

Portada Externa de Tesis

2019
Nanopartículas de óxidos de hierro soportadas sobre
carbón activado para la remoción de arsénico del agua

Autor: Ricardo Camacho Sánchez



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería



Título del trabajo:

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO SOPORTADAS
SOBRE CARBÓN ACTIVADO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO
DEL AGUA POTABLE.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el título para obtener

el grado de

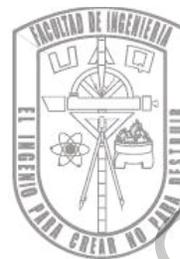
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta

Ricardo Camacho Sánchez



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



**Nanopartículas de óxidos de hierro soportadas
sobre carbón activado para la remoción de arsénico
del agua potable.**

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero en nanotecnología

Presenta:
Ricardo Camacho Sánchez

Dirigida por:
Dr. Carlos Guzmán Martínez

Dr. Carlos Guzmán Martínez
Presidente

Firma

Dra. Karen Esquivel Escalante
Secretario

Firma

Dr. José Alberto Rodríguez Morales
Vocal

Firma

Ing. Alejandro Martínez Chávez
Suplente

Firma

Cerro de las Campanas s/n, Las Campanas,
Centro Universitario, 76010, Santiago de Querétaro, QRO
Octubre 2019

A mis padres. A Gabi. A Mischa.

"happiness does not really depend on objective conditions of either wealth, health or even community. Rather, it depends on the correlation between objective conditions and subjective expectations."

Yuval Noah Harari, Sapiens: A Brief History of Humankind

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de la vida. Su amor ha sido incondicional, han sido un gran ejemplo a seguir. Agradezco a mi hermana por tanto apoyo, en las buenas y en las malas. Agradezco a mi esposa por hacerme tan feliz cada día y motivarme a continuar y ser mejor.

Agradezco a mis amigos por haberme hecho pasar momentos tan felices a lo largo de todos estos años y por no olvidar la amistad tan verdadera que durante tantos años forjamos. Espero que de aquí al resto de nuestras vidas nos sigamos frecuentando.

Agradezco a los profesores por su dedicación, entrega, pasión y sobre todo, paciencia. El mundo es un mejor lugar gracias a que esas personas decidieron compartir su conocimiento y hacer crecer a los demás.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. QUÍMICA DEL ARSÉNICO	5
2.1.1. <i>Arsénico inorgánico.</i>	6
2.1.2. <i>Arsénico orgánico y arsénico volátil.</i>	6
2.1.3. <i>Reducción y oxidación del arsénico.</i>	7
2.1.4. <i>Metilación del arsénico.</i>	9
2.2. TOXICIDAD DEL ARSÉNICO	9
2.2.1. <i>Toxicidad del arsénico trivalente.</i>	10
2.2.2. <i>Toxicidad del arsénico pentavalente.</i>	11
2.3. PRESENCIA DE ARSÉNICO EN EL AMBIENTE	12
2.3.1. <i>Arsénico en tierra.</i>	12
2.3.2. <i>Arsénico en agua.</i>	13
2.4. REMOCIÓN DEL ARSÉNICO DEL AGUA POTABLE	16
2.4.1. <i>Adsorción.</i>	17
3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	28
3.1. JUSTIFICACIÓN	28
3.2. HIPÓTESIS	29
3.3. OBJETIVOS	29
3.3.1. <i>Objetivo general.</i>	29
3.3.2. <i>Objetivos específicos.</i>	29

4. METODOLOGÍA.....	31
4.1. SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO $\text{FeSO}_4(\text{OH})$, Fe_2O_3 Y $\Delta\text{-FeO}(\text{OH})$	31
4.2. ACTIVACIÓN DEL CARBÓN.....	31
4.3. SOPORTE DE ÓXIDOS DE HIERRO SOBRE CARBÓN ACTIVADO.....	31
4.4. CARACTERIZACIÓN.....	32
4.5. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	33
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	35
5.1. SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO $\text{FeSO}_4(\text{OH})$, Fe_2O_3 Y $\Delta\text{-FeO}(\text{OH})$	35
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO.....	35
5.3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	42
5.4. CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO.....	43
5.5. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	47
6. CONCLUSIONES.....	54
7. PERSPECTIVAS A FUTURO.....	57
8. REFERENCIAS.....	58
ANEXOS.....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REACCIONES ARSENICALES MONO Y DISUSTITUIDAS.....	11
FIGURA 2: ESQUEMA DE ARSENÓLISIS DE UN ÉSTER DE ARSÉNICO EN COMPARACIÓN CON LA FORMACIÓN DE UN ÉSTER DE FOSFATO.....	12
FIGURA 3: ESPECIACIÓN DEL ÁCIDO ARSENIOSO DEPENDIENTE DEL PH.....	14
FIGURA 4: DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL ÁCIDO ARSÉNICO DEPENDIENTE DEL PH.....	15
FIGURA 5: LA ENERGÍA POTENCIAL DE UNA MOLÉCULA VS. LA DISTANCIA HASTA LA SUPERFICIE DEL ADSORBENTE.....	19

FIGURA 6: A LA IZQUIERDA, ÓXIDOS DE HIERRO PULVERIZADOS. A LA DERECHA, CARBÓN ACTIVADO Y ÓXIDOS DE HIERRO PREVIO A LA MOLIENDA MECÁNICA.	32
FIGURA 7: A LA IZQUIERDA EL SISTEMA DE FILTRADO CON BOMBA DE VACÍO Y PAPEL FILTRO; A LA DERECHA EL SISTEMA DE FILTRADO CON BOMBA DE VACÍO Y MEMBRANA DE NYLON.	34
FIGURA 8: ÓXIDOS DE HIERRO SINTETIZADOS MEDIANTE LA TÉCNICA TOP-DOWN.....	35
FIGURA 9: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO SINTETIZADOS.	38
FIGURA 10: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO SINTETIZADOS. AJUSTES DE CONTRASTE Y BRILLO FUERON EFECTUADOS.	39
FIGURA 11: ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	40
FIGURA 12: DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO.	41
FIGURA 13: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X CORRESPONDIENTES A BUTLERITA , FEROXIHITA Y FERRIHIDRITA.....	42
FIGURA 14: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL CARBÓN ACTIVADO. AJUSTES DE CONTRASTE Y BRILLO FUERON EFECTUADOS.	43
FIGURA 15: ANÁLISIS ELEMENTAL DEL COMPÓSITO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	44
FIGURA 16: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DEL COMPÓSITO.....	45
FIGURA 17: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL COMPÓSITO. AJUSTES DE CONTRASTE Y BRILLO FUERON EFECTUADOS.....	46
FIGURA 18: MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN BET, FREUNDLICH Y LANGMUIR APLICADOS A LOS DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE.....	48
FIGURA 19: PORCENTAJE DE ARSÉNICO REMOVIDO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN AL EQUILIBRIO ($\% \text{ DE REMOCIÓN} = (C_0 - C_{E0})/C_0$).	52

LISTA DE TABLAS

TABLA 1: COMPARATIVA ENTRE LA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL ARSÉNICO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO DEL PRESENTE TRABAJO CONTRA OTROS TRABAJOS.....	49
TABLA 2: PARÁMETROS CALCULADOS PARA LOS DIFERENTES MODELOS DE ADSORCIÓN DEL ARSÉNICO SOBRE DEL COMPÓSITO.	51

ECUACIONES

PRODUCCIÓN DE CARGAS POSITIVAS SOBRE LOS HIDRÓXIDOS SUPERFICIALES (1).....	21
PRODUCCIÓN DE CARGAS NEGATIVAS SOBRE LOS HIDRÓXIDOS SUPERFICIALES (2)	21
ECUACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DEL SISTEMA (3)	22
MODELO DE ADSORCIÓN DE FREUNDLICH (4)	23
MODELO LINEAL DE ADSORCIÓN DE FREUNDLICH (5)	23
MODELO DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR (6)	24
MODELO LINEAL DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR (7)	24
MODELO DE ADSORCIÓN DE BET (8)	24
MODELO DE ADSORCIÓN DE BET PARA SOLUCIONES (9)	25
REACCIÓN ENTRE EL HIERRO Y EL ÁCIDO SULFÚRICO (10)	42

ABREVIATURAS

μm	Micrómetro
1/n	Intensidad de adsorción
Å	Angstrom
ADP	Adenosín difosfato
As	Arsénico
ATP	Adenosín trifosfato
BET	Brunauer – Emmett – Teller
C_0	Concentración inicial
CA	Carbón activado
C_{eq}	Concentración al equilibrio
cm^3	Centímetros cúbicos
XRD	Difracción de rayos X
EDS	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva
EPA	Environmental Protection Agency
G	Energía libre del sistema
g	Gramo
H	Entalpía
K	Coefficiente de adsorción
kg	Kilogramo

K_L	Constante de equilibrio de la última capa
K_S	Constante de equilibrio de la primera capa
L	Litro
log	Logaritmo base 10
M	Molar
SEM	microscopía electrónica de barrido
TEM	microscopía electrónica de transmisión
mg	Miligramo
mL	Mililitro
nm	Nanómetro
°C	Grados centígrados
p/p	Porcentaje en peso
pH	Potencial hidrógeno
Q_e	Capacidad de adsorción
R	Coefficiente de correlación
S	Entropía
SH	Sulfhidrilo
T	Temperatura
Δ	Incremento

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Nanopartículas De Óxidos De Hierro Para La Remoción De Arsénico Del Agua

Potable

Ricardo Camacho Sánchez

Universidad Autónoma de Querétaro

Dirección General de Bibliotecas UAQ

RESUMEN

La presencia de arsénico en el agua potable es una amenaza para la salud. Actualmente, en acuíferos mexicanos e internacionales los niveles de arsénico se encuentran muy por encima de los máximos recomendados por la Organización Mundial de la Salud. La intoxicación por arsénico tiene efectos agudos y crónicos, provocando incluso la muerte. La remoción de este contaminante del agua potable es tema de gran interés social. La tecnología actual para su remoción es poco efectiva; se producen subproductos no deseados, utilizan membranas costosas, o utilizan gran cantidad de energía para su funcionamiento. Esta investigación propone una alternativa económica a este problema. El objetivo es evaluar la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro mediante la inmersión en agua de material férreo de desecho —clavos y alambre—, proponer un método de soporte sobre una matriz de carbón activado basado en la molienda mecánica y precipitación por evaporación del solvente y la construcción de una isoterma de adsorción para evaluar la remoción. Los resultados fueron favorables, logrando una capacidad máxima de adsorción en monocapa de 1.13 mg/g y logrando una máxima de adsorción fue de 7.4 mg de As/g de adsorbente, a una concentración al equilibrio de 17.18 mg/L. Se obtuvo una eficiencia de remoción de arsénico hasta del 85.5% para concentraciones bajas de arsénico.

Palabras clave: arsénico, remoción, nanopartículas de óxidos de hierro, carbón activado

ABSTRACT

Arsenic presence in drinkable water is a health threat. Nowadays, in some Mexican and international aquifers arsenic levels are far beyond those recommended by the World Health Organization. Intoxication by arsenic has chronic and acute effects, inclusively provoking death. This contaminant removal is of great social interest. Current technology for its removal is not very effective, producing non-desired byproducts, using expensive membranes, or using great quantity of energy for its functioning. This investigation proposes an economic alternative for this issue. The objective is to evaluate the production of iron oxide nanoparticles by immersion in water of waste ferric material —nails and wire—, to propose a method for its support on an activated carbon matrix based on mechanic grinding and precipitation by evaporation of the solvent, and the construction of an adsorption isotherm to evaluate removal. Results were favorable, achieving a maximum adsorption capacity on the monolayer of 1.13 mg/g and achieving a maximum adsorption of 7.4 mg of As/g of adsorbent, at an equilibrium concentration of 1718 mg/L. An arsenic removal efficiency of up to 85.5% was reached for low arsenic concentrations.

Key words: arsenic, removal, iron oxide nanoparticles, activated carbon

1. INTRODUCCIÓN

La ingesta de arsénico presente en agua potable tiene adversos efectos para la salud humana. Las manifestaciones clínicas por intoxicación por arsénico pueden ser agudas o crónicas dependientes de la dosis y tiempo de exposición [1], [2].

Los principales síntomas agudos son gastrointestinales –vómito, diarrea y dolores abdominales–, cardiovasculares –cardiomiopatía, hipotensión y shock– y nerviosos –cefalea, crisis convulsivas y pérdida del conocimiento–. Los efectos crónicos incluyen lesiones en órganos como son en piel –ulceraciones, hiperpigmentación, hiperqueratosis y prurito en palmas de las manos y plantas de los pies–, hígado, riñón y vejiga; repercusiones en los sistemas neurológico –neuritis periférica– y hematológico –anemia–; desarrollo de diabetes mellitus y efectos genotóxicos, mutagénicos y carcinogénicos [2]– [9].

La exposición humana al arsénico se da principalmente a través del aire, agua y alimentos, además de la exposición ocupacional [5], [10]. De acuerdo con Mandal y Suzuki [5], los compuestos orgánicos e inorgánicos del arsénico pueden ser encontrados en agua de ríos, agua subterránea, lluvia, aire y suelo, siendo probable su incorporación a la cadena alimenticia y extendiendo ampliamente su distribución a través de plantas y animales. Mencionan que más del 90 % del arsénico presente en alimentos como el pescado, frutas y vegetales se encuentra formando compuestos orgánicos. Para alimentos como la leche,

carne de res, carne de cerdo, pollo y cereales la incidencia de arsénico inorgánico es del 65-75% [5].

Respecto al arsénico inorgánico presente en agua para uso y consumo humano la Organización Mundial de la Salud establece un máximo permisible de 0,01 mg/L o 10 µg/L [10]. En México, el máximo permisible es de 0,025 mg/L o 25 µg/L de acuerdo con la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SS-A1-1994 [11].

En la República Mexicana las concentraciones de arsénico se encuentran por encima de los límites correspondientes a las normas de calidad de agua en acuíferos de los estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas, principalmente [4].

A nivel mundial se ha reportado la presencia de arsénico en aguas subterráneas en Argentina, Bangladesh, Canadá, Chile, China, España, Estados Unidos, Hungría, India, Japón, México, Nueva Zelanda, Polonia, Taiwán y Vietnam [5], [8].

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Química del arsénico

El arsénico es el decimoctavo elemento más abundante en el universo, el vigésimo en la corteza terrestre, el decimocuarto en agua de mar y el duodécimo en el cuerpo humano [12]. El arsénico es un metaloide con número atómico 33, dentro del grupo 15 de la tabla periódica, junto con el fósforo, nitrógeno, antimonio y bismuto. La masa atómica del arsénico es de 74.921597 unidades atómicas. El arsénico-75 (^{75}As) es el único isótopo estable encontrado en la naturaleza, conteniendo 42 neutrones y 33 protones [1]. El arsénico ocurre en tres formas alotrópicas –gris metálico (α), negro (β) y amarillo (γ)–, siendo la forma gris romboédrica la más común y estable a temperatura y presión ambiental [1]. La forma cúbica amarilla se obtiene del enfriamiento rápido de vapor de arsénico, convirtiéndose fácilmente al alótropo gris, mientras que como producto de la descomposición térmica del arsano (AsH_3) se obtiene el alótropo metaestable negro, cuya estructura es amorfa [13]. Los estados de oxidación más comunes para el arsénico son -3, 0, +3 y +5 [1], [10], encontrándose también en otros estados de oxidación como -1, -0.5, +1, +2, +4 y +7 [14]. El arsénico forma compuestos orgánicos al combinarse con carbono e hidrógeno, y compuestos inorgánicos al combinarse con otros elementos como oxígeno o azufre [6]. Ambos pueden estar presentes en aire, agua, tierra, plantas y animales [15].

2.1.1. Arsénico inorgánico.

De los más de 320 minerales en los cuales está presente el arsénico, menos de 10 son comúnmente encontrados en la naturaleza [16]. Aproximadamente el 60 % corresponden a arseniatos (As^{5+}), 20 % a sulfuros y 20 % a arsenitos (As^{3+}), arseniuros (As^{3-}), óxidos, silicatos y arsénico elemental (As^0) [5]. El mineral arsenical más común es la arsenopirita (FeAsS). Otros minerales comunes son el oropimente (As_2S_3), el rejalegar (AsS), la arsenolita (As_2O_3), la domeikita (Cu_3As), la niquelina (NiAs) y la sperrylita (PtAs_2) [17]. Los arseniuros y arsenosulfuros se asocian con depósitos minerales hidrotermales anóxicos – sin oxígeno libre disuelto–, y con rocas metamórficas e ígneas. Al ser expuestos estos minerales al oxígeno de aguas superficiales se erosionan a arsenitos y arseniatos minerales [1]. Foster [16] indica que algunas formas de arsénico inorgánico se encuentran como partículas en forma de sedimentos en el fondo de acuíferos, y al entrar en contacto con el agua pueden ocurrir diversas reacciones en la interfase partícula-agua. Entre estas reacciones se encuentran la adsorción y precipitación, en las que se retiene al arsénico en la interfase sólida; la desorción y disolución, en las que se libera al arsénico de la interfase sólida, y la oxidación/reducción, en las que se retiene o libera al arsénico [16].

