



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería

Adsorción de arsénico en agua por medio de nanopartículas de óxido
férico soportadas en una matriz mesoporosa SBA-15

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Doctora en Ingeniería

Presenta

Viviana Palos Barba

Dirigida por

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

Dr. Ramón Gerardo Guevara González

Secretario

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Vocal

Dr. Víctor Pérez Moreno

Suplente

Dra. Areli Iraís Cárdenas Robles

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Octubre 2020

México

Dirección General de Bibliotecas UAQ

**A mi familia,
por soportar mis ideas.**

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por brindarme los recursos y espacios para llevar a cabo este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería, por respaldar y apoyar las propuestas de sus estudiantes buscando siempre nuestra superación profesional y personal.

A la División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería dirigida por el Dr. Juan Carlos Jáuregui Correa, por confiar en mí y en mis proyectos y por impulsarme a trabajar actividades tan diversas que fortalecieron mi formación.

A la Coordinación del Doctorado en Ingeniería encabezada por el Dr. Irineo Torres Pacheco, por su confianza, sus enseñanzas y por incitarme a mejorar día a día.

Al Fondo de Proyectos Especiales de Rectoría FOPER de la Universidad Autónoma de Querétaro por el impulso para la mejora continua de la investigación.

A los doctores Eric Mauricio Rivera Muñoz y Carmen Leticia Peza Ledesma por su apoyo en las caracterizaciones por fluorescencia de rayos X y espectroscopía infrarroja.

Al Dr. José Santos por facilitarme su instrumento para la realización de espectroscopía Raman y la Dra. Dora Alicia Solís Casados por su apoyo en la caracterización por XPS.

Al Dr. Juan Carlos Durán por su apoyo en la determinación del potencial zeta de los adsorbentes y a la Dra. Bárbara Pawelec por su asesoría en las publicaciones.

Al Dr. Carlos Alberto Huerta Aguilar por su apoyo y asesorías.

A mis amigos José Manuel, Wilfrido, Ana Patricia, Jesús, Deisy, Florencia, Melissa, Alida, Elizabeth, Gabriela, Ana y Silvia por tantas risas y buenos ratos.

A mi familia, en especial a mis papás, por su apoyo y todas las alegrías compartidas.

A Fernando y Catrina, por compartir conmigo desvelos, por acompañarme en los buenos y malos momentos y por levantarme el ánimo ante cada tropiezo.

A los doctores miembros de mi sínodo, por su tiempo, dedicación y consejos.

Al Dr. Rufino Nava por su asesoría en el desarrollo de este trabajo y por confiar en mí.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo.

Índice

1.	Introducción	1
2.	Antecedentes	7
2.1.	Química del arsénico	7
2.2.	Arsénico en el ambiente	7
2.3.	Tecnologías de remediación de aguas contaminadas por arsénico	10
2.4.	Adsorción	22
2.4.1.	Mecanismos de adsorción	22
2.4.2.	Factores que influyen en el proceso de adsorción.....	23
2.4.3.	Modelos de equilibrio de adsorción	24
2.4.4.	Adsorbentes para arsénico.....	30
2.4.5.	Adsorbentes de hierro para la remoción de arsénico	32
2.5.	Contribuciones de la nanotecnología para nuevos materiales	37
2.5.1.	Área superficial	38
2.5.2.	Métodos de síntesis	38
2.5.3.	Materiales mesoporosos	39
2.5.4.	Aplicaciones	40
3.	Hipótesis.....	43
4.	Objetivos	43
4.1.	General	43
4.2.	Específicos.....	43
5.	Metodología	44
5.1.	Síntesis de la matriz mesoporosa ordenada del tipo SBA-15.....	44

5.2.	Modificación de la superficie de SBA-15 con nanopartículas de Fe ₂ O ₃	45
5.3.	Caracterización de los adsorbentes.....	46
5.3.1.	Caracterización de la matriz de tipo SBA-15.....	46
5.3.2.	Caracterización de los adsorbentes con Fe ₂ O ₃	47
5.4.	Diseño de experimentos para la remoción de arsénico	49
5.4.1.	Efectos de las variables e interacciones	50
5.5.	Experimentos de adsorción de arsénico	51
5.5.1.	Evaluación de concentración de Fe ₂ O ₃ , concentración inicial de As y pH....	51
5.5.2.	Cinética de adsorción	53
5.5.3.	Isotermas de adsorción.....	54
5.6.	Modelo de adsorción para la especie química de arsénico sobre el material x%Fe ₂ O ₃ /SBA-15.....	54
6.	Resultados y Discusión	55
6.1.	Preparación y caracterización de los adsorbentes	55
6.1.1.	Matriz SBA-15 de talla reducida.....	55
6.1.2.	Caracterización de los adsorbentes Fe ₂ O ₃ /SBA-15c.....	58
6.2.	Experimentos de adsorción	64
6.2.1.	Variación de la concentración inicial de Arsénico Inorgánico	64
6.2.2.	Efecto del pH, concentración de Fe ₂ O ₃ y la especie de arsénico	67
6.2.2.1.	Arsénico (III).....	67
6.2.2.2.	Arsénico (V).....	69
6.3.	Diseño factorial 2 ^k	71
6.4.	Cinética de adsorción	73
6.5.	Análisis de Espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X.....	74

