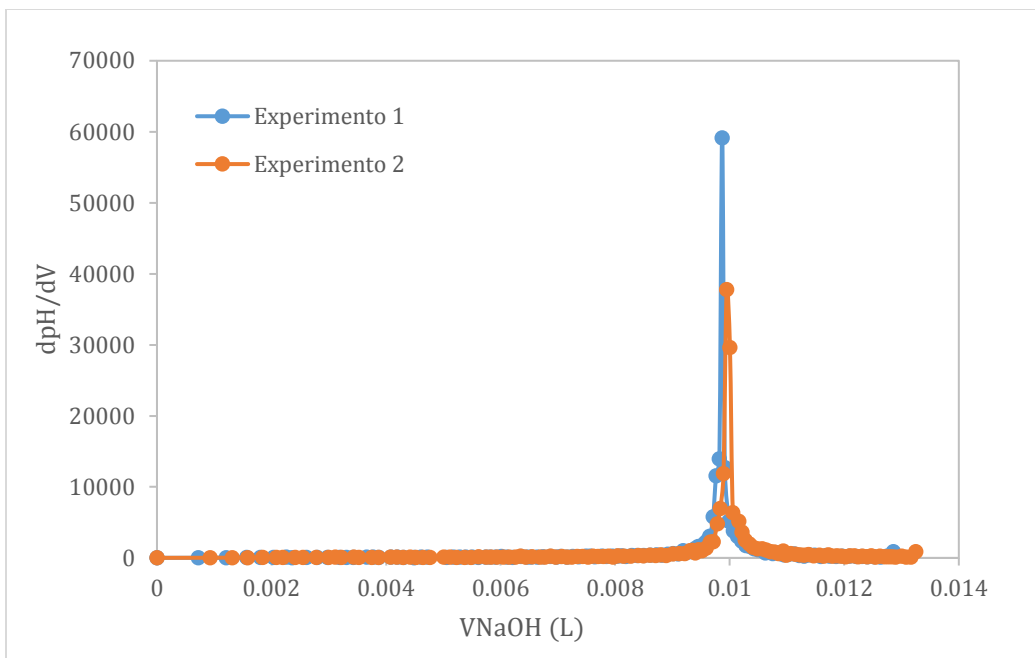
**Figura 55.** Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaHCO<sub>3</sub>



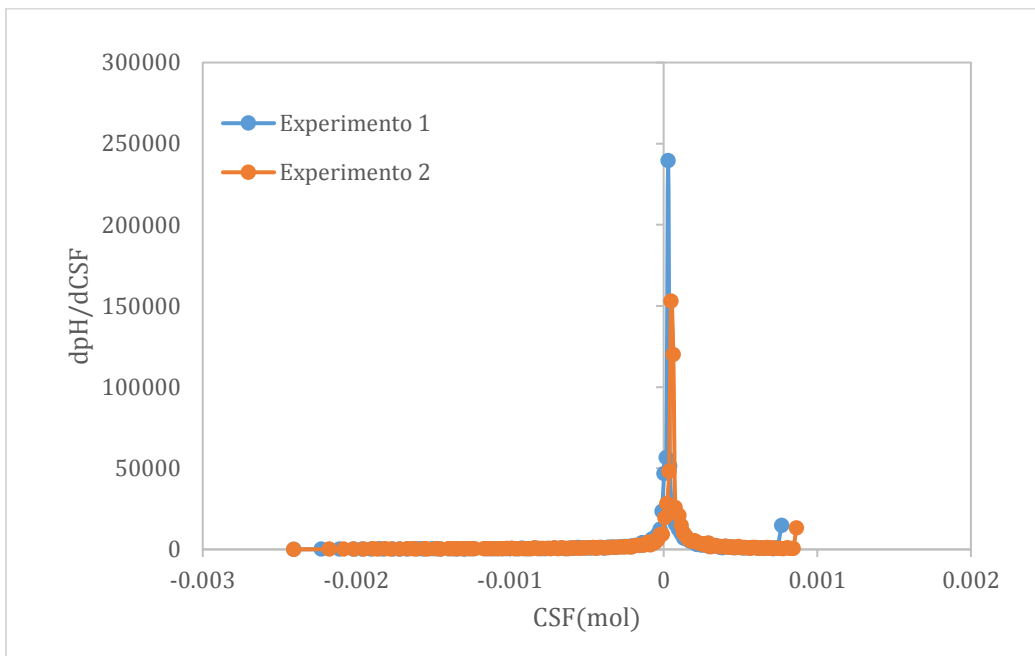
**Figura 56.** Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando  $\text{NaHCO}_3$