2.1.2. Arsénico orgánico y arsénico volátil.

Las especies orgánicas arsenicales comúnmente encontradas en el ambiente son el ácido monometilarsónico (MMAA^{V}), $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$; ácido monometilarsenioso (MMAA^{III}),

$\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$; ácido dimetilarsínico (DMAA^{V}), $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$; ácido dimetilarsenioso (MMAA^{III}), $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})$; dimetilarsinoiletanol (DMAE), $(\text{CH}_3)_2\text{AsOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; óxido de trimetilarsina (TMAO), $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$; trimetilarsina (TMA^{III}), $(\text{CH}_3)_3\text{As}$; arsenobetaína (AB), $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$; arsenobetaína 2 (AB-2), $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$; arsenocolina (AC), $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; ácido fenilarsónico (PAA), $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$ [18]. Los compuestos metilados de arsénico ocurren naturalmente en depósitos de gas natural, fuentes hidrotermales, suelos, sedimentos, y en diversos organismos biológicos [1].

Entre los compuestos volátiles orgánicos e inorgánicos más comunes se encuentran el gas arsano, AsH_3 ; cloruro de As(III), AsCl_3 ; fluoruro de As(III), AsF_3 ; fluoruro de As(V), AsF_5 ; ácido monometilarsenioso, ácido dimetilarsenioso, trimetilarsina y óxido de trimetilarsina [1]. El arsano es el compuesto volátil más común, con un punto de ebullición de $-62.5\text{ }^\circ\text{C}$ [19].

2.1.3. Reducción y oxidación del arsénico.

El estado de oxidación del arsénico es un factor determinante en el tratamiento de aguas contaminadas. Comúnmente el As(III) o cualquier otra forma reducida requieren de una pre-oxidación a oxianiones de As(V) para su correcta remoción mediante técnicas de intercambio iónico o mediante el empleo de materiales sorbentes [1].

La oxidación del arsénico implica un incremento en su estado de oxidación hasta +5 por la pérdida de electrones de valencia y una consiguiente ganancia de electrones por parte del oxidante; la reducción del arsénico implica un decremento en su estado de

oxidación hasta -3 debida a la ganancia de electrones de valencia y una consiguiente pérdida de electrones por parte del reductor [1].

La oxidación de As(III) a As(V) mediante aire y oxígeno puro es lenta [20]–[23]. Esta incrementa por la presencia de Fe(III) en agua oxigenada a un pH menor a 7, mediante reacciones con algunos oxihidróxidos de Fe y goethita catalizadas mediante radiación y si los oxidantes sólidos son poco cristalinos y cuentan con un alta área superficial [1], [22]. La oxidación de arsénico en aguas naturales también puede aumentar considerablemente debido a la presencia de microorganismos, nitratos (NO_3^-), materia orgánica natural, el uso de métodos electroquímicos, el uso de oxidantes como cloro (Cl_2), ozono (O_3), hipoclorito de sodio (NaOCl), dióxido de cloro (ClO_2), permanganato de potasio (KMnO_4), compuestos de hierro (VI) como K_2FeO_4 , oxihidróxidos de manganeso o mediante la generación de radicales libres de oxígeno molecular con radiación ionizante [1], [22]–[24].

Los reductores de arsénico en ambientes naturales incluyen al sulfuro de hidrógeno (H_2S) y al carbón orgánico bajo la presencia o ausencia de microorganismos [1], [22]. Bajo la presencia de sulfuro de hidrógeno la reducción del arsénico es rápida, sobre todo en condiciones ácidas [22]. En ambientes naturales los microorganismos pueden reducir al As(V) a As(III) y al As(III) a arsano o dimetilarsina [24]. Una solución reductora de oxihidróxidos de hierro puede afectar enormemente la movilidad del arsénico en el agua [1].

2.1.4. Metilación del arsénico.

La metilación se refiere a la adición de uno o más radicales metilo (-CH₃) a alguna especie química [1]. Los compuestos arsenicales metilados se encuentran en fuentes termales, gas natural, tierra, sedimentos y en una gran variedad de organismos biológicos [1]. Bacterias y hongos pueden producir compuestos arsenicales metilados y arsano a partir de especies arsenicales orgánicas e inorgánicas [25]. A partir de la metilación pueden obtenerse MMA(III), DMA(III), así como trimetilarsina, además de los compuestos menos volátiles MMA(V) y DMA(V) [1]. La metilación del arsénico inicia con la reducción de As(V) inorgánico a As(III) inorgánico y finaliza con la formación de trimetilarsina [26]. Los reductores pueden ser tioles tales como el glutatión y el ácido lipóico [1].

2.2. Toxicidad del arsénico

La Agencia de Protección Medioambiental (EPA) [27] clasifica al arsénico como un carcinogénico humano. La toxicidad de los compuestos arsenicales depende de factores como el estado de agregación, el tamaño de partícula, la tasa de absorción dentro de las células, la tasa de eliminación, la presencia de impurezas, y la naturaleza de los sustituyentes o grupos funcionales en los compuestos. En orden decreciente, la toxicidad del arsénico se enlista iniciando con el gas arsano, seguida por compuestos inorgánicos trivalentes, compuestos orgánicos trivalentes, compuestos inorgánicos pentavalentes, compuestos orgánicos pentavalentes, y por último el arsénico elemental [28]. La toxicidad del arsénico trivalente es diez veces mayor que la del arsénico pentavalente [29]. En un

adulto humano, el rango letal de arsénico inorgánico se estima entre 1-3 mg de arsénico por kilogramo de peso [30]. Castro de Esparza [29] indica una dosis letal para adultos de entre 1 a 4 mg de arsénico por kilogramo de peso. Gorby [28] indica un rango letal del trióxido de arsénico entre 200 a 300 miligramos.

Por lo general en el agua potable el arsénico se encuentra como arseniato, el cual puede ser absorbido en el tracto gastrointestinal en una tasa de entre el 40 y el 100%. El arsénico absorbido pasa al torrente sanguíneo enlazado a la hemoglobina para ser progresivamente eliminado en la orina mediante la metilación en los riñones. Cuando la ingesta excede a la excreción el arsénico tiende a acumularse en cabello y uñas.

2.2.1. Toxicidad del arsénico trivalente.

Fowler [31] describe que la toxicidad del arsénico trivalente se debe a la inhibición de la actividad enzimática mediante la interacción del arsénico con los grupos sulfhidrilo de las enzimas. Los compuestos arsenicales disustituidos (**Figura 1**) reaccionan únicamente con un grupo SH y en este caso la actividad enzimática puede ser restituida al agregar un monotiol en exceso como glutatión o cisteína. Algunas enzimas susceptibles a este ataque son la α -aminoácido oxidasa, la monoamina oxidasa y la transaminasa. Por otro lado, los compuestos arsenicales monosustituidos (**Figura 1**) reaccionan con dos grupos SH, formando estructuras cíclicas estables. Debido a la mayor estabilidad del complejo As-S₂ formado, los monotioles no son capaces de restituir la actividad enzimática y en su lugar se utilizan compuestos ditioles —2,3-dimercaptopropanol— como antagonistas al

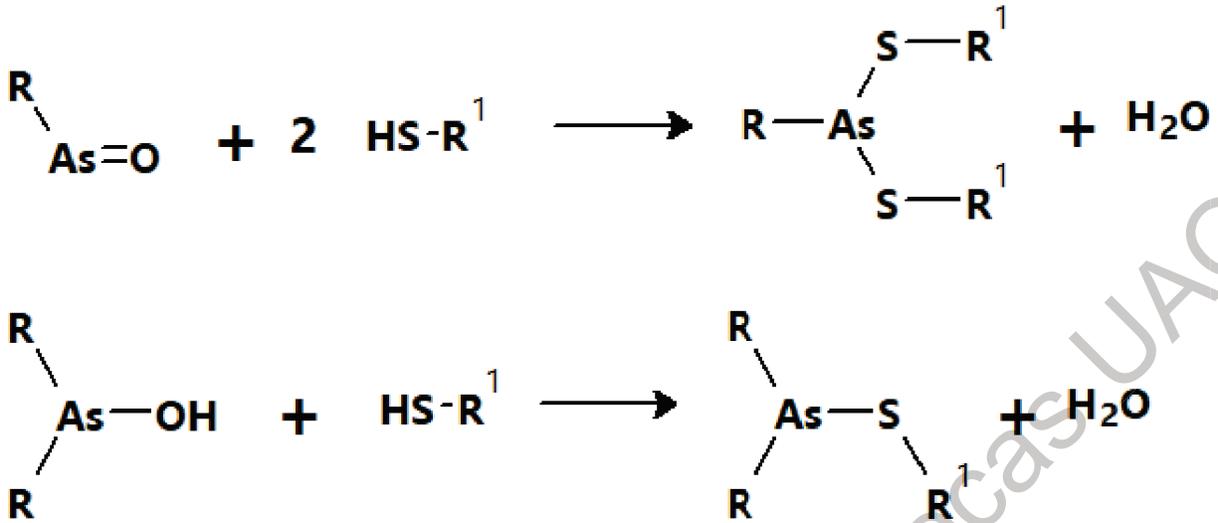


Figura 1: Reacciones arsenicales mono y disustituídas.

arsénico [1], [31]. Ejemplos de enzimas susceptibles a este ataque son la piruvato deshidrogenasa y la dihidrolipoil deshidrogenasa que participan en la conversión del piruvato a acetil coenzima A. Otro mecanismo de inhibición enzimática se da mediante la interacción del arsénico con intermediarios de la reacción —cofactores— como es con el ácido lipóico en la conversión de piruvato a acetil-CoA, o el mercaptopiruvato en la catabolización de la cisteína a piruvato. Los compuestos arsenicales pueden también inhibir el enlace del sustrato debido a similitudes en las estructuras orgánicas [1], [2], [31].

2.2.2. Toxicidad del arsénico pentavalente.

Los efectos tóxicos del arsénico pentavalente derivan de la inestabilidad de los ésteres arsenicales que son rápidamente hidrolizados en el proceso de la arsenólisis (Figura 2). Al ser el arseniato y el fosfato iones isoelectrónicos —con el mismo número de electrones de valencia—, el arseniato puede sustituir al fosfato en reacciones enzimáticas, como en el caso de la fosforilación oxidativa en la que se produce una molécula inestable de ADP-

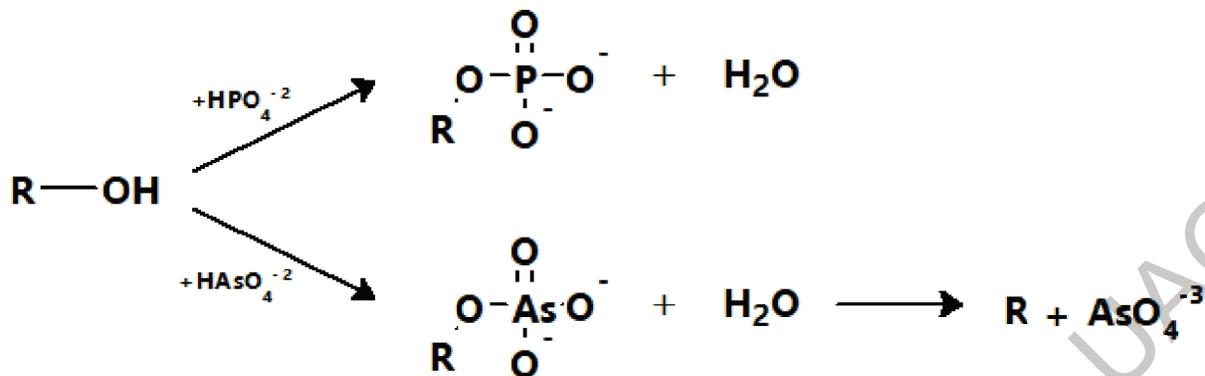


Figura 2: Esquema de arsenólisis de un éster de arsénico en comparación con la formación de un éster de fosfato.

arseniato —hidrolizada en el proceso de arsenólisis— en lugar de una molécula de ATP [28], [31]. Debido a esto el arseniato puede inhibir el metabolismo oxidativo en la síntesis del ATP [29].

2.3. Presencia de arsénico en el ambiente

Las fuentes de contaminación de arsénico incluyen aquellas naturales, de origen geológico, y fuentes antropogénicas, incluidas la minería, los desechos industriales, el polvo proveniente de la quema de combustibles fósiles, el uso de pesticidas e insecticidas y la aplicación de fertilizantes [5], [8], [29], [32].

2.3.1. Arsénico en tierra.

El contenido de arsénico en la corteza terrestre oscila entre 1.8 y 2.5 mg kg⁻¹ mientras que en tierra el promedio es de 6.83 mg kg⁻¹ [17]. En rocas ígneas —del producto del enfriamiento del magma— y sedimentarias —del producto de la litificación de sedimentos— la concentración promedio de arsénico es de 2 mg kg⁻¹ [5].

La toxicidad del arsénico en tierra no está determinada por la cantidad, sino por la solubilidad, dependiente de las propiedades químicas y biológicas de la tierra [33]. Los factores que afectan la concentración de arsénico en la tierra son el clima, los compuestos orgánicos e inorgánicos, el tipo y la cantidad de componentes sorbentes presentes en la tierra y el potencial redox [5].

2.3.2. Arsénico en agua.

La disolución de minerales, la erosión y desintegración de rocas y la deposición atmosférica originan la presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas [29].

Las especies de arsénico presentes en el agua están determinadas por el pH, el potencial redox, y la actividad biológica [30], [34]. En agua subterránea el arsénico puede presentarse mayoritariamente en forma de arsenitos (As^{3+}) y arseniatos (As^{5+}), dependiendo de la cantidad de oxígeno disponible [1]. En agua profunda con poco oxígeno disponible el arsénico se encuentra presente como arsenito $[\text{AsO}_3]^{-3}$. En agua poco profunda con mayor disponibilidad de oxígeno el arsénico está presente como arseniato $[\text{AsO}_4]^{-3}$ [1], [10], [29].

En aguas anóxicas con alto contenido de sulfuros el azufre sustituye parcial o totalmente al oxígeno formando especies tioarsenicales tales como $\text{HAS}_3\text{S}_6^{2-}$, $\text{H}_3\text{AS}_3\text{S}_6^0$, $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S}^-$, y $\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^-$ [1]. En aguas anóxicas y bajo condiciones reductoras y potenciales redox bajos se encuentran especies de arsenitos H_3AsO_3^0 para un pH menor a 9.2. Bajo

condiciones más alcalinas se disocia en los aniones H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , y AsO_3^{3-} . El diagrama de especiación del ácido arsenioso se muestra en la **Figura 3** [1], [5].

En aguas óxicas bajo condiciones oxidantes y potenciales redox moderados o altos se encuentran las siguientes especies de arseniatos: H_3AsO_4^0 para pH menor a 2.2, H_2AsO_4^- en un rango de pH entre 2.2 y 6.98, HAsO_4^{2-} en un rango de pH entre 6.98 y 11.5 y AsO_4^{3-} para pH mayor a 11.5 [5], [35]. El diagrama de especiación del ácido arsénico se muestra en la **Figura 4** [1], [5].

El agua encontrada en la naturaleza comúnmente presenta un pH en el rango de 6 a 9 [36]. Bajo estas condiciones el compuesto de As^{3+} predominante, el H_3AsO_3^0 , presenta una carga neutra, mientras que los compuestos de As^{5+} se encuentran cargados

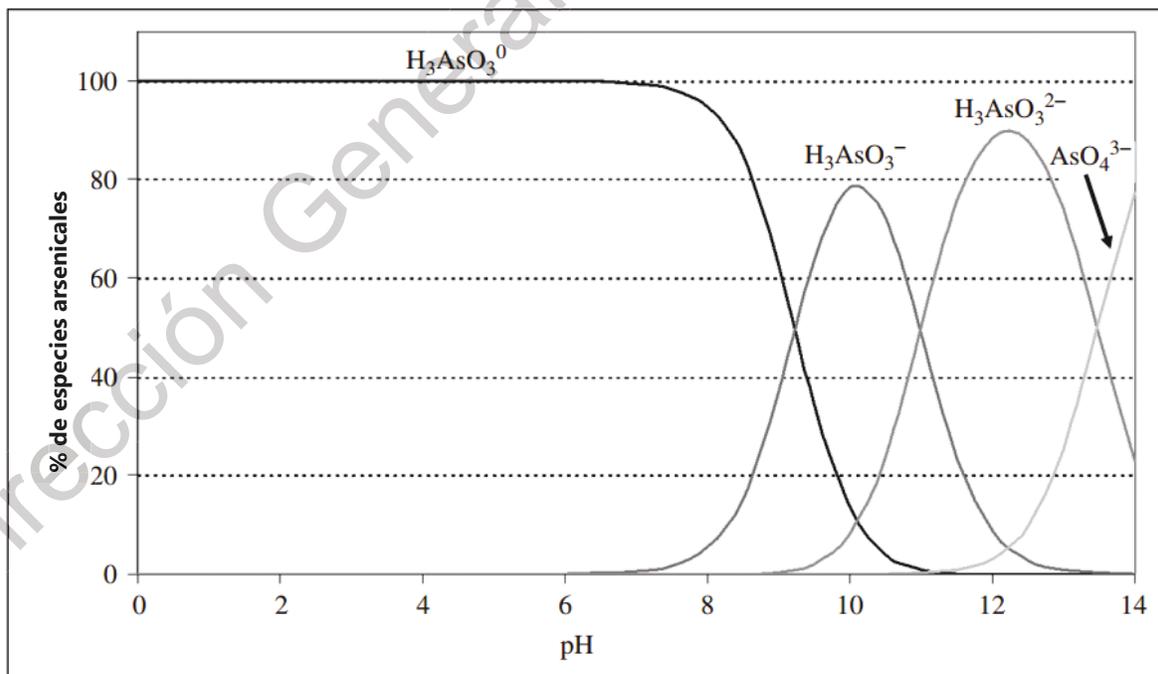


Figura 3: Especiación del ácido arsenioso dependiente del pH.