6.6. Modelos de adsorción.....	76
6.6.1. Mecanismo de adsorción.....	78
7. Conclusiones	80
8. Referencias.....	82

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Tablas

Tabla 2–1. Principales ventajas y desventajas de las diferentes técnicas de remoción de arsénico.	21
Tabla 2–2. Condiciones, resultados y ajustes a isothermas de adsorción para arsénico por diferentes adsorbentes con hierro a temperatura ambiente.	35
Tabla 5–1. Matriz de diseño de experimentos con interacción de factores para la adsorción de arsénico.....	50
Tabla 6–1. Efectos de las variaciones en la relación precursor de sílice/surfactante en la síntesis del material mesoporoso del tipo SBA-15.	56
Tabla 6–2. Propiedades texturales de los materiales adsorbentes.....	59
Tabla 6–3. Porcentajes en peso de óxidos presentes en los materiales adsorbentes.	63
Tabla 6–4. Efectos de la capacidad de adsorción de arsénico en agua según los tratamientos del diseño factorial 2^k	72
Tabla 6–5. Análisis de varianza para la adsorción de arsénico en agua con el diseño factorial de dos niveles para tres factores.....	72

Dirección General de Bibliotecas UAO

Índice de Figuras

Figura 2–1. Fuentes de emisión y destino ambiental del arsénico (Elaboración propia)....	10
Figura 2–2. Diagrama del potencial redox (Eh-pH) para las especies de arsénico en soluciones acuosa a 25°C y 1 atmósfera (Tomado de [138]).	24
Figura 2–3. Estructura de poros de materiales mesoporosos: a) Estructura hexagonal, b) Estructura cúbica, y c) Estructura laminar	40
Figura 5–1. Procedimiento de síntesis del material de sílice mesoporoso SBA-15 (Elaboración propia).	45
Figura 5–2. Método de mojado incipiente para la incorporación de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ (Elaboración propia).	46
Figura 5–3. Representación de los experimentos de adsorción de arsénico (Elaboración propia).	52
Figura 6–1. Isotermas de adsorción-desorción para las variaciones de síntesis de SBA-15. En recuadro: distribuciones de tamaño de poro.	56
Figura 6–2. Microscopía electrónica de barrido-transmisión para los materiales SBA-15: a) y b) canales de poro para la referencia SBA-15 y SBA-15 modificada, respectivamente, c) y d) arreglo hexagonal de poros para la referencia SBA-15 y SBA-15 modificada, respectivamente, y e) y f) longitud de partícula para la referencia SBA-15 y SBA-15 modificada, respectivamente.	57
Figura 6–3. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes.	58
Figura 6–4. Distribución de tamaño de poro de los materiales adsorbentes.	59
Figura 6–5. Patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de los materiales adsorbentes: a) 2% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c, b) 3% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c, c) 4% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c, y d) 5% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c. La línea punteada marca las reflexiones de Bragg correspondientes a la simetría hexagonal.	60
Figura 6–6. Patrones de difracción de rayos X para los adsorbentes con diferentes porcentajes en peso de Fe ₂ O ₃ : a) 2% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c, b) 3% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c, c) 4% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c, y d) 5% Fe ₂ O ₃ /SBA-15c.	61

Figura 6–7. Espectros micro-Raman para los materiales adsorbentes correspondientes a la hematita para porcentajes en peso de 2% a 5% de Fe ₂ O ₃ , de a) a d), respectivamente. Las flechas indican las respuestas de los fonones de la hematita.	62
Figura 6–8. Espectros de fluorescencia de rayos X para los materiales adsorbentes.	63
Figura 6–9. Variaciones en el potencial zeta de la matriz SBA-15c y los adsorbentes en función del pH, desde valores ácidos hasta valores básicos.	64
Figura 6–10. Eficiencias de adsorción de los materiales con diferentes concentraciones de óxido férrico para una solución acuosa de As 5 ppm variando el pH inicial.....	65
Figura 6–11. Eficiencias de adsorción de los materiales con diferentes concentraciones de óxido férrico para una solución acuosa de As 10 ppm variando el pH inicial.....	66
Figura 6–12. Eficiencias de adsorción de los materiales con diferentes concentraciones de óxido férrico para una solución acuosa de As 50 ppm variando el pH inicial.....	67
Figura 6–13. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(III) en una concentración de 5 ppm variando el pH inicial de la solución.	68
Figura 6–14. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(III) en una concentración de 10 ppm variando el pH inicial de la solución.	69
Figura 6–15. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(V) en una concentración de 5 ppm variando el pH inicial de la solución.	70
Figura 6–16. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(V) en una concentración de 10 ppm variando el pH inicial de la solución.	71
Figura 6–17. Cinética de adsorción de As(III) en el adsorbente 3%Fe ₂ O ₃ /SBA-15 con una concentración inicial de 5 ppm a 25°C	74
Figura 6–18. Espectros de XPS de la superficie de los adsorbentes: a) Señales de Fe 2p del adsorbente después de la adsorción, b) Señales de Si 2p del adsorbente después de la adsorción, c) Señales de O 1s antes de la adsorción de arsénico, y d) Señales O 1s después de la adsorción de arsénico.	75
Figura 6–19. Ajustes de las isotermas de adsorción según los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson para la adsorción de arsénico sobre 3%Fe ₂ O ₃ /SBA-15c....	77
Figura 6–20. Espectros FTIR del adsorbente 3%Fe ₂ O ₃ /SBA-15c: a) antes de la adsorción, y b) después de la adsorción de As ₂ O ₃	78