**Figura 57.** Curvas de titulación para CA-F400 empleando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

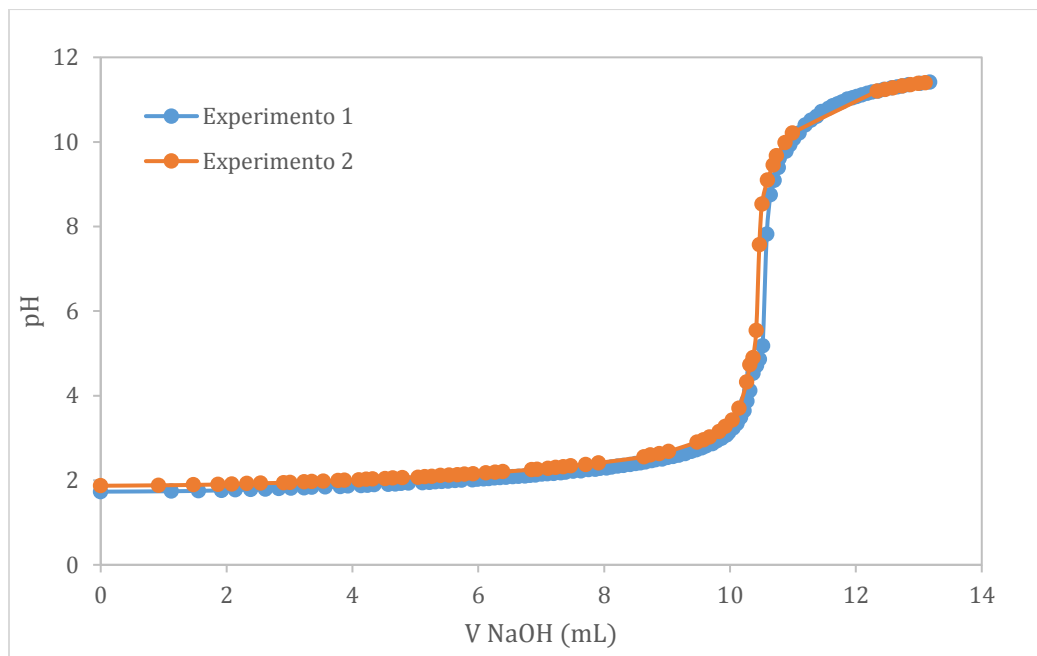


**Figura 58.** Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

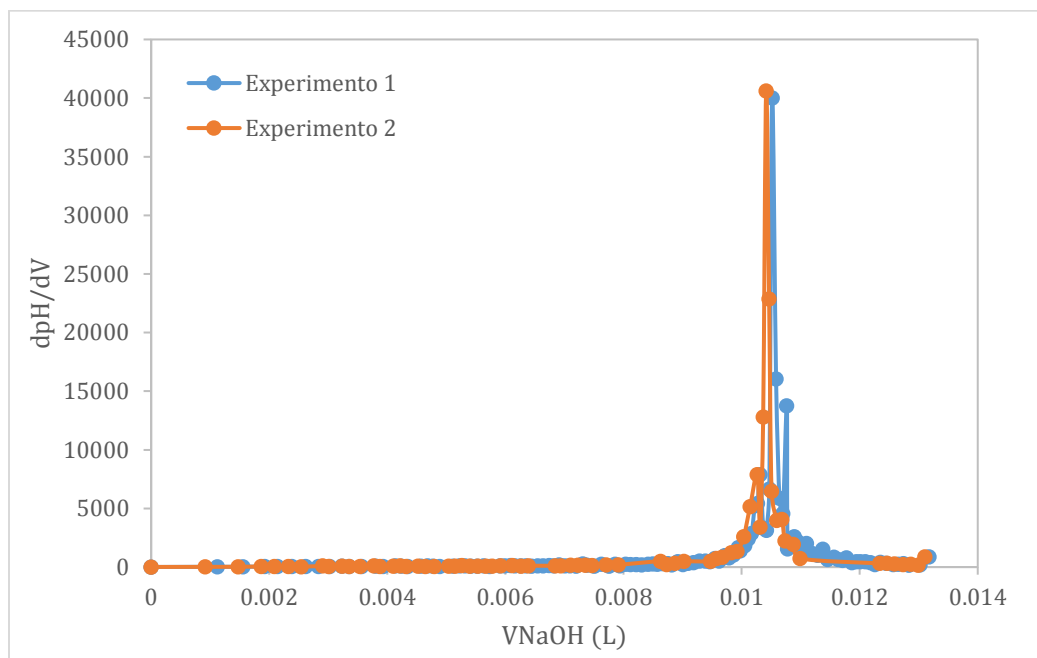


**Figura 59.** Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando  $\text{NaHCO}_3$

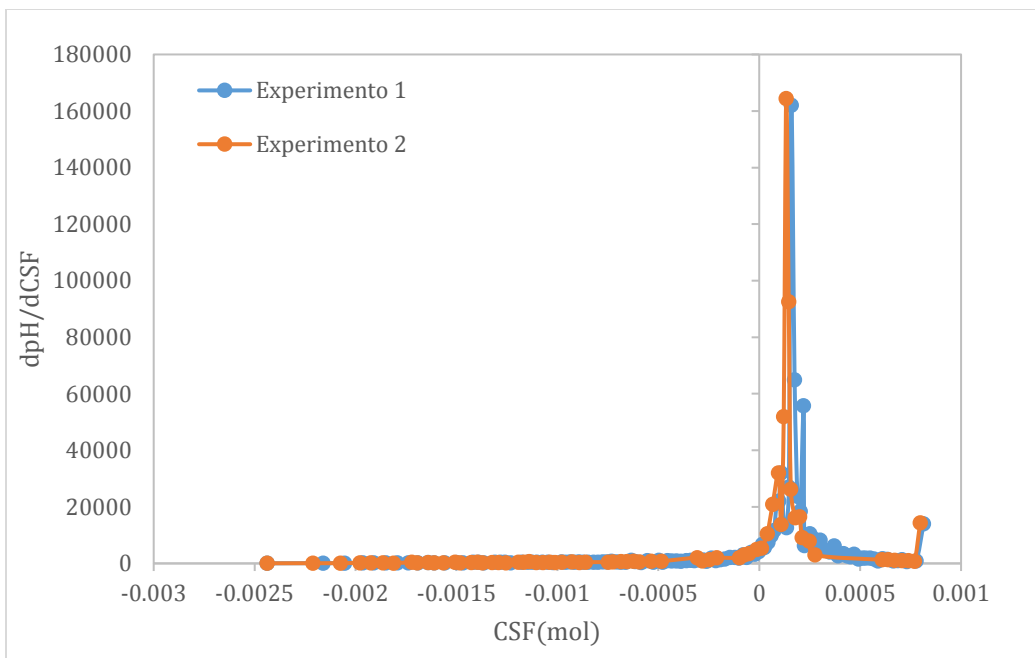




**Figura 60.** Curvas de titulación para CA-F400 empleando NaOH



**Figura 61.** Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaOH



**Figura 62.** Curvas de la primera derivada (CA-F400) empleando NaOH



### Apéndice D. Construcción de diagrama de estabilidad de óxidos de hierro

El diagrama de estabilidad de óxidos de hierro reportado en la Figura 25, se construyó graficando datos de Log [Fe(III)] vs pH, a partir de los datos de la Tabla 44, para concentraciones en el intervalo de 1 a  $1 \times 10^{-5}$  M de Fe(III). Para dicho gráfico el pH fue calculado como una función de la concentración de hierro de acuerdo a las siguientes ecuaciones derivadas a partir de los equilibrios correspondientes:

$$\text{pH}_{\text{ferrihidrita}} = \text{Log Kps} - \text{Log [Fe(III)]} / 3$$

$$\text{pH}_{\text{jarosita}} = \text{Log Kps} - 3\text{Log[Fe(III)]} - \text{Log[K}^+]/6$$

$$\text{pH}_{\text{goethita}} = \text{Log Kps} - \text{Log[Fe(III)]} / 3$$

$$\text{pH}_{\text{schwermannita}} = \text{Log kps} - 8\text{Log[Fe(III)]} - 1.05\text{Log[SO}_4^{2-}]/21.9$$