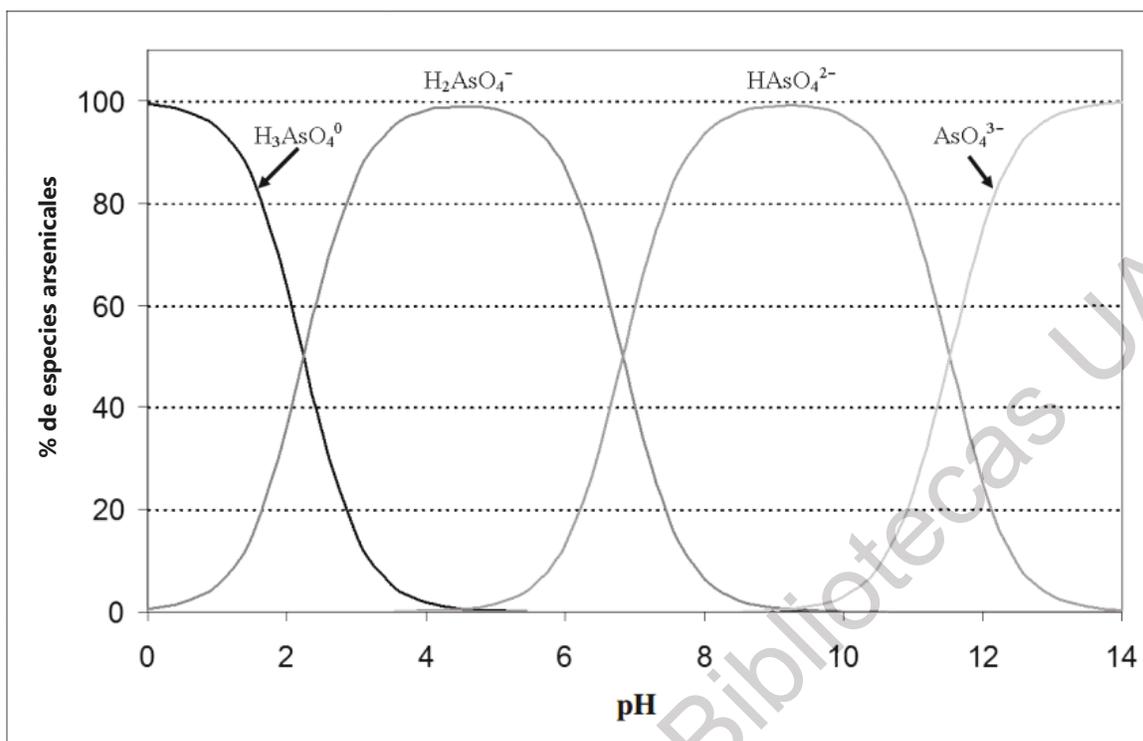


Figura 4: Diagrama de especiación del ácido arsénico dependiente del pH.

negativamente. Debido a esto existe una mayor dificultad para la remoción de especies de As^{3+} mediante técnicas de intercambio iónico y de sorción [1].

En ambientes acuáticos las especies de As^0 y de As^{3-} raramente se encuentran presentes. En los océanos la mayor parte del arsénico total es adsorbido sobre partículas suspendidas; en agua subterránea no se encuentran especies metiladas de arsénico mientras que el agua de lagos y estanques contiene especies orgánicas e inorgánicas [5].

En diversos acuíferos de la República Mexicana se han detectado concentraciones de arsénico por encima de los límites correspondientes a los criterios de calidad del agua [4].

La presencia de arsénico deriva de suelos volcánicos ricos en arsénico, a partir de los cuales se contaminan los mantos freáticos [29]. En la Comarca Lagunera, en los estados de

Coahuila y Durango, se han detectado concentraciones de arsénico de entre 0.008 a 0.624 mg/L; del total de muestras el 50% tuvieron concentraciones por arriba de los 0.50 mg/L [4]. En Valle del Guadiana y la Ciudad de Durango, Durango el 52% de los pozos presentan concentraciones de arsénico menores a 0.05 mg/L, el 48% restante presenta concentraciones de entre el 0.05 a 0.146 mg/L [4]. En las regiones de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo, Chihuahua la concentración de arsénico en el agua varía entre 0.05 y 0.5 mg/L [4]. En el municipio de Zimapán, Hidalgo se han encontrado concentraciones de arsénico entre 0.32 a 0.72 mg/L, habiéndose detectado en 1990 concentraciones de hasta 1.35 mg/L. En la zona de La Ortiga-El Mezquite-La Majada las concentraciones de arsénico varían entre 0.064 a 0.14 mg/L [4].

2.4. Remoción del arsénico del agua potable

Existen varios métodos para la remoción de arsénico, dentro de los cuales se pueden mencionar los siguientes: coagulación-precipitación [37], filtración por membrana, incluida micro y nanofiltración y ósmosis inversa [38]–[40], ablandamiento, intercambio iónico [41], oxidación por ozono [42], Biorremediación [43], tratamiento electroquímico [44], adsorción en alúmina activada [45], [46], adsorción en carbón activado [46], en óxidos de hierro y en óxidos de manganeso [21], [47].

Algunos de estos métodos requieren una pre-oxidación del arsénico para convertir al As(III) en As(V), lo cual incrementa el costo y complejidad del sistema. El costo de las membranas incrementa significativamente el costo final del sistema. Los sistemas de

intercambio iónico presentan la desventaja de que otros iones compiten con los iones de arsénico, lo que puede disminuir la efectividad de remoción en agua con gran cantidad de sólidos disueltos. La producción de lodos disminuye la remoción en sistemas de coagulación-floculación [8], [48].

La remoción de arsénico por adsorción sobre partículas de óxido de hierro es efectiva para las especies As(III) y As(V), además de ser el óxido de hierro un material común producido a bajo costo [8]. Al anclar los óxidos de hierro sobre matrices de soporte, es posible ampliar el uso de estos materiales adsorbentes incluso a escalas industriales [49]. Siendo el carbón activado es un material poroso con una gran área superficial, es capaz de retener sobre su superficie al óxido de hierro [35], [49].

2.4.1. Adsorción.

De acuerdo con Henke [1] el arsénico disuelto puede permanecer en solución por un periodo prolongado; puede precipitar o coprecipitar mediante reacciones bióticas o abióticas, dependiendo de las condiciones del medio (pH, redox, temperatura). También puede ser sorbido sobre materiales sólidos mediante intercambio iónico [1].

El término *sorción* es utilizado para describir la captura de alguna sustancia sobre la superficie externa de materiales sólidos, líquidos, o mesomórficos (mesomórfico es un término acuñado por Friedel en 1922, sinónimo de cristales líquidos o fluidos cristalinos), además de la superficie interna de los sólidos o líquidos porosos [50]. Al fenómeno de atraer y concentrar alguna sustancia sobre la superficie de un sólido o de un líquido se le

conoce como *adsorción* [51]. El proceso mediante el cual las moléculas de alguna sustancia penetran uniformemente dentro de otra sustancia se llama *absorción* [52]. Mientras que la absorción es un *fenómeno de volumen* que involucra la asimilación de alguna especie química al interior de una sustancia, la adsorción es un *fenómeno de superficie* que involucra la acumulación de iones, moléculas de gases, líquidos, o sólidos disueltos sobre una superficie [1], [51]. La sustancia que adsorbe es llamada *adsorbente*; la sustancia atraída sobre la superficie del adsorbente es llamada *adsorbato* [52].

2.4.1.1. Mecanismo de adsorción.

Sivasankar [51] explica que las moléculas o iones que conforman el volumen de un sólido o de un líquido completan su capa de valencia al encontrarse uniformemente rodeadas, mientras que las moléculas o iones superficiales no completan sus valencias, por lo que presentan una mayor energía de superficie. Para minimizar su energía de superficie las moléculas superficiales tienden a retener solutos o iones con los cuales entran en contacto [51]. La diferencia energética entre la superficie de un material y su volumen es llamada energía de superficie [53]. Inglezakis & Pouloupoulos [50] describen el proceso de adsorción de moléculas considerando: (a) las fuerzas de repulsión entre las nubes electrónicas de los átomos de la superficie del adsorbente y las nubes electrónicas de las moléculas a ser adsorbidas y (b) las fuerzas de atracción nucleares de tipo van der Waals. Explican que respecto a la repulsión electrónica la atracción nuclear tiene un menor radio de influencia y que como resultado del balance de ambas fuerzas se produce un

pozo en la curva de energía potencial a una distancia corta de la superficie, como se observa en la **Figura 5**. Aquellas moléculas o átomos que entran en el pozo son atrapadas o adsorbidas y no podrán escapar a menos que obtengan suficiente energía cinética para ser desorbidas [50]. La *desorción* se define como la remoción de una especie adsorbida [52].

2.4.1.2. Adsorción física y adsorción química.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que se presentan entre el adsorbente y el adsorbato, Jain & Jain [52] clasifican la adsorción en *adsorción física* y *adsorción química*. La adsorción física no involucra un intercambio de electrones: se produce mediante enlaces débiles y de largo alcance de tipo van der Waals. Las moléculas adsorbidas pueden formar *multicapas* [50].

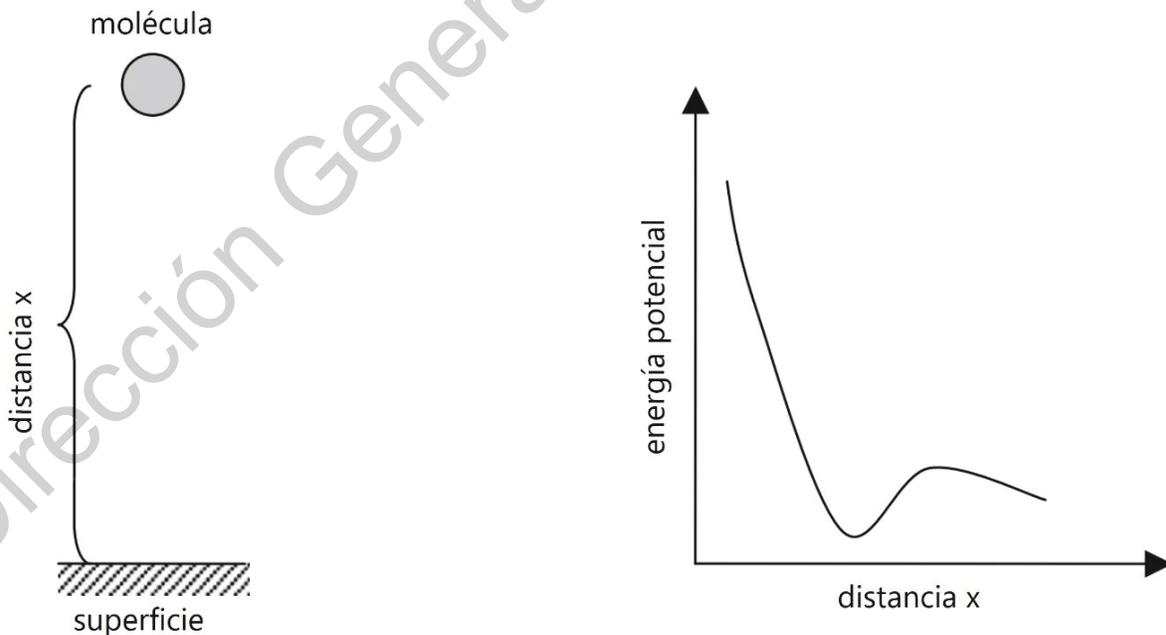


Figura 5: La energía potencial de una molécula vs. la distancia hasta la superficie del adsorbente.

La adsorción química sí involucra un intercambio de electrones entre la superficie del material sorbente y el material sorbido, lo cual produce un enlace químico. Las moléculas químicamente adsorbidas por lo general forman una *monocapa* y, comparado con la adsorción física, este enlace es mucho más estable y fuerte a altas temperaturas [50].

El término *sorción* se utiliza cuando se involucran simultáneamente procesos de adsorción y absorción o cuando es difícil la distinción entre ambos fenómenos [52].

Inglezakis y Pouloupoulos [50] incluyen una tercera clasificación para los procesos de sorción: la sorción electrostática o intercambio iónico, consecuencia de las fuerzas de atracción electrostáticas de tipo Coulomb que se da entre iones o grupos funcionales cargados. [50]

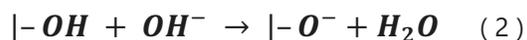
2.4.1.3. Formación de cargas superficiales.

Al encontrarse expuestos al agua o a otros líquidos es común que las superficies de los materiales sólidos desarrollen cargas que atraen solutos con carga opuesta. Las cargas pueden ser producto de sustituciones en la red cristalina de los minerales, como es el caso de las arcillas, que frecuentemente presentan cargas negativas debido a la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} [1].

Por su parte, los iones metálicos sobre la superficie de los óxidos metálicos completan su capa de valencia con grupos OH y moléculas de agua [54]. Bajo condiciones ácidas y como consecuencia del exceso de iones H^+ pueden producirse cargas positivas sobre los hidróxidos superficiales [1] como en la siguiente reacción:



Bajo condiciones alcalinas, los protones son removidos de los hidróxidos superficiales, produciendo superficies negativas [1] como en la siguiente reacción:



El punto de carga cero es el pH al cual no hay carga neta en la superficie de un sólido. Cuando la carga de una superficie se da en función de las interacciones entre especies H^+ , OH^- , H_2O y el sólido, el punto de carga cero es llamado punto isoelectrico [55]. Bajo condiciones más ácidas y valores debajo del punto isoelectrico de un sólido resultan en una superficie cargada positivamente, la cual es susceptible a la adsorción de iones de As(V). Bajo condiciones más alcalinas y por encima del punto isoelectrico la superficie es cargada negativamente resultando en una disminución de la capacidad de adsorción [1]. Los iones en solución con carga opuesta a la carga superficial se acumulan en la superficie del sólido creando la capa fija de *Stern*. Por encima de la capa de Stern más iones son atraídos sobre la superficie pero sin entrar en contacto con ella en la llamada capa de *Gouy*. En conjunto la capa de Stern y la capa de Gouy forman la llamada doble capa [1].

2.4.1.4. Equilibrio de adsorción.

Si el adsorbente y el adsorbato permanecen en contacto por un periodo prolongado se alcanzará un equilibrio entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la cantidad de adsorbato en solución [56]. Durante el proceso de adsorción la libertad de movimiento de las partículas adsorbidas disminuye, aumentando el orden del sistema y disminuyendo su

entropía (ΔS) [51], [52]. Jain & Jain [52] explican que la adsorción es un proceso espontáneo que conlleva un cambio negativo de la *energía libre* del sistema (ΔG) y dado que

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

y que ΔS es negativa para que el proceso pueda ser espontáneo (para que ΔG pueda ser negativa) a temperatura y presión constantes la entalpía (ΔH) o el calor de adsorción del sistema debe ser suficientemente negativo. La adsorción es entonces un proceso *exotérmico* [51], [52] En el equilibrio el valor negativo de ΔH contraresta al valor positivo de $T \Delta S$, dando $\Delta G = 0$ [52]. El equilibrio de adsorción puede ser descrito mediante *isotermas de adsorción* [56].

2.4.1.5. Isotermas de adsorción.

Una ecuación que relaciona la concentración del soluto en solución y la cantidad de soluto adsorbido a temperatura constante es llamada *isoterma de adsorción* [52]. Los factores que afectan la adsorción de solutos en adsorbentes sólidos son la temperatura, naturaleza y área superficial del adsorbente, así como la naturaleza y concentración del soluto [51].

La fracción de arsénico adsorbida decrece conforme la concentración de arsénico en solución incrementa [1]. En este caso la adsorción no seguirá una tendencia lineal. La adsorción de solutos en solución puede ser descrita, principalmente, a través de dos tipos de isotermas de adsorción: de Freundlich y de Langmuir.

La *isoterma de adsorción de Freundlich* se expresa mediante la ecuación

$$q_e = K * C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

En donde q_e es la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente [mg/g], C_{eq} es la concentración del soluto al equilibrio [mg/L] y $1/n$ y K son constantes obtenidas experimentalmente; K es un coeficiente de adsorción que representa la capacidad relativa de adsorción del adsorbente y que depende de la naturaleza del sólido, tamaño de partícula, temperatura y la naturaleza del soluto y del solvente; $1/n$ indica la intensidad de la adsorción del adsorbato sobre el adsorbente. Valores de $1/n$ entre 0 y 1 indican que la adsorción es favorable [57]. Esta ecuación puede ser escrita en su forma logarítmica como

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

Esta ecuación se asemeja a la ecuación de la recta $y = mx + b$, de forma que la intersección con el eje de las ordenadas proporciona el valor de $\log k$ y la pendiente de la gráfica proporciona el valor adimensional de $1/n$ [51], [57]. La curva generada al graficar q_e contra C_{eq} incrementa gradualmente hasta nivelarse; en este punto un aumento en la concentración del soluto no incrementará apreciablemente la cantidad de soluto adsorbida: la capacidad de adsorción se vuelve independiente de la concentración [51], [52].