Figura 6–21. Mecanismo de adsorción entre Fe₂O₃/SBA-15c y As(III)..... 79

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resumen

El consumo de agua con elevadas concentraciones de arsénico es un grave problema en decenas de países en el mundo que afecta a la salud humana con el desarrollo de varios tipos de cáncer. La tecnología de adsorción acompañada del uso de nanopartículas se estudia como una alternativa altamente eficiente para la mitigación de especies inorgánicas de arsénico en agua. En este trabajo se desarrolló una matriz de sílice mesoporosa del tipo SBA-15, por el método de sol-gel, con propiedades mejoradas para incrementar el área superficial específica. De esta manera se consiguió un material con más de 1,200 m²/g para incorporar en su superficie nanopartículas de óxido férrico dispersas que actuarían como sitios activos para la adsorción de iones de arsénico inorgánico. Las concentraciones de óxido férrico en los adsorbentes preparados fueron del 2, 3, 4 y 5% en peso con la intención de evaluar una propuesta económicamente atractiva. Los adsorbentes se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM), difracción de rayos X en ángulos bajos y ángulos convencionales (XRD), espectroscopía Raman, fluorescencia de rayos X (XRF), potencial Z y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). La determinación de arsénico en las muestras de agua se realizó por espectroscopía de absorción atómica después de evaluar el desempeño de las diferentes concentraciones de óxido férrico, la influencia del valor del pH, del tiempo de contacto y de la concentración inicial de arsénico en las soluciones. La máxima capacidad de adsorción para arsénico se consiguió a pH neutro y la concentración de 3% de óxido férrico en la superficie destacó del resto de los adsorbentes evaluados. Los resultados obtenidos de la cinética de adsorción, las isothermas de adsorción, el ambiente químico de las especies en XPS proporcionaron la información necesaria para modelar el mecanismo de adsorción entre los iones de arsénico y las nanopartículas de óxido férrico en el sistema propuesto.

Palabras clave: Fe₂O₃-SBA-15; sílice mesoporosa; remoción de As; adsorción

Abstract

Drinking water consumption with high levels of arsenic is a major problem in tens of countries worldwide affecting human health by developing several kinds of cancer. Adsorption technology with the aid of nanoparticles is studied as a highly efficient alternative for inorganic arsenic mitigation in water streams. In this work, a mesoporous silica matrix like SBA-15 was prepared through sol-gel method with enhanced properties to increase its specific surface area. In this manner, a material with over 1,200 m²/g was obtained to incorporate dispersed iron oxide nanoparticles as active sites to adsorb inorganic arsenic ions. The adsorbents were prepared with low concentrations (2, 3, 4 and 5 wt%) of Fe₂O₃, and were characterized by N₂ physisorption and scanning transmission electron microscopy (STEM), x-ray diffraction (XRD), micro-Raman spectroscopy, x-ray fluorescence (XRF), zeta potential and X ray photoemission spectroscopy (XPS). Arsenic determination after adsorption was studied varying the pH, arsenic initial concentrations and contact time by atomic adsorption technique. The results from the SBA-15 modifications revealed a material with shorter channels than the conventional SBA-15, resulting in a higher surface area. The maximum removal rates for As were achieved at a neutral pH value and the 3% load of Fe₂O₃ exhibited the higher adsorption capacity than the rest of the adsorbents evaluated. Adsorption kinetics, adsorption isotherms and the chemical environment obtained from XPS analysis gave the information to model the adsorption mechanism between the arsenic ions and the iron oxide nanoparticles for this system.

Keywords: Fe₂O₃-SBA-15; mesoporous silica; As removal; adsorption

1. Introducción

El arsénico es un elemento que se encuentra en pequeñas concentraciones en casi cualquier ambiente de manera natural. La especie inorgánica de este metaloide cuenta con una naturaleza más tóxica que sus formas orgánicas. La contaminación por arsénico tiene su origen por fenómenos naturales como erupciones volcánicas y erosión y por actividades humanas como la manufactura de productos agrícolas y la minería [1],[2].

Los efectos que ocasiona el arsénico en el cuerpo dependen de factores como la dosis, tiempo de exposición, edad y género. La principal vía de intoxicación por arsénico es vía oral, ya sea por consumo de agua o ingesta de alimentos contaminados. Una vez ingerido el arsénico, el aparato digestivo absorbe un 90% y luego se une a los glóbulos rojos y se deposita en el hígado, riñones, huesos, músculos, cabello, piel y uñas para finalmente ser desechado por la orina. Dentro del organismo, el arsénico pentavalente se convierte en arsénico trivalente y la mayoría de éste se metaboliza a ácido metilarsónico y posteriormente en ácido cacodílico [3].

La ingesta prolongada de arsénico conlleva a un padecimiento que se conoce como arsenicismo crónico y puede provocar efectos cancerígenos en diversos órganos que, de acuerdo con el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF por sus siglas en inglés), se convierten en un problema irremediable ya que no existe cura ante el padecimiento, las etapas iniciales de la enfermedad son difíciles de identificar y los síntomas aparecen hasta la segunda etapa [4]. La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés), clasifica al arsénico y sus derivados dentro del Grupo 1 de la evaluación de riesgos cancerígenos para humanos desde 1980, lo cual refiere que existe evidencia suficiente para su carcinogenicidad en humanos [5]. No obstante, el mecanismo por el cual el arsénico desarrolla el cáncer no se ha identificado por completo, a pesar de que se han establecido hipótesis que incluyen la inducción de especies reactivas de oxígeno y estrés oxidativo, genotoxicidad, cocarcinogénesis, inmunosupresión, inducción de proliferación de células, desregulación de los mecanismos epigenéticos, alteración de la estructura de proteínas, variación en la expresión de micro-ácidos ribonucleicos y la

inducción de apoptosis [6], entre otras, y se ha reconocido al arsénico como un carcinógeno que puede generar cáncer tanto por inhalación como por ingesta [7]. Las clases de cáncer asociados a la exposición al arsénico incluyen cáncer de piel, de próstata, de hígado, de vejiga, de pulmón y leucemia, mientras que las lesiones no cancerígenas enlistan hiperqueratosis e hiperpigmentación en la piel, problemas neurológicos, afectaciones a la memoria, deterioro intelectual, diabetes, desórdenes cardiovasculares y problemas en el sistema reproductivo [3], [7], [8].