**Tabla 44.** Producto de solubilidad de diferentes especies de hierro

| Nombre        | Reacción de solubilización y formación  | Log Kps |
|---------------|---|---------|
| Ferrihidrita  | $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$  | 4.891   |
| Goethita      | $\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$   | 0.5     |
| Jarosita      | $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$                | -14.8   |
| Schwermannita | $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.9}(\text{SO}_4)_{1.05} + 21.9\text{H}^+ \leftrightarrow 8\text{Fe}^{3+} + 1.05\text{SO}_4^{2-} + 13.9\text{H}_2\text{O}$ | 7.06    |

\*Valores reportados por Kawano y Tomita (2001)



**Apéndice E. Resultados del análisis de estadístico para las pruebas que se realizaron por duplicado**

**Tabla 45.** Resultados del análisis ANOVA con medias de Tukey para evaluar las diferencias significativas de la impregnación de Fe(III) en presencia de otros iones

| Compósitos                       | P       |
|----------------------------------|---------|
| Fe(III)-Mg(II) / Fe(III)         | 2.64E-6 |
| Fe(III)-Al(III) / Fe(III)        | 3.33E-7 |
| Fe(III)-Al(III) / Fe(III)-Mg(II) | 0.003   |
| Fe(III)-Zn(II) / Fe(III)         | 1.76E-4 |
| Fe(III)-Zn(II) / Fe(III)-Mg(II)  | 4.71E-4 |
| Fe(III)-Zn(II) / Fe(III)-Al(III) | 1.19E-5 |
| Fe(III)-K(I) / Fe(III)           | 1.91E-5 |
| Fe(III)-K(I) / Fe(III)-Mg(II)    | 0.017   |
| Fe(III)-K(I) / Fe(III)-Al(III)   | 9.48E-5 |
| Fe(III)-K(I) / Fe(III)-Zn(II)    | 0.040   |
| Fe(III)-Cu(II) / Fe(III)         | 1.93E-6 |
| Fe(III)-Cu(II) / Fe(III)-Mg(II)  | 0.963   |
| Fe(III)-Cu(II) / Fe(III)-Al(III) | 0.007   |
| Fe(III)-Cu(II) / Fe(III)-Zn(II)  | 2.57E-4 |
| Fe(III)-Cu(II) / Fe(III)-K(I)    | 0.007   |
| Fe(III)-Mz / Fe(III)             | 3.19E-7 |
| Fe(III)-Mz / Fe(III)-Mg(II)      | 0.002   |
| Fe(III)-Mz / Fe(III)-Al(III)     | 1       |
| Fe(III)-Mz / Fe(III)-Zn(II)      | 1.11E-5 |
| Fe(III)-Mz / Fe(III)-K(I)        | 8.71E-5 |
| Fe(III)-Mz / Fe(III)-Cu(II)      | 0.006   |

**Tabla 46.** Resultados del análisis ANOVA con medias de Tukey para las cinéticas de adsorción de los diferentes compósitos empleando una concentración inicial de arsénico de 2.3 mg/L

| Adsorbentes              | P     |
|--------------------------|-------|
| FeOx CA-FeOx-R           | 0.724 |
| CA-FeOx-RA CA-FeOx-R     | 0.988 |
| CA-FeOx-RA FeOx          | 0.423 |
| CA-FeOx-SII / CA-FeOx-R  | 0.996 |
| CA-FeOx-SII / FeOx       | 0.510 |
| CA-FeOx-SII / CA-FeOx-RA | 0.999 |
| CA-F400 / CA-FeOx-R      | 0     |
| CA-F400 / FeOx           | 0     |
| CA-F400 / CA-FeOx-RA     | 0     |
| CA-F400 / CA-FeOx-SII    | 0     |



**Tabla 47.** Resultados del análisis ANOVA con medias de Tukey de las cinéticas de adsorción realizadas con una concentración inicial de arsénico de 30g/L empleando los diferentes adsorbentes