La *isoterma de adsorción de Langmuir* se expresa mediante la ecuación

$$q_e = q_{max} \frac{K_S C_{eq}}{1 + K_S C_{eq}} \quad (6)$$

En donde q_e es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente [mg/g], C_{eq} es la concentración del soluto en el equilibrio [mg/L], q_{max} representa la *capacidad máxima de adsorción*, que es la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente [mg/g] [1]. q_{max} y K_S son determinadas experimentalmente.

Esta ecuación puede ser reescrita en su forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_S q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (7)$$

Al graficar C_{eq}/q_e contra C_{eq} la intersección con el eje de las ordenadas proporciona el valor de $1/K_S q_{max}$ y la pendiente proporciona el valor de $1/q_{max}$.

La *isoterma de adsorción de BET* propone una fisorción multicapa. Al formarse la primera capa la adsorción continúa con una segunda capa, después una tercera capa y así sucesivamente. Dicha teoría asume que la superficie es energéticamente homogénea, que la energía de adsorción no cambia conforme la adsorción progresa en la misma capa y que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas [58]. La ecuación que describe este tipo de adsorción es la siguiente:

$$q = q_m \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (8)$$

Esta ecuación originalmente fue desarrollada para describir la adsorción en la fase gaseosa. La concentración de gas se expresa en términos de concentración relativa entre

la presión parcial y la presión de saturación a cierta temperatura $x = P/P^s$. Al utilizar el modelo de BET para la adsorción en fase líquida la presión parcial puede ser sustituida por la concentración C_{eq} , sin embargo es incorrecto asumir que la presión de saturación puede ser sustituida por la concentración de saturación [59]. En este caso $x = K_S C_{eq}$ y $c = K_S/K_L$. La forma correcta de la isoterma de adsorción de BET para interfase líquida es la siguiente:

$$q_e = q_{max} \frac{K_S C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_S C_{eq})} \quad (9)$$

La concentración de saturación en este caso es eliminada de la ecuación y la constante de equilibrio de las capas superiores, K_L es utilizada. Esta ecuación tiene tres grados de libertad: q_{max} , K_S y K_L que deben ser determinados experimentalmente [60].

2.4.1.6. Adsorción de arsénico mediante óxidos de hierro soportados sobre carbón activado.

La remoción de arsénico del agua por medio de carbón activado granulado impregnado con hierro ha sido reportada previamente. Varios autores [32], [35], [61]–[67] utilizan el método de impregnación mediante precipitación para la deposición de hierro sobre el carbón partiendo de sales de Fe(II) y Fe(III) como precursores. La mayor capacidad de remoción de arsénico se logró para concentraciones de hierro de 2.2 % [63], 4.22 % [35] y 6 % [62]. Al incrementar la deposición de hierro sobre la matriz de carbón activado, la capacidad de remoción de arsénico disminuye.

Jang et al. [68] utilizaron el método de impregnación por evaporación de sales de hierro consistente en empapar al soporte de carbón activado con una solución de sal del precursor metálico, seguido de un secado para la formación de las especies de óxidos e hidróxidos metálicos. Resaltan que la capacidad de remoción de arsénico se relaciona con la forma de los hidróxidos de hierro, siendo mayor para fases amorfas que para fases cristalinas.

2.4.1.7. Adsorción de arsénico mediante nanopartículas de óxidos de hierro sobre carbón activado.

Existen dos aproximaciones para la síntesis de nanomateriales: la técnica top-down y la técnica bottom-up. En la aproximación top-down se pretende miniaturizar estructuras microscópicas hacia una nanoescala, mientras que la técnica bottom-up parte de átomos y moléculas para construir los nanomateriales deseados [69].

Una definición de *nanomateriales* dada por Kreyling et al. es en relación a la *superficie específica* o a la relación entre el área superficial total y el volumen del sólido: "un nanomaterial es aquel que tiene un área superficial en relación al volumen igual o mayor a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ " [70]. Khin et al. [71] explican que debido a la gran área superficial en relación a su masa los materiales nanométricos incrementan enormemente sus capacidades de adsorción; conforme el diámetro de las partículas nanométricas decrece su área superficial crece exponencialmente [8], [71], lo cual los convierte en excelentes adsorbentes [49]. Partículas de menor tamaño y/o aquellas con formas complejas

presentan una mayor relación de área superficial contra volumen y una mayor superficie reactiva por unidad de masa. La estructura de estas partículas no puede ser resuelta mediante técnicas de difracción de rayos X ya que el orden cristalino es menor a 15 Å [16].

Yürüm et al. depositaron nanopartículas de óxido de hierro sobre carbón activado mediante una técnica hidrotérmica asistida por microondas, obteniendo una deposición del 20.27 % en tan solo 9 minutos. Esta técnica asistida por microondas permite controlar la cantidad y la distribución de los óxidos de hierro sobre el soporte, variando el tiempo de exposición a las microondas. Lograron una máxima capacidad de adsorción de arsénico de 27.78 mg/g a un pH neutro [49]. Tuutijärvi et al. reportaron una capacidad de adsorción de As(V) sobre nanopartículas de maghemita sin soporte de hasta 50 mg/g [8]. Chang et al. lograron una capacidad de adsorción de arsénico de 1.95 mg/g; reportan una remoción de arsénico cercana al 100 % en un rango de pH de 2 a 6, dependiente de la carga neta superficial del adsorbente [35]. Chen et al. compararon distintas mezclas para la oxidación de la superficie del carbón, así como distintos métodos para depositar sobre el carbón activado especies de hierro. Encontraron que utilizando mezclas de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{HNO}_3/\text{KMnO}_4$ se crean la mayor cantidad de grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno, y que la cantidad de hierro depositada sobre el carbón activado se relaciona directamente con la cantidad de estos grupos funcionales [32].

3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Justificación

El carbón activado presenta un alto grado de porosidad y gran área superficial. Es empleado en procesos de adsorción de contaminantes; sin embargo, presenta bajas capacidades de adsorción de arsénico. Por su parte, los óxidos de hierro presentan un buen desempeño como adsorbentes, especialmente del arsénico [48]. Las nanopartículas de óxidos de hierro presentan una capacidad de adsorción alta debido a su gran área superficial [49], además de ser efectivas para la remoción de ambas especies de arsénico mayoritariamente presentes en el agua [8], [32]. Un material compuesto de óxidos de hierro y carbón activado puede ser usado como adsorbente para la remoción de arsénico del agua destinada al consumo humano [61].

La gran área superficial del carbón activado posibilitará el anclaje de gran cantidad de nanopartículas de óxidos de hierro, creando sitios activos propicios para la remoción de arsénico del agua potable. Se evaluará la capacidad de adsorción del compuesto midiendo la concentración inicial y final de arsénico en múltiples muestras de agua contaminada. A partir de los datos obtenidos se construirá una isoterma de adsorción para determinar la máxima capacidad de adsorción del compuesto.

Los resultados obtenidos de las diversas pruebas e investigaciones serán aplicables al diseño de un filtro doméstico, que sea de fácil reproducción y de bajo costo. Estos filtros

se podrán instalar en cada hogar que se vea afectado por el agua contaminada, permitiendo su tratamiento en un tiempo relativamente corto, y que permita saciar las necesidades de agua potable de cada familia.

Para el desarrollo del proyecto se eligieron materiales abundantes y de bajo costo. La activación del carbón, la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro a partir de material de desecho y la preparación del compósito son sencillas, reproducibles a gran escala y asequibles para aquellas poblaciones afectadas.

3.2. Hipótesis

Un compósito de nanopartículas de diversos óxidos de hierro sintetizadas a partir de la oxidación de material férreo en agua y depositadas sobre una matriz de carbón activado adsorberá en más del 80% al arsénico inorgánico (III) en solución.

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo general.

Sintetizar y soportar nanopartículas de óxidos de hierro sobre una matriz de carbón activado para la remoción de arsénico presente en agua potable.

3.3.2. Objetivos específicos.

- Establecer un método de bajo costo y efectivo para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro mediante la oxidación de material férreo de desecho inmerso en agua.

- Evaluar el método de mezcla por molienda mecánica y precipitación mediante evaporación para el soporte de las nanopartículas de óxidos de hierro sobre el carbón activado.
- Caracterizar la morfología superficial de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, llevar a cabo el análisis elemental mediante fluorescencia de rayos x y conocer la estructura cristalina del material mediante difracción de rayos x.
- Cuantificar mediante la técnica de espectroscopía de adsorción atómica mediante horno de grafito la remoción de arsénico inorgánico del agua mediante el compuesto desarrollado.
- A partir de los datos obtenidos de la remoción, construir una curva de calibración para determinar la capacidad máxima de adsorción del compuesto.

4. METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de óxidos de hierro $\text{FeSO}_4(\text{OH})$, Fe_2O_3 y $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$

Se desarrolló un método para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro, $\text{FeSO}_4(\text{OH})$, Fe_2O_3 y $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$, partiendo de material metálico de desecho: trozos de alambre y clavos. Inicialmente, el material fue tratado en una solución de ácido sulfúrico (J. T. Baker, grado reactivo) 0,5 M durante 24 horas para eliminar el galvanizado, seguido de un enjuague con agua. Posteriormente el material fue sumergido en agua durante varios días hasta obtener una capa de óxido sobre su superficie, caracterizada por su color rojizo-marrón. El material sumergido fue agitado para lograr el desprendimiento del óxido superficial. El óxido obtenido en forma de lodos fue filtrado y secado durante 24 horas a temperatura ambiente. Por último, la masa seca fue sometida a una molienda mecánica para obtener un fino pulverizado (**Figura 6**).

4.2. Activación del carbón

Pequeños trozos de carbón vegetal comercial marca Campirano fueron sumergidos en ácido sulfúrico (J. T. Baker, grado reactivo) 1 M durante 24 horas. El exceso de ácido sulfúrico fue removido mediante un enjuague con agua destilada y fue secado a temperatura ambiente durante 24 horas. Los trozos de carbón activado fueron granulados mediante molienda mecánica en mortero hasta obtener finas partículas.

4.3. Soporte de óxidos de hierro sobre carbón activado

En un mortero fueron colocados gránulos de carbón activado y polvo de óxidos de hierro al 8% p/p (**Figura 6**). La mezcla fue sometida a molienda mecánica hasta obtener un fino pulverizado. El pulverizado obtenido fue colocado en un vaso de precipitados cubierto completamente con alcohol etílico (J. T. Baker), C_2H_5OH , y dejado en agitación a $90^{\circ}C$ hasta la total evaporación del alcohol.



Figura 6: A la izquierda, óxidos de hierro pulverizados. A la derecha, carbón activado y óxidos de hierro previo a la molienda mecánica.

4.4. Caracterización

El estudio de la morfología superficial de las nanopartículas y del compuesto se llevó a cabo a través de análisis por microscopía electrónica transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) con un equipo JOEL JEM 1010 a 200 kV utilizando un filamento LaB_6 y análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) con un equipo JOEL JSM-6060 a 15 kV, adicional a un análisis elemental mediante espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS, por sus siglas en inglés).

Para obtener información acerca de la estructura cristalina y fases presentes, las nanopartículas sintetizadas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de polvos con un equipo Bruker D8 Advance bajo radiación de cobre $K\alpha$ y $\lambda=0.15405$ nm en un rango 2θ entre 10° y 70° .

La morfología superficial del carbón activado fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el equipo previamente mencionado.

4.5. Isotherma de adsorción

Para la construcción de la isoterma de adsorción fueron preparados 7 matraces con 500 mL de solución de óxido de As (III) (Sigma-Aldrich, grado reactivo) (≈ 20 mg/L); por cada matraz una cantidad diferente de compuesto (0, 0.1, 0.2, 0.5, 2, 5 y 10 gramos) en forma pulverizada fue colocada en la solución. El pH se mantuvo neutro. Los estudios de cinética realizados por Chen arrojan que el equilibrio es alcanzado a las 12 horas, sin embargo en su investigación realiza el estudio de la isoterma a 24 horas [32]. Los matraces sellados fueron puestos en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas para asegurar el equilibrio de adsorción entre el compuesto y el adsorbato. Por contacto entre el adsorbato y el adsorbente en solución y por la afinidad de los óxidos de hierro hacia el arsénico se logró la remoción. Posteriormente el contenido de cada matraz fue filtrado en primera instancia mediante filtros de papel (Whatman) y posteriormente con membranas de nylon con tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ (Merck-Millipore) (**Figura 7**). Cada muestra fue analizada en horno de grafito, con un equipo Thermo Scientific modelo Solaar GF535Z

para cuantificar al arsénico residual. La metodología seguida se basó en el estudio realizado por Chen [32]. Se determinaron los parámetros de modelos matemáticos de adsorción mediante regresión no lineal con el software Origin. Para determinar si la adsorción fue favorable se comparó contra el modelo de Freundlich, para conocer la capacidad máxima de adsorción en monocapa se comparó contra el modelo de Langmuir; este parámetro fue comparado contra la capacidad máxima de adsorción en monocapa arrojada por el modelo de BET.



Figura 7: A la izquierda el sistema de filtrado con bomba de vacío y papel filtro; a la derecha el sistema de filtrado con bomba de vacío y membrana de nylon.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Síntesis de óxidos de hierro $\text{FeSO}_4(\text{OH})$, Fe_2O_3 y $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$

La técnica desarrollada para la síntesis de óxidos de hierro se considera una técnica top-down [69] ya que se parte de una masa metálica en bruto para generar partículas de menor tamaño. Mediante la oxidación de hierro sumergido en agua se obtuvieron materiales granulados distinguidos por el característico color rojizo-marrón propio de los diferentes óxidos de hierro (**Figura 8**). La molienda mecánica permite la obtención de un pulverizado fino, sin embargo siguen observándose grumos difíciles de desintegrar aún más. El uso de material férreo de desecho permite sintetizar óxidos a un costo bajo con la desventaja de que la oxidación de hierro en agua es lenta.

5.2. Caracterización de los óxidos de hierro



Figura 8: Óxidos de hierro sintetizados mediante la técnica top-down.

El estudio de la morfología superficial y determinación del tamaño de las partículas de los óxidos de hierro fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. A partir de los resultados del análisis TEM (**Figura 9**) y SEM (**Figura 10**) se observan grandes aglomerados cuyas dimensiones van desde unas cuantas micras hasta varias decenas de micras. A partir del análisis SEM se aprecian superficies amorfas, sin ningún patrón estructural ni tamaño estandarizado, en cuyos bordes perimetrales se observan regiones tupidas de estructuras dimensionalmente más pequeñas, semejantes a las estructuras ramificadas de un árbol. De las imágenes TEM se aprecian oscuras manchas correspondientes a aquellas zonas con una mayor densidad de partículas y a un mayor espesor de partícula. Percibidas como las zonas más claras en las imágenes TEM, se observa que los aglomerados presentan bordes estructurados por diminutas formas esferoidales cuyas dimensiones se encuentran en el orden nanométrico de acuerdo a la escala apreciada en las micrografías.

Dada la resolución de las imágenes y debido a que no se observan partículas individuales no es posible promediar el tamaño de las partículas. Una dispersión mediante sonicación nos permitiría generar nanopartículas individuales para poder evaluar su tamaño [72]. Esta técnica no nos permite controlar el tamaño de partícula ni su morfología superficial, sin embargo el amorfismo superficial de estos aglomerados, para la presente aplicación, es deseado y positivo ya que nos proporciona una mayor área superficial por

unidad de masa del material, lo cual se traduce en abundantes sitios de anclaje sobre los cuales es posible la adsorción y remoción de arsénico [68].

Cabe mencionar que ambos análisis se llevaron a cabo para los óxidos de hierro directamente filtrados y sin haber sido sonicados. Se ha reportado previamente la síntesis top-down de nanopartículas mediante sonofragmentación a partir de polvos micrométricos multiférricos, logrando obtener nanopartículas monocristalinas con tamaños de entre 11 y 13 nanómetros bajo 60 minutos de ultrasonificación [72].