En el año 2001, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estimaba que 130 millones de personas en el mundo estaban expuestas a arsénico en concentraciones por encima de la norma, para el 2012 se estimó que la exposición alcanzó los 202 millones [9] y en el 2018 se calculó la afectación a más de 296 millones en más de 100 países [10]. El continente asiático cuenta con varias naciones afectadas fuertemente por contaminación en agua, suelo y alimentos a causa del arsénico. India es uno de los países con mayores problemas de salud debido a la intoxicación por arsénico: Bengala occidental y Bihar han reportado niveles de arsénico en aguas subterráneas con concentraciones mayores que la norma establecida. Los resultados de sus estudios identifican suelos enriquecidos de arsénico debido a su geología y acuíferos contaminados por la erosión y transporte de sedimentos [11]–[13]. Estudios en pozos entubados en Bangladesh han demostrado cómo el arsénico es acumulado en cuerpos de agua como consecuencia del arrastre por las corrientes de agua en épocas de lluvia [14]. Investigadores en Nepal han reconocido que las fuentes de contaminación de arsénico que tienen a su población consumiendo agua con concentraciones elevadas tienen origen geológico [15]. En Europa, muestras de agua potable, geotermal, superficial, subterránea y de pozos, y muestras de aire han contabilizado concentraciones peligrosas de arsénico por diversas fuentes, convirtiendo a países como Finlandia, Serbia, Eslovaquia, España, Grecia y Turquía en sitios con intoxicación masiva por arsénico [16].

Los países de Chile, Argentina, Perú y México destacan en Latinoamérica por sus problemas de contaminación de cuerpos de agua por arsénico, donde una fuente importante de liberación del metaloide se refiere a la actividad volcánica y los elementos geológicos de las zonas afectadas [17], [18]. En Chile, en una de las regiones con menor precipitación del planeta, la

población comenzó a importar agua del río Toconce que resultó poseer concentraciones de hasta 800 µg/L de arsénico, poniendo en riesgo la salud de miles de personas [19]. Estudios recientes asocian enfermedades graves como el cáncer a la exposición prolongada al arsénico [20]. Investigadores en Perú identificaron un alto consumo de agua contaminada por mujeres embarazadas, lo cual puede afectarles con bebés de bajo peso, aborto espontáneo y nacimientos prematuros [21]. La investigación en Argentina ha puesto en evidencia los grandes problemas de salud como consecuencia del consumo de agua contaminada, la escasa vigilancia epidemiológica y ambiental y las ineficientes medidas de mitigación del problema, ejerciendo una presión hacia el gobierno para que actúe al respecto [22], [23].

En México, se han reportado concentraciones de arsénico por encima de la norma nacional en cuerpos de agua, suelos y atmósfera y su presencia en dichos medios está relacionada con diversas actividades. Los jales mineros de los yacimientos de Santa Bárbara en Chihuahua, Zimapán en Hidalgo, y Taxco en Guerrero han sido estudiados debido a los registros existentes de arsenopirita y se ha determinado que la generación de drenaje ácido está influenciada por factores geológicos y climáticos, además de que la presencia de otros minerales puede estabilizar al arsénico y contener su movilización [24]. Los sistemas volcánicos de Colima, Chichón, Los Azufres, Tacaná y Ceboruco emiten arsénico a través de sus fumarolas, aunque los volcanes de Colima y Tacaná han presentado relativamente mayores concentraciones (1.0 y 1.4 µg/g, respectivamente) [25]. En Michoacán, en el importante campo geotérmico de Los Azufres, y en el campo de Puebla, Los Humeros, se han detectado concentraciones que rebasan por cientos el estándar internacional para el arsénico en agua y su origen se cree que corresponde la geología de las regiones [26], [27]. En el estado de Sonora, se encontró arsénico en cantidades por encima de la norma internacional en pozos de varias ciudades que proveían de agua a sus pobladores [28]. En el valle del Guadiana en Durango, cerca del 50% de los pozos tienen concentraciones con valores mayores a la norma mexicana, mientras que pozos en la región industrial de Salamanca, Guanajuato, también se ha encontrado arsénico en elevadas concentraciones, probablemente por la composición geológica de tipo volcánico en dichas zonas [29], [30]. Los procesos geoquímicos que se desarrollan en la península de Baja California contribuyen

a la movilización del arsénico natural del suelo hacia los acuíferos, elevando sus concentraciones a cantidades que ponen en riesgo a la población que extrae agua de los pozos cercanos [31]. San Luis Potosí es un sitio afectado por la presencia de arsénico en altas concentraciones, ya que el suelo en varias comunidades está compuesto por rocas volcánicas y sedimentos lacustres con cantidades considerables de arsénico y su disolución ha movilizó al metaloide hasta los cuerpos de agua [32], [33]. Con respecto a la fundición de metales, se han reportado concentraciones elevadas de arsénico en suelo y agua en comunidades cercanas a complejos metalúrgicos de San Luis Potosí, resultando en una acumulación de arsénico en el sistema biológico de niños que viven en zonas hasta 25 km de distancia [34]–[36]. Matehuala ha sido una ciudad estudiada por la evidencia de arsénico acumulado en sus habitantes, la contaminación de agua superficial en la zona se atribuye tanto a la actividad minera, como a procesos geológicos y la escorrentía por lluvias [37]. La Comarca Lagunera es una región con suelos ricos en arsénico y se ha detectado al metaloide no sólo en el agua y suelo, sino en el forraje para alimentar al ganado de esta importante zona productora de leche y en la misma leche que producen las vacas como consecuencia del consumo de agua y alimento contaminado [38], [39].