| Adsorbentes-grupos          | P        |
|-----------------------------|----------|
| CA-FeOx-SIII / CA-FeOx-SII  | 1        |
| CA-FeOx-CII / CA-FeOx-SII   | 2.60E-5  |
| CA-FeOx-CII / CA-FeOx-SIII  | 3.88E-5  |
| CA-FeOx-CIII / CA-FeOx-SII  | 4.72E-5  |
| CA-FeOx-CIII / CA-FeOx-SIII | 7.013E-5 |
| CA-FeOx-CIII / CA-FeOx-CII  | 0.999    |
| CA-FeOx-R / CA-FeOx-SII     | 0.993    |
| CA-FeOx-R / CA-FeOx-SIII    | 0.986    |
| CA-FeOx-R / CA-FeOx-CII     | 3.19E-6  |
| CA-FeOx-R / CA-FeOx-CIII    | 5.90E-6  |
| CA-F400 / CA-FeOx-SII       | 0        |
| CA-F400 / CA-FeOx-SIII      | 0        |
| CA-F400 / CA-FeOx-CII       | 0        |
| CA-F400 / CA-FeOx-CIII      | 0        |
| CA-F400 / CA-FeOx-R         | 0        |

**Tabla 48.** Resultados del análisis de ANOVA con medias de Tukey para evaluar el efecto del pH en la adsorción de As(V) de los diferentes adsorbentes

| Adsorbentes              | P     |
|--------------------------|-------|
| CA-FeOx-R /CA-F400       | 0     |
| FeOx / CA-F400           | 0     |
| FeOx / CA-FeOx-R         | 1     |
| CA-FeOx-RA / CA-F400     | 0     |
| CA-FeOx-RA CA-FeOx-R     | 0.610 |
| CA-FeOx-RA / FeOx        | 0.027 |
| CA-FeOx-SII / CA-F400    | 0     |
| CA-FeOx-SII / CA-FeOx-R  | 0.345 |
| CA-FeOx-SII / FeOx       | 0.006 |
| CA-FeOx-SII / CA-FeOx-RA | 0.991 |



**Tabla 49.** Resultados del Análisis ANOVA con medias de Tukey para la evaluación de las diferencias significativas entre las impregnación de Fe(II) y Fe(III) empleando sales de sulfato y cloruro.

| Adsorbentes                               | P     | Adsorbentes                              | P       |
|---|-------|--|---------|
| CA-FeOx-SIII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH2.5  | 0.750 | CA-FeOx-CIII-pH4.5<br>CA-FeOx-CIII-pH2.5 | 1       |
| CA-FeOx-SII-pH2.5<br>CA-FeOx-SIII-pH2.5   | 0.993 | CA-FeOx-CII-pH2.5<br>CA-FeOx-SIII-pH2.5  | 0.049   |
| CA-FeOx-SII-pH2.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5   | 0.308 | CA-FeOx-CII-pH2.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5  | 0.001   |
| CA-FeOx-SII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH2.5   | 0.997 | CA-FeOx-CII-pH2.5<br>CA-FeOx-SII-pH2.5   | 0.220   |
| CA-FeOx-SII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5   | 0.980 | CA-FeOx-CII-pH2.5<br>CA-FeOx-SII-pH4.5   | 0.010   |
| CA-FeOx-SII-pH4.5<br>CA-FeOx-SII-pH 2.5   | 0.834 | CA-FeOx-CII-pH2.5<br>CA-FeOx-CIII-pH2.5  | 0.209   |
| CA-FeOx-CIII-pH2.5<br>CA-FeOx-SIII-pH2.5  | 0.995 | CA-FeOx-CII-pH2.5<br>CA-FeOx-CIII-pH4.5  | 0.174   |
| CA-FeOx-CIII-pH2.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5  | 0.322 | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5  | 1.26E-7 |
| CA-FeOx-CIII-pH2.5<br>CA-FeOx-SII-pH2.5   | 1     | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5  | 0       |
| CA-FeOx-CIII-pH 2.5<br>CA-FeOx-SII-pH 4.5 | 0.847 | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-SII-pH2.5   | 7.67E-7 |
| CA-FeOx-CIII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH2.5  | 0.998 | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-SII-pH4.5   | 0       |
| CA-FeOx-CIII-pH4.5<br>CA-FeOx-SIII-pH4.5  | 0.375 | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-CII-pH2.5   | 7.17E-7 |
| CA-FeOx-CIII-pH4.5<br>CA-FeOx-SII-pH2.5   | 1     | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-CIII-pH4.5  | 5.65E-7 |
| CA-FeOx-CIII-pH4.5<br>CA-FeOx-SII-pH4.5   | 0.890 | CA-FeOx-CII-pH4.5<br>CA-FeOx-CII-pH2.5   | 3.22E-4 |