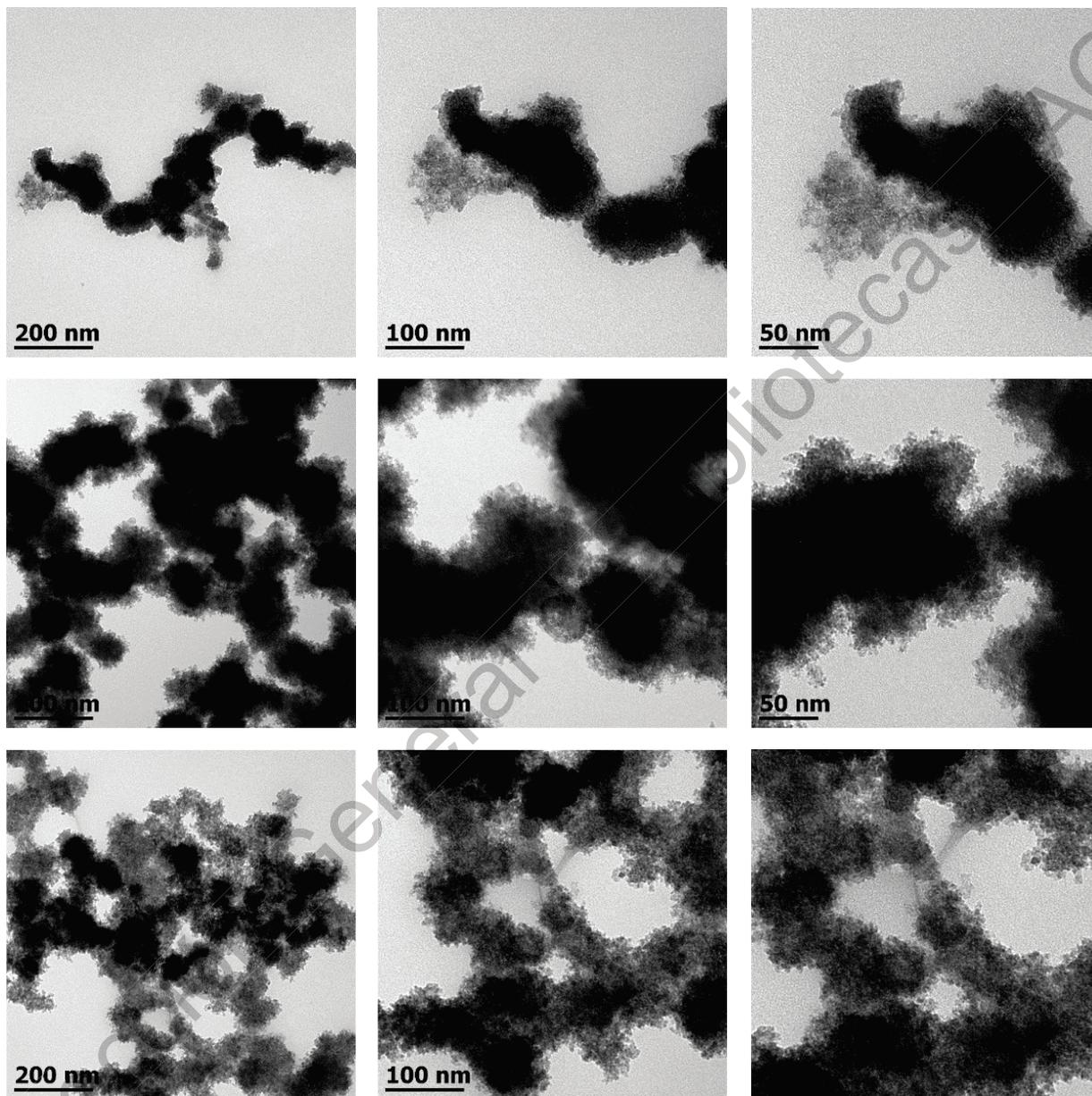
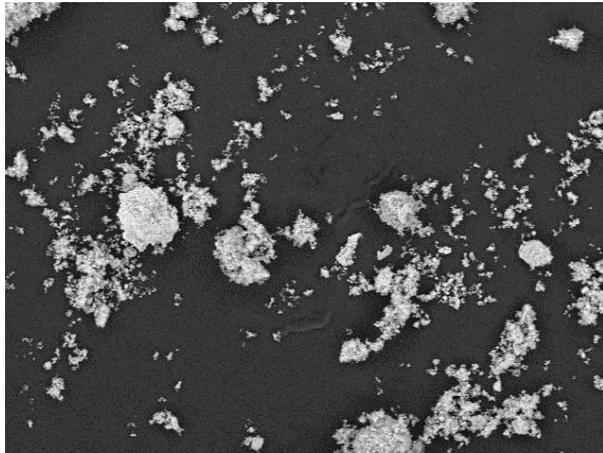
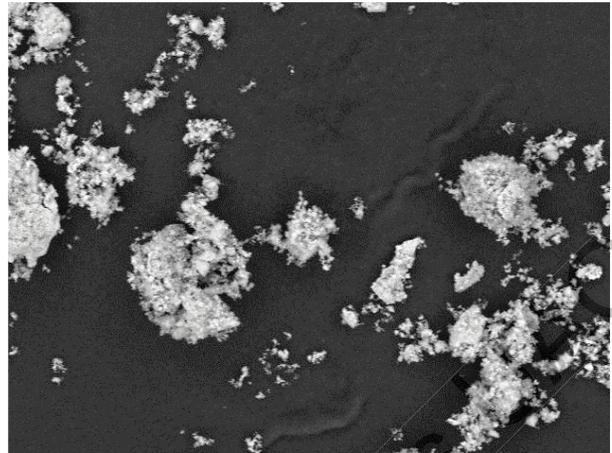


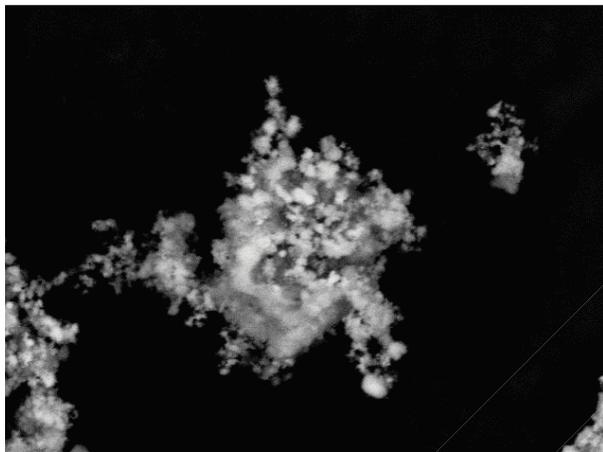
Figura 9: Caracterización mediante espectroscopía electrónica de transmisión de los óxidos de hierro sintetizados.



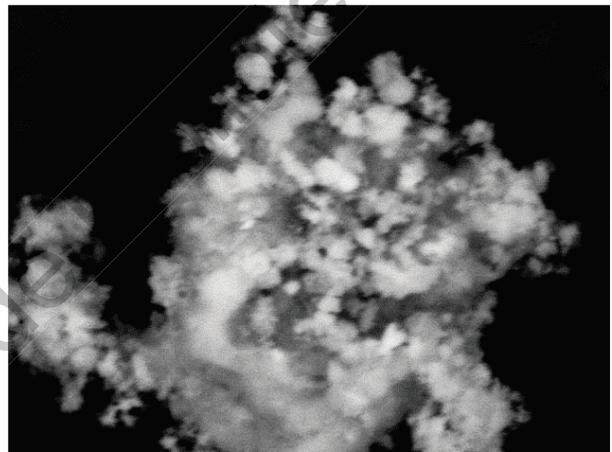
FeO0013
CGEO, UNAM
2016/11/09 L D4.1 x500 200 um



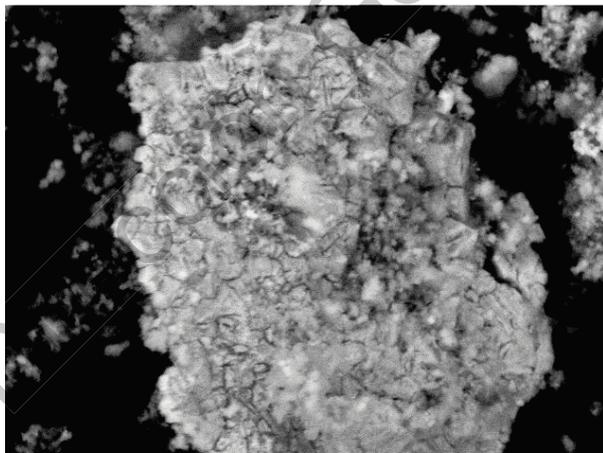
FeO0012
CGEO, UNAM
2016/11/09 L D4.1 x1.0k 100 um



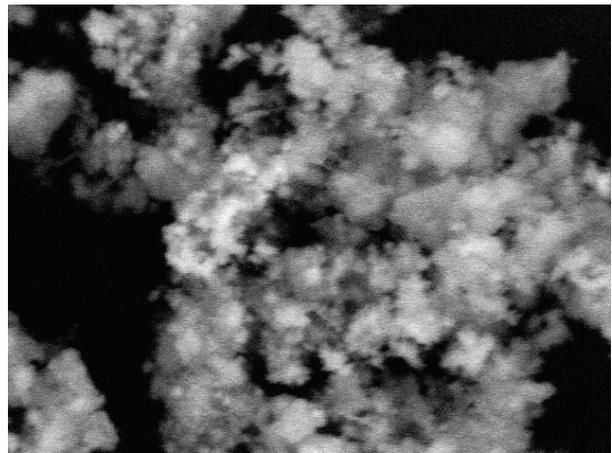
FeO0011
CGEO, UNAM
2016/11/09 L D4.1 x4.0k 20 um



FeO0010
CGEO, UNAM
2016/11/09 L D4.1 x8.0k 10 um



FeO0016
CGEO, UNAM
2016/11/09 L D4.1 x4.0k 20 um



FeO0015
CGEO, UNAM
2016/11/09 L D4.1 x8.0k 10 um

Figura 10: Caracterización mediante espectroscopía electrónica de barrido de los óxidos de hierro sintetizados. Ajustes de contraste y brillo fueron efectuados.

El análisis elemental se efectuó mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. Los resultados del análisis se muestran en la **Figura 11**. Nótese la escala logarítmica en el eje vertical. En las tres muestras se determina la presencia mayoritaria de hierro en más de un 88%, seguido por aluminio en hasta 7.2% y cantidades ínfimas de silicio, azufre y calcio que en conjunto no representan más del 4.6%. Es esperada la presencia de elementos ajenos al hierro debido a que la materia prima utilizada es acero de tipo comercial en forma de clavos y alambre, por lo que la síntesis no será pura y puede existir contaminación. Aunado a esto, la remoción del galvanizado se realiza en un baño de ácido sulfúrico, por lo que son esperados subproductos de la reacción entre el ácido sulfúrico y el hierro. Además de conocer la composición elemental de las partículas, la información de este estudio es útil para el análisis del difractograma de rayos X.

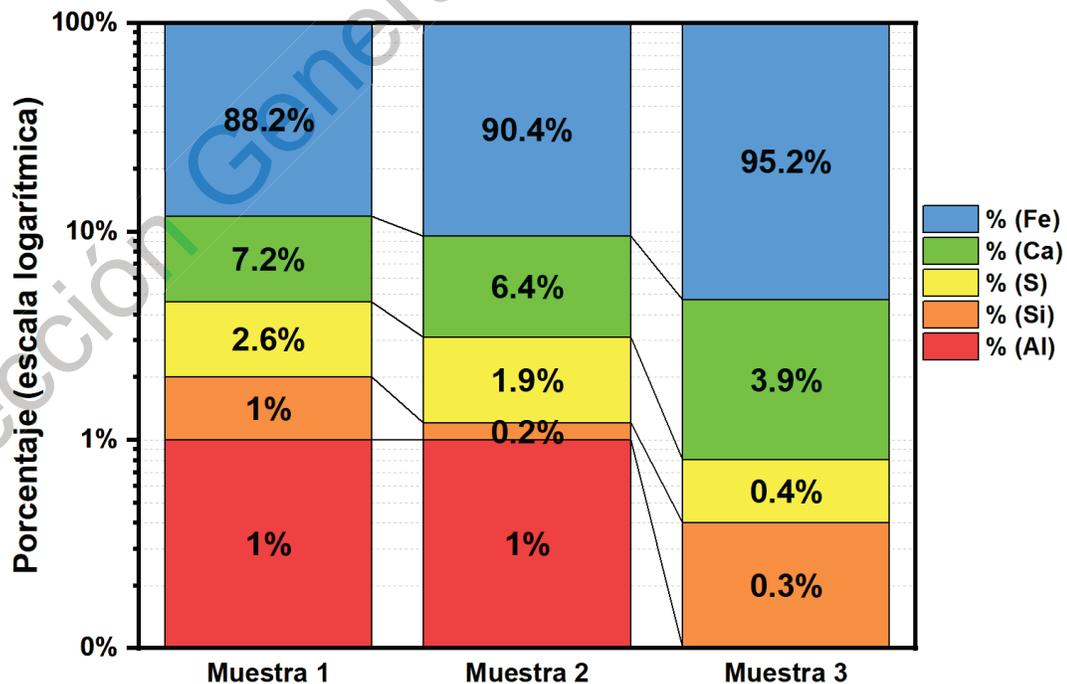


Figura 11: Análisis elemental de los óxidos de hierro mediante fluorescencia de rayos x.

La identificación de las fases cristalinas de los óxidos de hierro se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. La **Figura 12** corresponde al difractograma en la región de 10° a 70°. Se observan reflexiones en 14.60°, 17.80°, 17.90°, 28.36°, 28.86°, 30.80°, 31.51°, 34.43°, 38.26°, 45.09° y 49.48° correspondientes a la butlerita, $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; en 35.13°, 36.33°, 40.15°, 45.61° y 52.93° correspondientes a la ferrihidrita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; en 35.13° y 53.92° correspondientes a la feroxihita, $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$. La **Figura 13** muestra los difractogramas correspondientes a butlerita, ferrihidrita y feroxihita. La presencia de azufre en forma del mineral butlerita puede explicarse debido al uso de ácido sulfúrico para la eliminación del galvanizado.

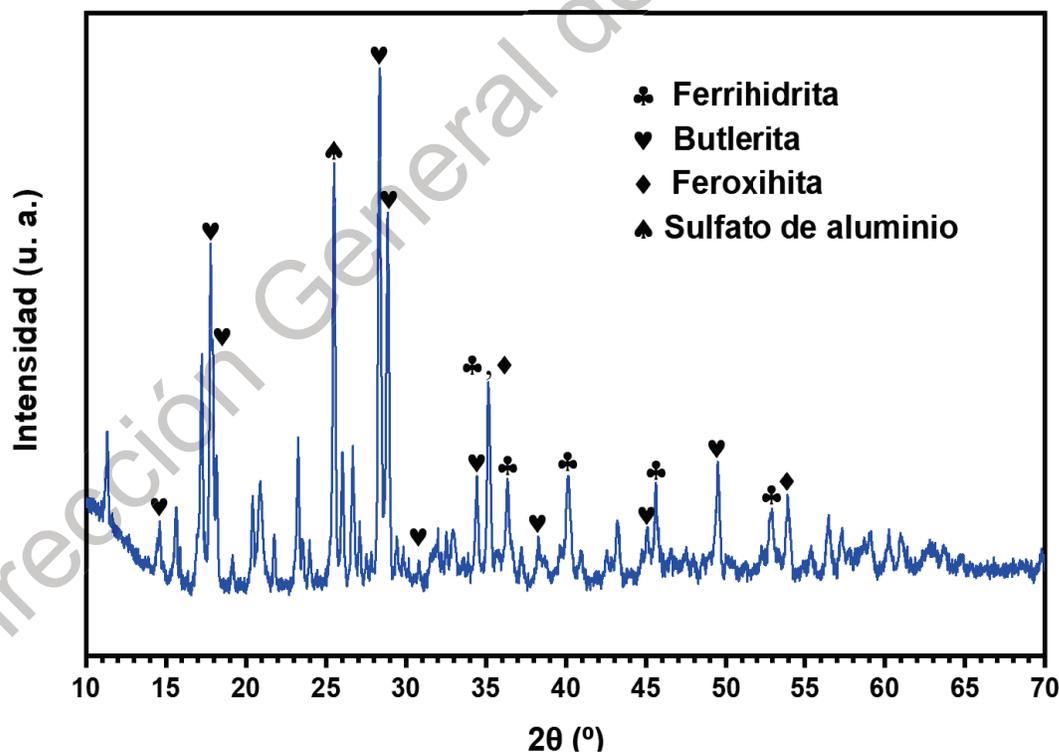


Figura 12: Difractograma de rayos x de los óxidos de hierro.

De la reacción de ácido sulfúrico con hierro se obtiene sulfuro de hierro:

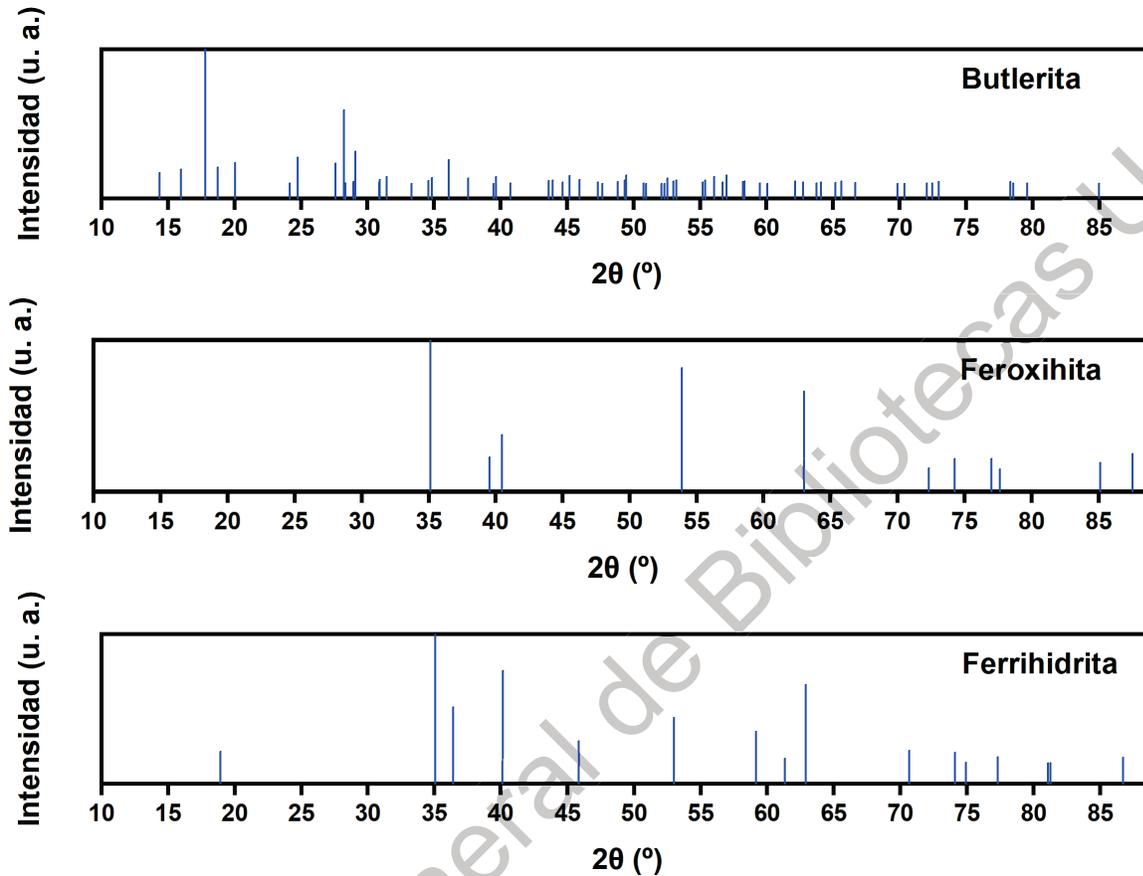


Figura 13: Difractogramas de rayos X correspondientes a butlerita, feroxihiita y ferrihidrita.