Por tal motivo, se han elaborado normas internacionales que establecen límites máximos permisibles de arsénico en aguas. En el año 1958, la Organización Mundial de la Salud recomendó una concentración de 0.2 mg/L como máximo permisible en su documento “Estándares Internacionales para agua de consumo”, no obstante, en 1963 el valor recomendado se disminuyó a 0.05 mg/L y esta concentración permaneció hasta la primera edición de los “Lineamientos para la calidad del agua para consumo” publicada en 1984. La preocupación basada en la carcinogenicidad del arsénico en los humanos logró que se estableciera un nuevo valor de 0.01 mg/L en los lineamientos de 1993 y dicho valor permanece vigente por la OMS hasta la fecha [40]. La Unión Europea ha publicado en su “Official Journal of the European Communities” el parámetro de 0.01 mg/L de arsénico en agua desde el año 1998 [41]. La Agencia para la Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de América adoptó desde el año 2001 un límite de 0.01 mg/L, reemplazando su antiguo valor de 0.05 mg/L y considerando que ese nuevo valor

protegería la salud de su población basados en la mejor información científica disponible a la fecha y la viabilidad económica de las medidas a tomar [42]. India estableció un valor de 0.05 mg/L en su documento “Indian Standard Drinking Water – Specification” en el año 1991 [43], pero años después, tras considerar las referencias de la OMS, ajustaron su referencia a 0.01 mg/L como requerimiento (límite aceptable) y convinieron un valor de 0.05 mg/L como límite permisible en los casos en que no se cuente con una fuente alterna de agua para beber [44]. En México, 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” establecía un límite permisible de 0.05 mg/L, pero a partir del año 2000, se implantó un ajuste gradual anual para finalizar en un valor de 0.025 mg/L para el año 2005 [45].

Por lo tanto, se requiere reducir los niveles de arsénico a concentraciones que no pongan en riesgo la salud de las poblaciones que consumen agua con cargas elevadas de arsénico. Esto ha impulsado los esfuerzos por garantizar agua apta para consumo humano a través de diversas acciones dentro del marco de la Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible [46]. En este sentido, la remoción de arsénico en cuerpos de agua subterránea y aguas residuales se ha llevado a cabo mediante diversas tecnologías de remediación. De manera general, se pueden clasificar dichas tecnologías en 6 grupos: procesos de oxidación, coagulación-floculación, procesos biológicos, intercambio de iones, tecnologías de membrana y adsorción [9]. Los procesos de adsorción son considerados por la Organización Mundial de la Salud como altamente eficientes para la eliminación del arsénico en aguas subterráneas [47]. Como consecuencia de esto, diversos grupos de investigadores han desarrollado nuevos materiales con propiedades mejoradas para adsorber contaminantes del agua, entre los que destacan carbones activados, alúminas, zeolitas y materiales basados en hierro [9]. Las principales ventajas de este método son sus altas eficiencias de remoción, operación sencilla, viabilidad económica y la nula producción de lodos [48], [49].

Además, en las últimas décadas también se han desarrollado materiales nano-estructurados que, gracias a sus mejoradas propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, representan una buena alternativa con altas eficiencias y bajo costo [50]. Una característica importante que

hace a los nanomateriales útiles en los procesos de adsorción es su alta área superficial, que puede incrementar los sitios de contacto entre el material adsorbente y el compuesto a remover [51]. Lo anterior significa una oportunidad para incrementar la capacidad de adsorción de arsénico en aguas contaminadas.

En los procesos de adsorción de arsénico en agua, se requiere de un material con alta área superficial, gran afinidad a los iones del metal pesado, con un proceso de síntesis sencillo y económico y que reduzca las posibilidades de una contaminación secundaria. Por lo tanto, en esta investigación se evaluó la capacidad de adsorción de arsénico con nanopartículas de óxido férrico (Fe_2O_3) soportadas en una matriz altamente porosa como una alternativa atractiva, ya que requiere bajos costos de operación y su mecanismo es sencillo, lo cual le hace idóneo para utilizarse en la remoción de arsénico.

La segunda sección de este documento describe las características del arsénico que lo han convertido en un contaminante de gran peligro y relata las tecnologías empleadas para la mitigación en cuerpos de agua y efluentes. Asimismo, se plantean las bases teóricas que fundamentan la propuesta de trabajo.

La tercera y cuarta sección establecen la hipótesis y objetivos a partir de los cuales se desarrolló la investigación y que delimitaron el alcance del mismo.

La quinta sección detalla la metodología que se siguió para la síntesis del material de soporte basado en la sílice mesoporosa SBA-15 y de los adsorbentes. Posteriormente se explican los métodos de caracterización, con los que se obtuvo información importante para abonar en la propuesta del mecanismo de adsorción. Además, se describe la preparación de las soluciones de arsénico para los experimentos de adsorción y las condiciones en que se realizarían las pruebas y finalmente se plantean los estudios de cinética e isothermas de adsorción.

La sexta sección del documento presenta los resultados obtenidos de las caracterizaciones a la matriz del tipo SBA-15, con los que se consiguió un material de una mayor área superficial y las caracterizaciones que confirman la presencia de la fase hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los adsorbentes. Además, se muestran los resultados de los experimentos de adsorción analizando la influencia de diversos factores y la propuesta del mecanismo de adsorción.

Finalmente, la séptima sección expone las conclusiones del trabajo realizado.

2. Antecedentes

2.1. Química del arsénico

El arsénico es un elemento químico de la categoría de los metaloides, lo que le confiere propiedades intermedias entre los metales y los no metales, debido a su capacidad de cambiar fácilmente su estado de oxidación y sus configuraciones de enlace. El arsénico ocupa el lugar 33 en la tabla periódica y presenta cuatro estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5 y debido a su carácter catiónico, comúnmente se halla con los estados de oxidación +3 y +5. En su forma pura, el arsénico tiene un aspecto sólido de color gris, no obstante, este elemento se halla generalmente unido a otros metales como hierro, plata y níquel como óxidos [52].

El arsénico puede formar compuestos orgánicos que, si entran al cuerpo humano, son desechados por el organismo al cabo de unos días. Por otro lado, las formas inorgánicas de As(III) y As(V) tienden a acumularse en los tejidos y permanecer en el organismo por un tiempo prolongado, lo que los convierte en compuestos más tóxicos que las formas orgánicas. En cuerpos de agua el arsenito y arseniato pueden existir bajo distintas condiciones de pH, siendo el arsénico trivalente la especie dominante en condiciones reductoras y el arsénico pentavalente en condiciones oxidantes. De los anteriores, se conoce que el arsenito es más tóxico que el arseniato.

2.2. Arsénico en el ambiente

La movilización del arsénico hacia el ambiente se da por procesos naturales hidrotermales, geotérmicos, biológicos, de erosión de rocas y actividades humanas como la minería, y la aplicación de pesticidas y herbicidas, entre otras.

El arsénico es un mineral que se encuentra de manera natural en un gran número de minerales, principalmente como arseniuros y sulfuros de arsénico, que cuando entran en contacto con el agua se convierten en arsenitos y arseniatos [53]. Los minerales de arsénico pueden contener también azufre, níquel, hierro y cobre, de ellos destaca la arsenopirita, compuesto por arsénico, hierro y azufre que se halla en los depósitos minerales de azufre, especialmente

aquellos con mineralización de oro. Históricamente, se ha calculado una concentración promedio de 2 ppm de arsénico en la corteza terrestre y 40 ppm en sedimentos de profundidades marinas [52], sin embargo, la concentración puede variar en distintas regiones debido a los ambientes químicos de los suelos, aguas y actividades antropogénicas.

Existen diversos factores que promueven la movilización del arsénico al suelo. La disolución del arsénico está relacionada con el pH, las condiciones redox, la presencia de microorganismos y la humedad del suelo [54]. El arsénico interactúa fácilmente con materia orgánica, óxidos y otros iones, por lo que este metal enriquece su concentración en el suelo [55], [56]. Además, la minería, la aplicación de fertilizantes y pesticidas acumulan cantidades considerables de arsénico en el suelo [57], [58].

El arsénico se ha detectado en la atmósfera y su presencia en este medio se asocia a la actividad volcánica, quema de combustibles fósiles y fundición. Las partículas de arsénico que se hallan en el aire precipitan por métodos húmedos o secos, de manera que incrementan la concentración en el suelo y principalmente en los cuerpos de agua [59]. De acuerdo con diversos estudios, la fundición de cobre emite considerables cantidades de arsénico a la atmósfera poniendo en riesgo no sólo al ambiente, sino la salud de los trabajadores y la población vecina a estos centros de trabajo [60]–[62]. El comportamiento de la volatilización del arsénico durante los procesos de combustión de carbón ha sido ampliamente estudiado para entender el destino ambiental del contaminante y adecuar medidas de seguridad para los trabajadores que están expuestos en las plantas generadoras de energía [63], [64]. Por otro lado, se ha reportado la presencia de As en emisiones volcánicas y su consecuente efecto en el aumento de la concentración del metaloide en suelos y aguas [25], [65], [66].

El mayor riesgo asociado la contaminación por arsénico es la presencia de concentraciones elevadas del elemento en cuerpos de agua, ya que ésta es consumida directamente o utilizada para regar cultivos o cocinar alimentos. De manera natural el arsénico se puede encontrar en aguas termales y pueden llegar a los cuerpos de agua subterránea por la presencia de sedimentos, cuencas cerradas en climas áridos y semiáridos, disolución de especies de hierro,

desorción del arsénico de otros minerales y la oxidación de minerales que contienen arsénico [67].

La revolución industrial ha generado actividades que llegan a liberar metales pesados como el arsénico al ambiente de manera descontrolada y a una velocidad incalculable. Los desechos de la actividad minera representan un problema serio de contaminación en el país, pues los jales mineros no se manejan adecuadamente y los elementos tóxicos se disuelven y movilizan a través del drenaje ácido de mina (DAM). La extracción de oro es una de las minerías que más arsénico descartan en sus residuos [68], pues se le puede encontrar como arsenopirita (FeAsS), niquelina (NiAs), cobaltita (CoAsS), enargita (Cu_3AsS_4), oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS) en muchos yacimientos [69]. El proceso de movilización puede darse por desechos de rocas y suelo, relaves, emisiones atmosféricas por la calcinación de metales o lixiviación promovida por bacterias del suelo. La lixiviación natural o bacteriana y la erosión dependen fuertemente del ambiente geoquímico del sitio, destacando la temperatura, la presencia de oxígeno, la humedad, el pH y el potencial redox [70]. Comúnmente el arsénico se adsorbe a óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso [71], [72], por lo que la disolución de especies de arsénico como la arsenopirita libera arsénico, hierro y azufre [52].

El arsénico se encuentra presente en diversos productos agrícolas para proteger cultivos de insectos y conservar productos madereros. El compuesto arseniato de cobre cromatado fue ampliamente utilizado para la protección de maderas contra termitas y hongos. Esta madera era destinada a la construcción de hogares en los Estados Unidos de América desde la década de los 1940's, pero a partir del año 2004 la EPA recomendó la sustitución del químico debido a los efectos nocivos a la salud que conlleva la exposición al producto y la generación de lixiviados que contaminan el suelo [73]. Por tal motivo, se comenzó la transición de pesticidas inorgánicos hacia compuestos orgánicos basados en arsénico, en la actualidad se siguen utilizando productos que contienen arsénico, tales como el arseniato de metilo monosódico, conocido por sus siglas en inglés como MSMAs^V [74] y el ácido cacodílico [75] por su efectividad pesticida y su menor toxicidad a la salud humana.

El arsénico también es utilizado en la obtención de semiconductores de arseniuro de galio GaAs, valiosos para la fabricación de láseres y detectores en el área de la optoelectrónica [76]. El compuesto de GaAs tiene propiedades fotovoltaicas que se aprovechan en celdas solares [77] y propiedades eléctricas deseables que lo hacen útil para utilizarse en transistores [78]. Además, diversos pigmentos en tonos amarillos se emplearon desde tiempos antiguos con compuestos a base de arsénico [79]. La **Figura 2-1** ilustra los diferentes destinos y fuentes de emisión de arsénico al ambiente.