5.3. Caracterización del carbón activado

La morfología superficial del carbón activado fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido. Las micrografías se aprecian en la **Figura 14**. Se aprecian partículas que van desde los 60 hasta por encima de los 200 μm. Se observa una superficie con una gran porosidad y textura esponjosa, resultando en una mayor área superficial y mayores sitios de anclaje para los óxidos de hierro. Los poros presentan formas elipsoidales,

circulares y alargadas, con diámetros que van desde los 5 hasta los 20 μm , medido mediante software ImageJ.

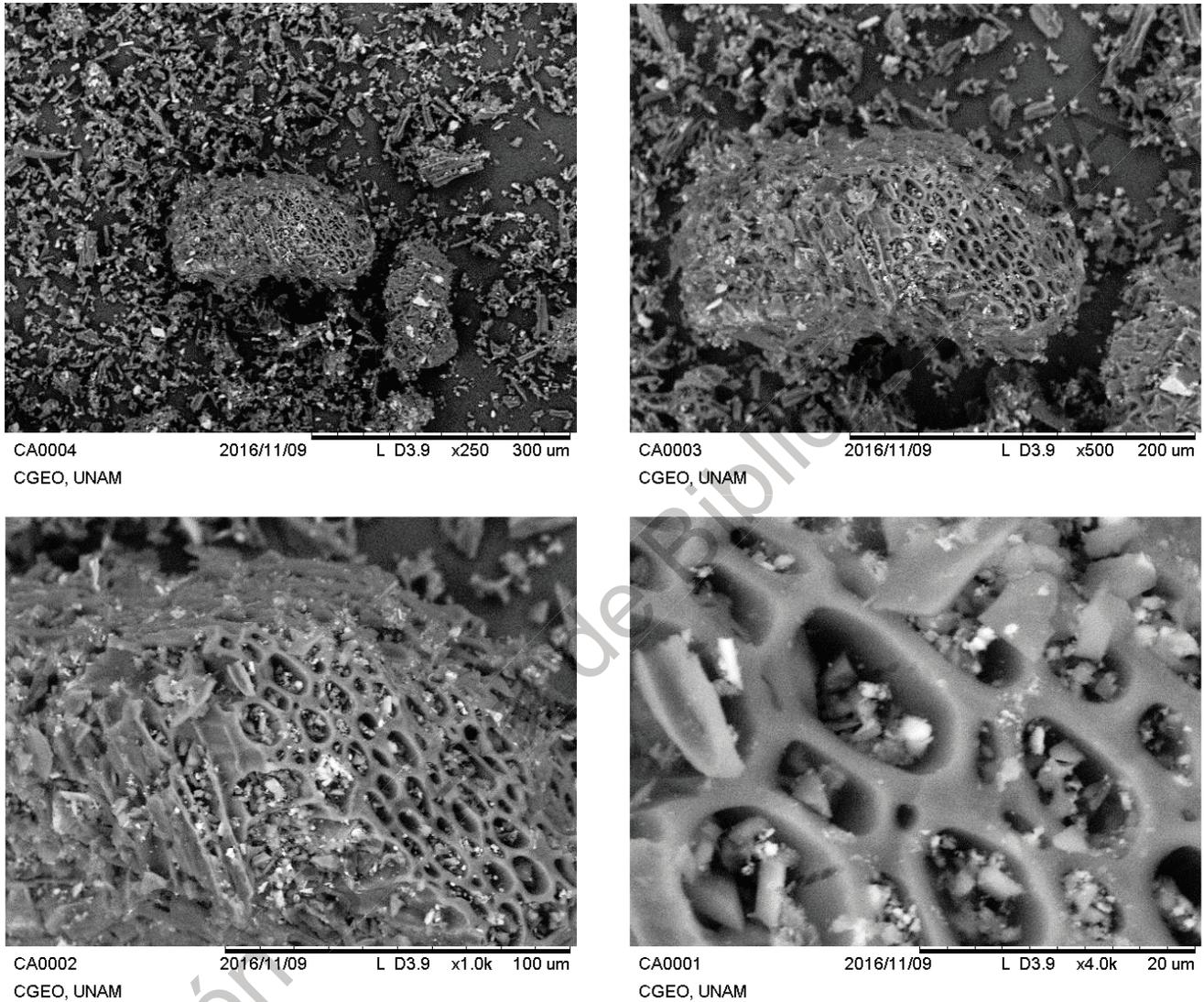


Figura 14: Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido del carbón activado. Ajustes de contraste y brillo fueron efectuados.

5.4. Caracterización del compuesto

El análisis elemental del compuesto se efectuó mediante fluorescencia de rayos X. Los resultados del análisis se muestran en la **Figura 15**. Se confirma la presencia mayoritaria de elementos referentes a los óxidos de hierro, desde un 42.0% hasta un 61.7% además

de azufre desde un 10.0% hasta un 14.4% —correspondiente a la butlerita—. Otros elementos detectados como calcio y potasio se vinculan con la matriz de carbón activado. La presencia de aluminio puede ligarse al acero utilizado como materia prima para la síntesis de los óxidos.

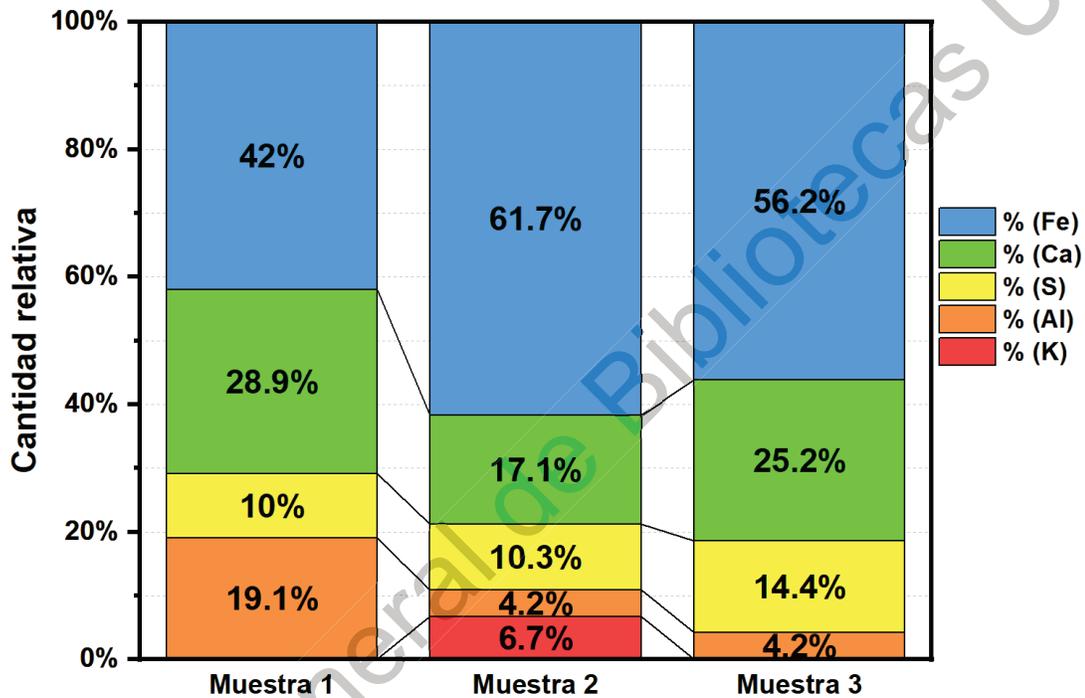


Figura 15: Análisis elemental del compósito mediante fluorescencia de rayos x.

Las micrografías correspondientes al análisis de microscopía electrónica de transmisión correspondientes al compósito se muestran en la **Figura 16**. El análisis TEM revela partículas de unos cuantos cientos de nanómetros de acuerdo a la escala de la micrografía; se exponen bordes suaves y redondeados pero sin ninguna morfología definida. Se observan además regiones densas y espesas y de mayor tamaño. Las micrografías del análisis de microscopía electrónica de barrido correspondientes al compósito se muestran en la **Figura 17**. Las micrografías SEM muestran una notable

dispersión de partículas de óxidos de hierro, expuestas como pequeñas partículas amorfas que se encuentran dentro de los poros del carbón activado —las regiones luminosas en las imágenes—. Particularmente en estas micrografías no se observan poros circulares ni elipsoidales, en cambio se observan grietas alargadas y espacios asimétricos con gran cabida para el anclaje de los óxidos de hierro.

Dado que no es congruente el tamaño de las partículas observadas en el análisis TEM respecto al tamaño de las partículas de carbón activado observadas en el análisis SEM, no es concluyente si las imágenes TEM muestran partículas de óxidos de hierro o partículas del compuesto.

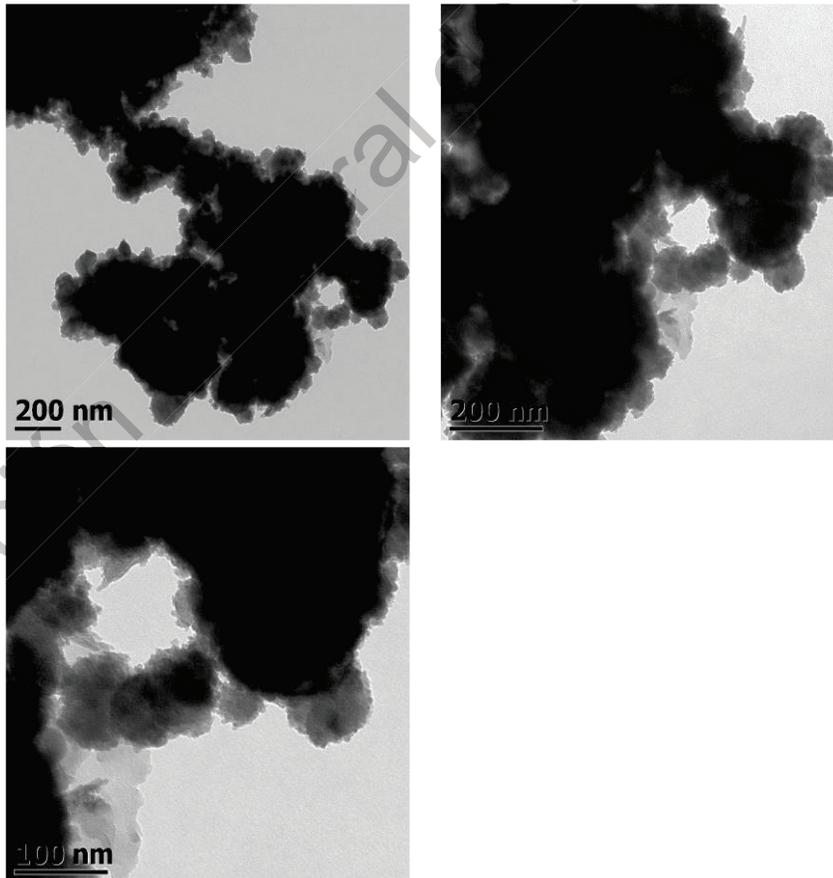
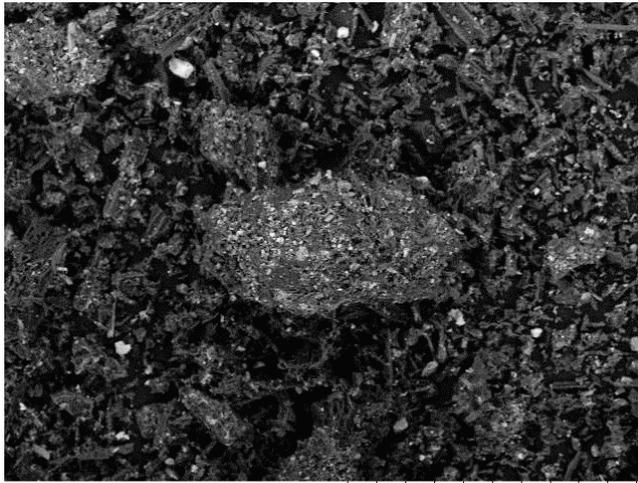
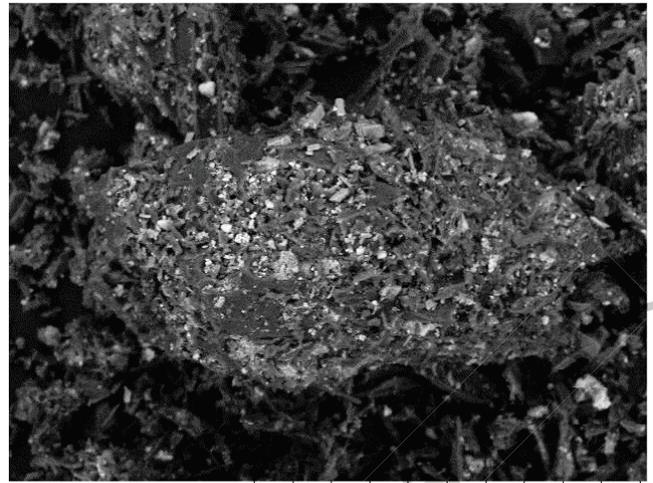


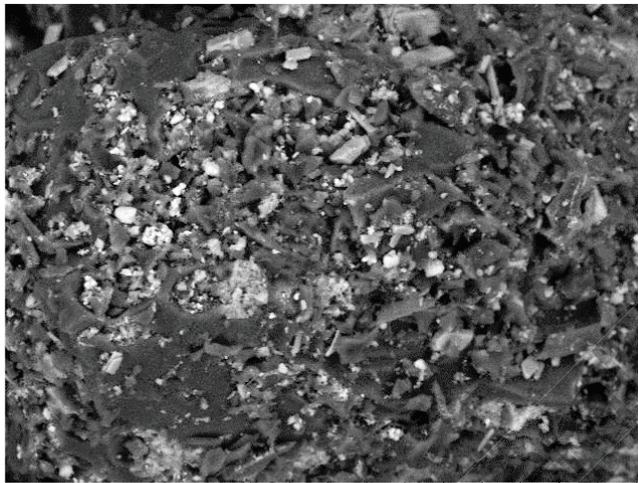
Figura 16: Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión del



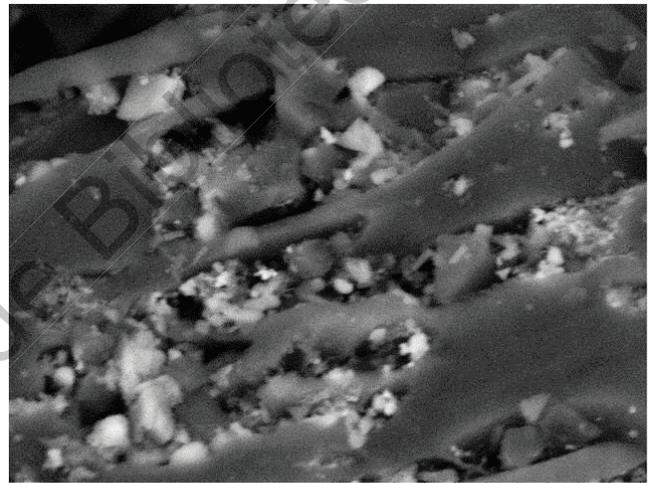
CA-FeO80020 2016/11/09 L D3.9 x250 300 um
CGEO, UNAM



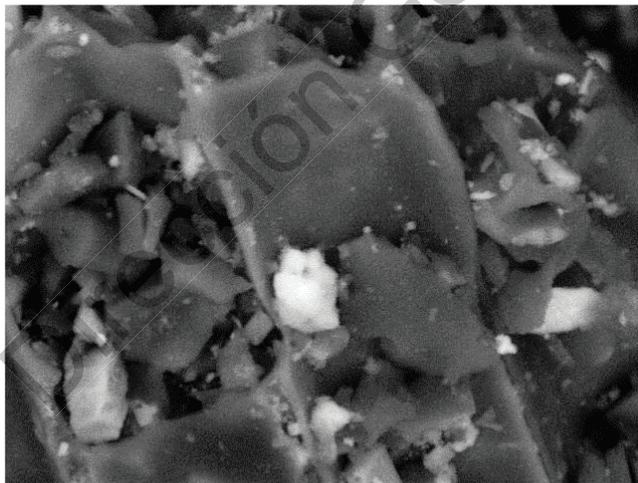
CA-FeO80019 2016/11/09 L D3.9 x500 200 um
CGEO, UNAM



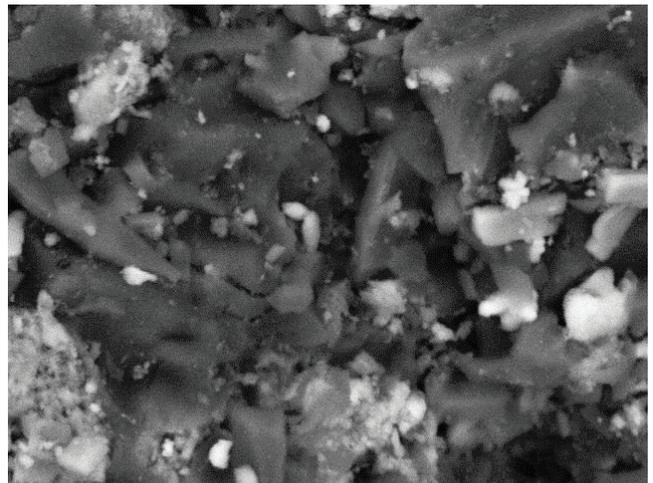
CA-FeO80018 2016/11/09 L D3.9 x1.0k 100 um
CGEO, UNAM



CA-FeO80023 2016/11/09 L D4.0 x4.0k 20 um
CGEO, UNAM



CA-FeO80022 2016/11/09 L D4.0 x4.0k 20 um
CGEO, UNAM



CA-FeO80017 2016/11/09 L D3.9 x4.0k 20 um
CGEO, UNAM

Figura 17: Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido del compuesto. Ajustes de contraste y brillo fueron efectuados.