Figura 2-1. Fuentes de emisión y destino ambiental del arsénico (Elaboración propia).

2.3. Tecnologías de remediación de aguas contaminadas por arsénico

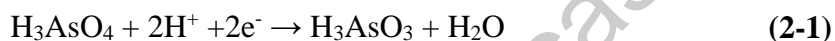
El estudio y desarrollo de tecnologías que mitiguen la contaminación por metales pesados, especialmente en los países donde la escasez de agua potable se ve intensificada e impactada

por la falta de infraestructura, se realiza vigilando la eficiencia de remoción, el consumo de energía, los costos de operación y de capital, la viabilidad de su implementación y el mínimo impacto posible en el ambiente. El tratamiento de aguas residuales, superficiales y subterráneas contaminadas con metales pesados suele emplear microfiltración, precipitación química y coagulación-floculación como tratamiento primario; procesos aeróbicos y anaeróbicos como tratamiento secundario; y procesos de oxidación química, precipitación electroquímica, cristalización y destilación, fotocátalisis, adsorción, tecnologías de membrana e intercambio iónico en los tratamientos terciarios [80]. La elección de la tecnología adecuada para la remoción de arsénico en cuerpos de agua contaminada debe considerar una serie de factores que garanticen su óptimo funcionamiento, por mencionar algunos: requerimientos del arsénico en el efluente y capacidad de la planta de tratamiento, tipo de agua a tratar, la cantidad de materia orgánica disuelta en el agua y sus características microbiológicas, factores fisicoquímicos como el estado de oxidación del arsénico, su pH y potencial redox [81]. Además, el principal desafío radica en la remoción de As(III), ya que los iones de As(V) presentes en soluciones acuosas son relativamente más fáciles de eliminar [4]. No obstante, el sistema de tratamiento ideal dependerá del contaminante a remover y de las propiedades del agua a tratar, por lo que en ocasiones la mejor opción considera una combinación de tecnologías o alguna técnica con un proceso de tratamiento previo.

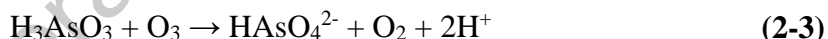
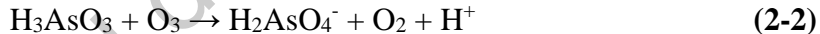
Pre-tratamiento: Oxidación

Las reacciones de oxidación-reducción, también llamadas redox, suelen ser empleadas para el tratamiento de efluentes modificando la naturaleza de los metales pesados con la finalidad de procesarlos mediante una técnica complementaria. En los casos en los que se pretende convertir iones metálicos mono-, di- o trivalentes, a iones con una valencia menor o valencia cero, se recurre a los procesos de reducción. En cambio, cuando se desea elevar la valencia de un metal pesado se utilizan agentes oxidantes, que pueden ser convenientes para posteriormente remover el contaminante [82]. La oxidación puede producirse a través de agentes químicos, procesos catalíticos y fotocatalíticos y microorganismos.

En el tratamiento del arsénico, la oxidación consiste en un proceso en el que la especie trivalente es convertida en arsénico pentavalente para posteriormente precipitarlo, adsorberlo o filtrarlo, ya que la oxidación no es por sí misma un mecanismo para lograr la remoción del arsénico. De manera general, el sistema redox para As^{3+} a As^{5+} se describe en la Ecuación (2-1). Los oxidantes más empleados son el ozono y compuestos de manganeso y hierro, sin embargo, también se han estudiado tecnologías empleando peróxido de hidrógeno, reacciones Fenton y procesos fotoquímicos [83].



La oxidación por ozono es una alternativa común de tratamiento previo [84]–[86] con resultados favorables en un tiempo muy corto, no obstante, sus costos son elevados, por lo que no se considera una opción viable en países en desarrollo. Las reacciones de oxidación entre el ozono y el arsénico se observan en la Ecuación (2-2) en un pH de 6.5 y en la Ecuación (2-3) a un pH de 8.5 [87]:



El dióxido de manganeso es un oxidante relativamente fuerte que se ha estudiado para el tratamiento de arsénico [88], [89]. En las Ecuaciones (2-4) y (2-5) se muestran las reacciones redox de arsénico (III) con óxidos de manganeso a pH neutro [90]. No obstante, debe cuidarse la cantidad de Mn residual en los sistemas de tratamiento [91].



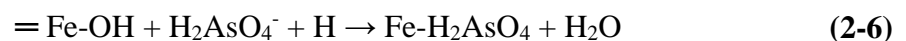
Otra alternativa para la conversión de As^{3+} a As^{5+} consiste en el uso de bacterias [92], [93], aunque se reconoce que esta técnica es simplemente una opción de pre-tratamiento para procesos de biorremediación. La fotólisis y fotocatalisis previo a procesos de filtración y

adsorción se ha estudiado haciendo uso de catalizadores asistidos luz ultravioleta y luz solar. No obstante, las alternativas con luz UV suelen incrementar los costos de operación y la elección de agentes catalizadores puede también aumentar el riesgo de contaminación secundaria [94]–[97].

Coagulación-floculación y Electrocoagulación

El proceso consiste en utilizar un agente químico (sales catiónicas) que reduzcan el potencial zeta de los coloides, de manera que se neutralicen las fuerzas, se acerquen las partículas y éstas formen partículas más grandes. Consecuentemente, en el proceso de floculación, agentes poliméricos forman aglutinaciones gracias a las fuerzas de Van der Waals con las partículas de mayor masa formadas en el paso anterior, lo cual hará que se precipiten para su posterior remoción [98]. Posterior a la adición del coagulante, la generación de compuestos insolubles puede tener lugar por precipitación, co-precipitación o adsorción [99].