5.5. Isotherma de adsorción

Para tener un punto de comparación contra un trabajo previamente reportado, se siguió la metodología sugerida por Chen [32]. Dicho trabajo, a diferencia de otros [48], [63], estudia concentraciones altas de arsénico (hasta $\cong 20$ mg/L). La isoterma fue construida variando la cantidad de compósito desde 0.1 gramos hasta 10 gramos y fijando, como referencia, la concentración de arsénico en solución para cada matraz. El pH se mantuvo neutro. Para asegurar que el equilibrio fuese alcanzado, el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente fue de 24 horas. La capacidad de adsorción de arsénico incrementó conforme a la cantidad de compósito en contacto con el adsorbato, comenzando en 0.86 mg/g y gradualmente hasta 1.56 mg/g para posteriormente incrementar abruptamente hasta 7.4 mg/g (**Figura 18**). Siendo la fisisorción un posible fenómeno multicapa [50], la primera zona, desde 0.86 mg/g hasta 1.56 mg/g, podría corresponder a la formación de la primera capa entre los óxidos de hierro y el arsénico; posteriormente, el incremento abrupto en la capacidad de adsorción de 1.56 mg/g a 7.4 mg/g puede explicarse mediante la formación de capas sucesivas. En investigaciones relacionadas al tema (**Tabla 1**) se han obtenido capacidades máximas de adsorción hasta de 51.3 mg/g.

La **Figura 18** muestra una comparativa entre los modelos de isotermas de BET, de Freundlich y de Langmuir. Debido a que las isotermas de Freundlich y de Langmuir son

empleadas en sistemas de adsorción monocapa estas se emplearon parcialmente en los primeros puntos experimentales para determinar la capacidad máxima de adsorción en la monocapa y la constante de equilibrio. Los parámetros obtenidos de Freundlich (Ecuación 4) nos indican que la adsorción es favorable. Sin embargo, dado que estos dos modelos fueron desarrollados para explicar fenómenos de una sola capa no es posible emplearlos en el rango completo de concentraciones experimentadas; para este caso fue empleada la isoterma de adsorción de BET.

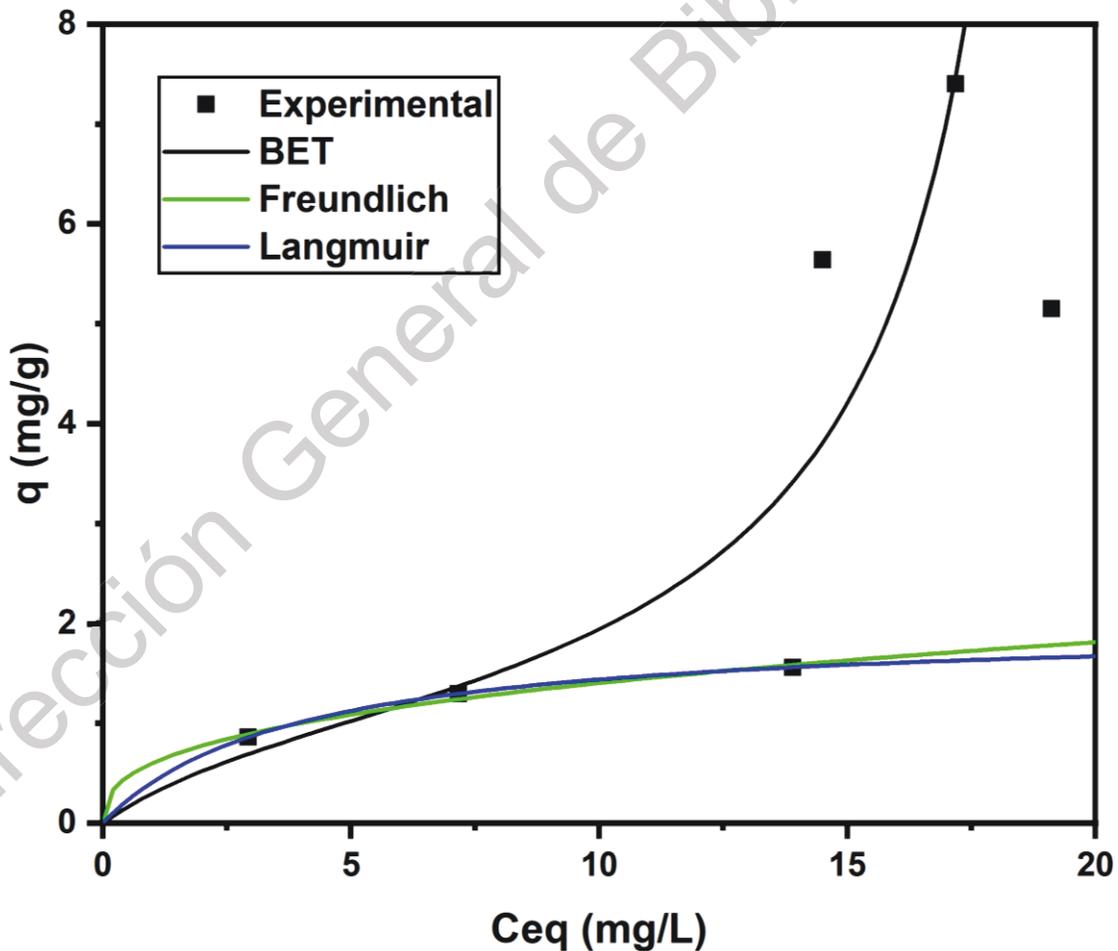


Figura 18: Modelos de isoterma de adsorción BET, Freundlich y Langmuir aplicados a los datos obtenidos experimentalmente.

Tabla 1: Comparativa entre la máxima capacidad de adsorción del arsénico sobre nanopartículas de óxidos de hierro del presente trabajo contra otros trabajos.

Método de síntesis y soporte	q_m [mg/g]	Referencia
Oxidación por inmersión y molienda mecánica	1.1348	Presente trabajo
Sulfuros y óxidos de Fe sobre CA		
Hidrólisis forzada	0.847	[48]
Nanopartículas de (hidro)óxidos de Fe sobre CA		
Evaporación	51.3	[32]
Nanopartículas de óxidos de Fe sobre CA		
Mecano-químico	50.0 a pH 3	[8]
Nanopartículas de maghemita	20.0 a pH 7	
Hidrólisis forzada	0.028	[63]
Nanopartículas de (hidro)óxidos de Fe sobre CA		
Hidrotermal asistido por microondas	27.78	[49]
Nanopartículas de óxidos de Fe sobre CA		
Hidrólisis forzada modificada	1.95	[35]
Nanopartículas de óxidos de Fe sobre CA		

Los parámetros entre los modelos calculados son distintos: Langmuir (Ecuación 6) arroja que la capacidad máxima de adsorción en la monocapa es de $\cong 1.99$ mg/g, mientras que BET (Ecuación 9) indica que es de $\cong 1.13$ mg/g. Lo mismo ocurre con la constante al equilibrio de la primera capa, K_s , en el caso de Langmuir este valor es menor, $\cong 0.26$ L/g, mientras que BET indica $\cong 0.32$ L/g. Estas diferencias son esperadas debido a que el

modelo de Langmuir es aplicable a la adsorción en monocapa o para concentraciones bajas. El modelo de BET se ajusta mejor en todo el rango de concentraciones estudiado. La constante de equilibrio para la primera capa es alrededor de 6 veces mayor que la constante de equilibrio de la última capa, $K_S/K_L \cong 6.39$. La **Tabla 2** compara los parámetros obtenidos de los distintos modelos de adsorción.

La capacidad máxima de adsorción fue de 7.4 mg de As/g de adsorbente. Conforme la concentración de arsénico en solución incrementa, la cantidad de arsénico removido aumenta, hasta una concentración de equilibrio de 17.18 mg/L. Posteriormente se observa una caída en la capacidad de adsorción de 7.4 mg/g a 5.15 mg/g. Una vez que el adsorbente es saturado la adsorción ya no es favorable. La constante de equilibrio de adsorción para la última capa, K_L , fue calculada $\cong 0.05$ L/g mediante el análisis de regresión no lineal, lo cual indica una mínima adsorción.

Una posible causa de una baja adsorción es que el método de síntesis empleado no permita una distribución homogénea de los óxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado, ocasionando alteraciones en la capacidad de adsorción del sistema. Otra posible causa, como lo indica Fierro [63] en su investigación, es que la formación de grandes aglomerados de nanopartículas, una vez hidratados, prevengan la difusión del arsénico hacia la superficie interna del compuesto, limitando el área disponible para la remoción.

Es importante controlar durante el método de síntesis la dispersión homogénea de los óxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado.

Tabla 2: Parámetros calculados para los diferentes modelos de adsorción del arsénico sobre del compósito.

Modelo de isoterma	Parámetro	Valor
Freundlich	K (mg/g)	0.6011
	$\frac{1}{n}$	0.3684
	R (COC)	0.9905
Langmuir	q_m (mg/g)	1.9928
	K_S (L/mg)	0.2596
	R (COC)	1.00
BET	q_m (mg/g)	1.1348
	K_S (L/mg)	0.3170
	K_L (L/mg)	0.0496
	R (COC)	0.8979

La **Figura 19** muestra la eficiencia de remoción del arsénico del agua mediante en función de la concentración al equilibrio, calculada como $(C_0 - C_{eq})/C_0$, en donde C_0 es la concentración inicial de arsénico en el agua. En relación a la cantidad de sorbente empleada, a concentraciones altas de arsénico ($\cong 100$ mg As/g compósito) la eficiencia de

remoción es baja, alrededor del 5%. A concentraciones bajas de arsénico ($\cong 1$ mg As/g de compósito) la eficiencia es de hasta un 85.5%. Conforme los sitios de anclaje para el arsénico van siendo ocupados la monocapa va siendo completada. Al alcanzar la capacidad máxima de adsorción en la monocapa, estimada mediante los parámetros de los modelos de BET, Langmuir y Freundlich entre 1 a 2 mg de arsénico/g de compósito, comienza a formarse la bicapa y así sucesivamente. Dado que la cantidad de capas es limitada y que la constante de equilibrio de las capas sucesivas va disminuyendo, al aumentar la concentración de arsénico en la solución la eficiencia de remoción disminuye.

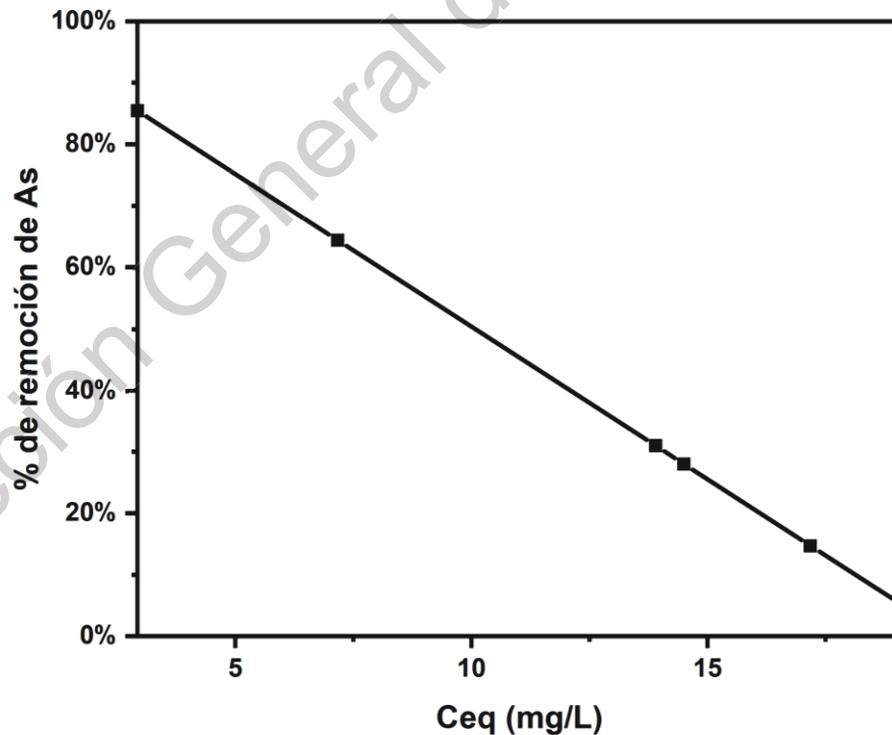


Figura 19: Porcentaje de arsénico removido en función de la concentración al equilibrio (% de remoción = $(C_0 - C_{eq})/C_0$).

La adsorción del arsénico sobre el compósito fue favorable. La capacidad de adsorción en monocapa es cercana a 1.13 mg/g, mientras que la capacidad máxima total fue cercana a los 7.4 mg/g. La concentración al equilibrio en monocapa es cercana a 0.32 L/g y va disminuyendo conforme aumenta el número de capas. Se alcanzó hasta un 85.5% de eficiencia de remoción de arsénico para concentraciones bajas de arsénico en relación al compósito.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

6. CONCLUSIONES

El método propuesto es efectivo para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro. Considerando los pocos reactivos empleados y que el material férreo es de desecho se considera que la síntesis es de bajo costo.

Mediante este método de síntesis top-down de nanopartículas de óxidos de hierro no es posible controlar las especies de óxidos sintetizados ni tampoco estandarizar el tamaño de partícula bajo las condiciones establecidas.

A través del análisis por microscopía electrónica de barrido y del análisis EDS es concluyente la presencia de óxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado, por lo que el método de molienda mecánica y precipitación por evaporación es efectivo.

A partir del análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión se aprecia que los bordes de los aglomerados están estructurados por diminutas formas esferoidales cuyas dimensiones rondan el orden de los nanómetros.

A través de los análisis por difracción de rayos X se confirma la presencia de óxidos de hierro en sus diferentes fases tales como ferrihidrita, butlerita y feroxihita. La cristalinidad no corresponde a los grandes aglomerados observados en las micrografías, sino más bien

a los bordes esferoidales nanométricos que conforman dichos aglomerados. El amorfismo de los grandes aglomerados nos permite tener mayor área superficial por unidad de masa de material, lo que se traduce en un mayor sitio de anclaje para el arsénico.

La molienda mecánica y la precipitación de los óxidos de hierro por la evaporación del solvente permiten un correcto soporte sobre la matriz de carbón activado, obteniendo un compuesto poroso y sin morfología superficial definida.

El estudio de adsorción muestra la formación de multicapas. Los modelos de adsorción de Freundlich y de Langmuir proporcionan información acerca de la adsorción en concentraciones más bajas. El modelo de BET ajusta al rango completo de concentraciones con un coeficiente de correlación ajustado bajo. La capacidad máxima de adsorción en monocapa se estima de acuerdo al modelo de BET en 1.13 mg/g. La constante de equilibrio de adsorción es aproximadamente 6 veces mayor para la primera capa que para la última capa. La máxima capacidad de adsorción fue de 7.4 mg de As/g de adsorbente, a una concentración al equilibrio de 17.18 mg/L. Posterior a esta concentración el adsorbente se satura y la capacidad de adsorción disminuye. No se espera una mayor adsorción con un tiempo de contacto mayor a 24 horas, de acuerdo a los estudios de cinética previamente reportados [32].

Se obtuvo una eficiencia de remoción de arsénico hasta del 85.5% para concentraciones bajas de arsénico en relación con la cantidad de adsorbente empleado.

Trabajos similares muestran capacidades superiores de adsorción mediante métodos de síntesis alternos.

Dado que las formas de As III se oxidan a As V bajo la presencia de óxidos de hierro es esperado que las especies adsorbidas sobre los óxidos de hierro correspondan a arsenatos en la forma HAsO_4^{2-} .

7. PERSPECTIVAS A FUTURO

- La sonofragmentación de los aglomerados mediante cavitación por ultrasonido para generación nanopartículas individuales.
- El efecto de la temperatura, pH y competencia de iones sobre la remoción del arsénico.
- Las especies de óxidos obtenidas en función de la pureza de la materia prima utilizada y el control de las condiciones del medio, como son oxígeno libre disuelto, temperatura, agitación y pH.
- La evaluación de distintos métodos de activación de la matriz de carbón activado.
- La determinación del área específica y del tamaño de poro de la matriz de carbón activado y del compuesto.

8. REFERENCIAS

- [1] K. R. Henke, Ed., *Arsenic: environmental chemistry, health threats, and waste treatment*. John Wiley & Sons, 2009.
- [2] M. F. Hughes, "Arsenic toxicity and potential mechanisms of action," *Toxicol. Lett.*, vol. 133, no. 1, pp. 1–16, 2002.
- [3] L. A. C. Galvao and G. Corey, *Arsénico*. Metepec, México: Serie Vigilancia 3, 1987.
- [4] S. Vega Gleason, "Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México," 2002.
- [5] B. K. Mandal and K. T. Suzuki, "Arsenic round the world: a review," *Talanta*, vol. 58, no. 1, pp. 201–235, 2002.
- [6] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Arsenic*, no. August. 2007, p. 24.
- [7] V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith, and R. Haasch, "Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent," *Water Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 633–642, 2008.
- [8] T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, and G. Chen, "As(V) adsorption on maghemite nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2–3, pp. 1415–1420, 2009.
- [9] E. Bustaffa, A. Stoccoro, F. Bianchi, and L. Migliore, "Genotoxic and epigenetic mechanisms in arsenic carcinogenicity," *Arch. Toxicol.*, vol. 88, no. 5, pp. 1043–1067, 2014.

- [10] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality, fourth edition*, vol. 38, no. 3. 2011.
- [11] Secretaría de Salud, "Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.," México, 2000.
- [12] E. A. Woolson, *Arsenical Pesticides*, vol. 7. 1975.
- [13] N. C. Norman, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer Science & Business Media, 1997.
- [14] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Eds., *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: IUPAC-Marcel Dekker Inc., 1985.
- [15] T. J. Ganje and D. W. Rains, "Arsenic," in *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties, Agronomy Monograph 9.2*, 2nd ed., A. L. Page, Ed. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1982, pp. 385–402.
- [16] A. L. Foster, "Spectroscopic investigations of arsenic species in solid phases," in *Arsenic in Ground Water*, Springer US, 2003, pp. 27–65.
- [17] A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*. 2011.
- [18] A. M. Caeman Fernández and M. Repetto Jiménez, *Toxicología alimentaria*. Ediciones Díaz de Santos, 2012.

- [19] B. Planer-Friedrich, C. Lehr, J. Matschullat, B. J. Merkel, D. K. Nordstrom, and M. W. Sandstrom, "Speciation of volatile arsenic at geothermal features in Yellowstone National Park," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, no. 10, pp. 2480–2491, 2006.
- [20] M. Bissen and F. H. Frimmel, "Arsenic - A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 31, no. 2, pp. 97–107, 2003.
- [21] K. J. Bisceglia, K. J. Rader, R. F. Carbonaro, K. J. Farley, J. D. Mahony, and D. M. Di Toro, "Iron(II)-Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) in a Sediment Column," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 23, pp. 9217–9222, 2005.
- [22] K. G. Stollenwerk, "Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption," *Arsen. Gr. Water*, no. Mcl, pp. 67–100, 2001.
- [23] M. Burkitbaev, "Radiation-Stimulated Oxidation Reactions of Oxo Anions in Aqueous Solutions," vol. 37, no. 4, pp. 216–219, 2003.
- [24] P. J. Craig, G. Eng, and R. O. Jenkins, "Organometallic compounds in the environment," in *Organometallic compounds in the environment*, 2nd ed., P. J. Craig, Ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [25] R. Bentley and T. G. Chasteen, "Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth," *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 66, no. 2, pp. 250–271, 2002.
- [26] W. R. Cullen and K. J. Reimer, "Arsenic speciation in the environment," *Chem. Rev.*, vol. 89, no. 4, pp. 713–764, Jun. 1989.

- [27] Environmental Protection Agency, "Treatment technologies for arsenic removal," 2005.
- [28] M. S. Gorby, "Arsenic Poisoning," 1988, pp. 308–315.
- [29] M. L. Castro de Esparza, "Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública," *Nat. Arsen. Groundwaters Lat. Am.*, no. June, pp. 20–24, 2006.
- [30] M. C. Shih, "An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes," *Desalination*, vol. 172, no. 1, pp. 85–97, 2005.
- [31] B. A. Fowler, Ed., *Biological and environmental effects of arsenic*, vol. 6. 1983.
- [32] W. Chen, R. Parette, J. Zou, F. S. Cannon, and B. A. Dempsey, "Arsenic removal by iron-modified activated carbon," *Water Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 1851–1858, 2007.
- [33] J. E. Greaves, "The Arsenic Content of Soils," *Soil Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 355–362, 1934.
- [34] M. I. Litter, M. A. Armienta, and S. S. Farías, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. 2009.
- [35] Q. Chang, W. Lin, and W. Ying, "Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 515–22, 2010.
- [36] P. Brezonik and W. Arnold, *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*. Oxford University Press, 2011.

- [37] L. S. Mcneil and M. Edwards, "Predicting As removal during metal hydroxide precipitation," no. January, 1997.
- [38] A. Karanasiou and A. J. Karabelas, "Removal of arsenic from potable water by membrane processes," no. October 2005, 2005.
- [39] J. J. Waypa, M. Elimelech, and J. G. Hering, "Arsenic removal by RO and NF membranes," vol. 8, no. 1, pp. 102–114, 1997.
- [40] T. Dutta, C. Bhattacharjee, and S. Bhattacharjee, "Removal of arsenic using membrane technology - A Review," vol. 1, no. 9, pp. 1–23, 2012.
- [41] E. Korngold, N. Belayev, and L. Aronov, "Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers," vol. 141, pp. 81–84, 2001.
- [42] M. Kim and J. N. U, "Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen," pp. 71–79, 1999.
- [43] M. Bahar, M. Megharaj, and R. Naidu, "Bioremediation of Arsenic-Contaminated Water: Recent Advances and Future Prospects," 2013.
- [44] P. Taylor, I. Ali, T. A. Khan, and M. Asim, "Removal of Arsenic from Water by Electrocoagulation and Electrodialysis Techniques," no. December 2012, pp. 37–41, 2011.
- [45] T. S. Singh and K. K. Pant, "Equilibrium , kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina," vol. 36, pp. 139–147, 2004.
- [46] S. K. Gupta, K. Y. Chen, K. Gupta, and K. Y. Chen, "Arsenic removal by adsorption,"

vol. 50, no. 3, pp. 493–506, 1978.

- [47] W. Driehaus, R. Seith, and M. Jekel, "Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment," vol. 29, no. 1, pp. 297–305, 1995.
- [48] A. V. Vitela Rodríguez and J. R. Rangel Méndez, "Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidróxido de hierro," 2011.
- [49] A. Yürüm, Z. Ö. Kocabaş-Atakli, M. Sezen, R. Semiat, and Y. Yürüm, "Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 242, pp. 321–332, 2014.
- [50] V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. 2006.
- [51] B. Sivasankar, *Engineering Chemistry*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Education Private Limited, 2008.
- [52] S. K. Jain and S. K. Jain, *Conceptual Chemistry Volume-I For Class XII*. S. Chand Publishing, 2016.
- [53] K. P. Bhuvana and S. K. Nayak, *Engineering Physics*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Education, 2012.
- [54] F. J. Hingston, A. M. Posner, and J. P. Quirk, "Anion Adsorption By Goethite and Gibbsite: I. the Role of the Proton in Determining Adsorption Envelopes," *J. Soil Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 177–192, 1972.
- [55] G. A. Parks, "Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals," in

Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, America Chemical Society, 1967, pp. 121–160.

- [56] S. S and S. S, *Green Chemical Engineering: An Introduction to Catalysis, Kinetics, and Chemical Processes*. CRC Press, 2014.
- [57] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, and N. E. Fard, "Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption," no. May, 2015.
- [58] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol. 2. 1998.
- [59] A. Ebadi and J. S. Soltan, "What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?," pp. 65–73, 2009.
- [60] A. Ebadi, J. S. Soltan, Mohammadzadeh, and A. Khudiev, "Adsorption of Methyl tert-butyl Ether on Perfluorooctyl Alumina Adsorbents – High Concentration Range," no. 12, pp. 1666–1673, 2007.
- [61] Q. L. Zhang, Y. C. Lin, X. Chen, and N. Y. Gao, "A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 3, pp. 671–678, 2007.
- [62] Z. Gu, J. Fang, and B. Deng, "Preparation and evaluation of adsorbents for arsenic removal," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 3833–3843, May 2005.
- [63] V. Fierro, G. Muñiz, G. Gonzalez-Sánchez, M. L. Ballinas, and A. Celzard, "Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced

- hydrolysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 430–437, 2009.
- [64] K. D. Hristovski, P. K. Westerhoff, T. Möller, and P. Sylvester, "Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 237–243, 2009.
- [65] A. M. Cooper, K. D. Hristovski, T. Möller, P. Westerhoff, and P. Sylvester, "The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr)oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons," *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 381–388, 2010.
- [66] C. Nieto-Delgado and J. R. Rangel-Mendez, "Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water," *Water Res.*, vol. 46, no. 9, pp. 2973–2982, 2012.
- [67] A. V. Vitela-Rodriguez and J. R. Rangel-Mendez, "Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles," *J. Environ. Manage.*, vol. 114, pp. 225–231, 2013.
- [68] M. Jang, W. Chen, and F. S. Cannon, "Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 9, pp. 3369–3374, 2008.
- [69] G. A. Mansoori, *Principles of Nanotechnology: Molecular-based Study of Condensed Matter in Small Systems*. World Scientific, 2005.
- [70] W. G. Kreyling, M. Semmler-behnke, and Q. Chaudhry, "A complementary definition

of nanomaterial," *Nano Today*, vol. 5, no. 3, pp. 165–168, 2010.

[71] M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, and S. Ramakrishna, "A review on nanomaterials for environmental remediation," *Energy Environ. Sci.*, pp. 8075–8109, 2012.

[72] M. A. Basith, A. Quader, M. A. Rahman, B. L. Sinha, B. Ahmmad, and F. Hirose, "Simple top-down preparation of magnetic $\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{TixO}_3$ nanoparticles by ultrasonication of multiferroic bulk material," *Nanoscale*, vol. 3, no. 23, pp. 1–7, 2014.

Dirección General de Bibliotecas UJAQ

ANEXOS

A1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscope*) es una técnica consistente en escanear la superficie de la muestra con un haz de electrones acelerados, típicamente entre 50 V y 30 KV, y en coleccionar los electrones reflejados o electrones secundarios —los electrones secundarios son aquellos expulsados de la superficie del material por la fuerza de la colisión con los electrones primarios, provenientes del haz de electrones— para posteriormente enviarlos a un tubo de rayos catódicos a un tiempo sincronizado con el tiempo del barrido para formar la imagen. La imagen observada en la pantalla representa las características superficiales de la muestra. La superficie debe ser conductora; para los materiales no conductores una capa muy delgada de material metálico conductor debe ser aplicada sobre su superficie. La ampliación de esta técnica está limitada por el diámetro del haz de electrones, y es mucho mayor que aquella proporcionada por un microscopio óptico. Esta técnica permite desde 10 hasta 50,000 aumentos. La imagen observada tiene una gran profundidad de campo, lo que proporciona una imagen visualmente tridimensional. Por otra parte, el microscopio electrónico de barrido permite conocer la composición elemental superficial. Además de los electrones secundarios, el haz de electrones genera rayos X con longitudes de onda características que permiten identificar la composición elemental.

Referencias

W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2009.

J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson Educación, 2005.

A2. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS, EDX, EDXRF, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) es una técnica aplicada al análisis elemental capaz de identificar todos los elementos de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno, helio y litio. Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa, en términos de porcentaje de concentración de cada elemento en la muestra. Los acrónimos EDS y EDX son utilizados para describir sistemas SEM integrados con EDS y EDX. Comúnmente, estos equipos son encontrados como SEM/EDS o SEM/EDX. Los acrónimos EDXRF o XRF son utilizados para describir instrumentos aislados, no integrados.

Durante el análisis SEM, un haz de electrones incide sobre la muestra y transfiere parte de su energía a los átomos. Los electrones son excitados a un mayor nivel energético. Si esta transición ocurre, el electrón deja detrás un hueco. Los huecos con carga positiva atraen a los electrones cargados negativamente desde los niveles energéticos más altos. Cuando un electrón de un nivel energético mayor ocupa dicho hueco en el nivel menor, la diferencia de energía es liberada en forma de rayos X. Esta energía es característica a la diferencia energética entre los dos niveles, dependiente del número atómico, que es una

propiedad única de cada elemento. Por lo tanto, los rayos X son característicos de cada elemento y pueden ser utilizados para la identificación elemental en la muestra.

Referencias

A. Nanakoudis, "EDX Analysis with a Scanning Electron Microscope (SEM): How Does it Work?," 2019. [Online]. Available: <https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-sem%0D>. [Accessed: 29-Sep-2019].

D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie, "Is Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM / EDS) Quantitative ?," Scanning, vol. 00, pp. 1–28, 2012.

A3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscope*) es una técnica que consiste en atravesar la muestra con un haz de electrones acelerados focalizados por lentes electromagnéticas. Con esta técnica se observan detalles de la microestructura interna. La imagen en la microscopía electrónica de transmisión es el resultado de un *contraste de difracción*, derivado de diferencias en la dispersión o difracción del haz producidas entre varios elementos de la microestructura o por defectos. Ya que los materiales sólidos son altamente adsorbentes a los haces de electrones, una muestra por ser examinada debe ser preparada en forma de película muy delgada; esto asegura la transmisión a través de la muestra de una apreciable fracción del haz incidente. El haz transmitido es proyectado sobre una pantalla fluorescente o sobre una película fotográfica de tal manera que la imagen pueda ser vista. Un microscopio de este tipo trabaja típicamente con un voltaje constante de 100 KeV, con una longitud de onda

monocromática del haz de electrones de 3.7×10^{-3} nm. Esta técnica permite hasta 100,000 aumentos, que corresponde a una resolución de 1 nm.

Referencias

W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2009.

J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson Educación, 2005.

A4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se emplea para identificar la fase cristalina de los materiales, en determinar la orientación cristalográfica de cristales individuales, análisis cualitativo y cuantitativo y determinación del estrés residual y tamaño de cristal.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta, en el orden del espaciamiento atómico de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este haz es dispersado en todas direcciones por los electrones pertenecientes a cada átomo de la muestra. Una expresión simple que relacione la longitud de onda de los rayos X y el espacio interatómico con el ángulo de difracción del haz es la *ley de Bragg*, expresada como

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (A1)$$

en donde n es el orden de reflexión y siempre es un entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es el espacio interplanar y θ es el ángulo del haz incidente. Cuando se cumplen las condiciones de la ley de Bragg y cuando las ondas del haz incidente son reflejadas sobre la muestra y estas abandonan al plano en fase se produce la *difracción*.

Si las ondas no están en fase la interferencia será destructiva y no se presentará el fenómeno de difracción. Una técnica de difracción común emplea polvo policristalino el cual consiste en muchas partículas aleatoriamente orientadas que son expuestas a la radiación X monocromática. Cada partícula es un cristal, y al tener un gran número de ellas en orientaciones aleatorias se asegura que la difracción se logre sobre algunas.

Referencias

W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2009.

A5. Espectroscopía de adsorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica (AAS, *Atomic Absorption Spectroscopy*) es una técnica utilizado para detectar y cuantificar elementos químicos, en su mayoría metálicos. Los compuestos deben ser disociados en los átomos constituyentes mediante una pulverización en llama a una temperatura alta. Un haz luminoso de una cierta longitud de onda es dirigido a lo largo del eje longitudinal de una llama plana hacia un espectrofotómetro. La solución de la muestra es al mismo tiempo absorbida hacia el interior de la llama. Antes de ser absorbida por la llama, la solución es dispersada en forma de gotas muy finas, las cuales son evaporadas en la llama produciendo una sal seca y posteriormente el vapor de la sal, el cual es disociado en átomos del elemento que se desea determinar. Un sistema utilizado para atomizar la muestra es el horno de grafito, consistente en un tubo de grafito calentado eléctricamente, a diferencia de la llama que utiliza combustible y un oxidante (comúnmente acetileno y aire) para alcanzar

temperaturas de 2400 a 2700 K. El empleo del horno de grafito permite mayor sensibilidad para cuantificar metales a nivel de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Referencias

H. F. Walton and J. Reyes, *Análisis químico e instrumental moderno*. Reverte, 1983.

S. Aldabe and P. Aramendia, *Química 2. Química en acción*. Ediciones Colihue SRL, 2004.

R. C. Rodríguez Martín-Doimeadios, *Aportaciones al conocimiento del estado medioambiental de hidrosistemas de interés internacional situados en Castilla-La Mancha*. Univ de Castilla La Mancha, 2000.

Dirección General de Bibliotecas UAQ