En los procesos de coagulación, factores como el tipo de coagulante, su masa y la dosis empleada, el pH inicial de la solución y la turbiedad del agua a tratar, así como las propiedades del contaminante, afectan la eficiencia del tratamiento. Además, es común utilizar un pre-tratamiento para promover la eficiencia, como puede ser la oxidación. La coagulación-floculación es uno de los métodos más utilizados para la remediación de arsénico. El tratamiento de agua contaminada con arsénico ha sido estudiado principalmente con sales de hierro y aluminio por su bajo costo, formando compuestos insolubles como $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ y $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$ que precipitan. Por otro lado, la co-precipitación ocurre cuando el arsénico insoluble se incorpora mediante inclusión, oclusión o adsorción a una fase creciente de hidróxido y, finalmente, la adsorción se da si se forman complejos en la superficie entre el arsénico soluble y algún sitio en la superficie de un oxihidróxido, como ilustran las Ecuaciones (2-6) y (2-7) [99]:

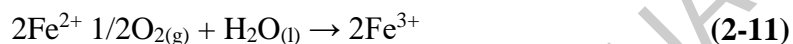




Los coagulantes de hierro como el cloruro de hierro (III) (FeCl_3) presentan la ventaja de ser útiles en un rango de pH más amplio para el tratamiento de aguas subterráneas e industriales, no obstante, se ha estudiado recientemente su desempeño en plantas tratadoras de aguas municipales para atacar la interferencia de la materia orgánica disuelta. Ante la presencia de As(III) en aguas subterráneas, Bora et al. [100] recomiendan pre-oxidar el agua a tratar y aprovechar los iones co-existentes de hierro para reducir la dosis de coagulante de cloruro férrico y reducir costos hasta en un 20%. En plantas municipales, Ge et al. [101] estudiaron la influencia de la concentración inicial de arsénico, el pH, la cantidad de fosfatos y la dosis de coagulante, donde este último parámetro es el más determinante para conseguir mejores eficiencias de remoción. Los coagulantes a base de aluminio son otra opción popular y efectiva [102], aunque se trabaja bastante en minimizar la cantidad de aluminio residual [103]. Matsui et al. [104] estudiaron el beneficio de emplear coagulantes altamente básicos como el hidroxiclорuro de aluminio para incrementar la eficiencia de remoción de As en aguas de río.

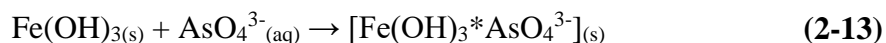
La electrocoagulación es un proceso que aplica una corriente eléctrica a través de electrodos metálicos para producir coagulantes in situ que remuevan contaminantes en soluciones acuosas. De manera general, la electrocoagulación consta de tres pasos: 1) la generación de agentes coagulantes con electrodos de aluminio o hierro; 2) la desestabilización de los contaminantes y 3) la formación de aglomerados [105]. Durante el proceso, se formarán cationes metálicos (Ecuaciones (2-8)--(2-12)), por oxidación en el ánodo o por oxidación por el oxígeno atmosférico, que reaccionarán y producirán los hidróxidos y/o poli-hidróxidos insolubles correspondientes que permanecerán en el medio y desestabilizarán a los contaminantes por atracción electrostática seguida de la coagulación [106].





Las ventajas de utilizar procesos de electrocoagulación residen en el empleo de equipo sencillo y fácil de operar, requiere poca inversión y poco mantenimiento, la producción de lodos es baja, no requiere la adición de compuestos químicos adicionales y es eficiente en un rango extendido de pH, sin embargo, esta tecnología presenta desventajas como la necesidad de reemplazar constantemente los ánodos que son oxidados y disueltos en la solución, la necesidad de una alta conductividad de suspensión a tratar, los costos de energía eléctrica pueden ser elevados y la eficiencia de las celdas tiende a disminuir debido a capas de óxido que se forman en el cátodo [106].

Los procesos de electrocoagulación hacen uso de electrodos de hierro, aluminio u otro material para la generación *in-situ* de coagulantes metálicos, usualmente hidróxidos que se unen al arsénico para formar flóculos. En general, la literatura reportada sobre la remoción de As por medio de electrocoagulación indica una mayor facilidad para eliminar arseniatos en comparación con los arsenitos, la conveniencia de una oxidación previa de los arsenitos y una tendencia mayor a utilizar hierro en los electrodos [107]. Las reacciones que tienen lugar con electrodos de hierro para la remoción de As(V) pueden resumirse en las reacciones anódicas y catódicas que formarán flóculos de hidróxidos de hierro que interactuará con el arsénico como se representa en la Ecuación (2-13). Das et al. [108] evaluaron parámetros como el pH, la concentración inicial de As(V) y la dosis inicial de la sal en un proceso de electrocoagulación para la remoción del arsénico pentavalente, con lo que determinaron las condiciones óptimas de operación para eliminar más del 99%, aunque reconocieron que el proceso requeriría de grandes volúmenes de agua a tratar para reducir los costos.



Además, en los últimos años se han formulado procesos de electrocoagulación avanzada en los que se mejora la remoción de arsénico incorporando peróxido para producir Fe(III) que posteriormente generará óxidos férricos hidratados y peróxido asistido por luz, que pueden referirse a reacciones Fenton, fotorreducción o fotólisis [109].

Filtración y tecnología de membranas

Las operaciones de separación basadas en la filtración tienen como objetivo remover contaminantes particulados, coloides desestabilizados y aglomerados, entre otros. Para ello, se hace fluir agua a través de una columna de lecho fijo con material granulado o se el agua es forzada por una membrana semi-permeable por un diferencial de presión [110].

La tecnología de filtración por membranas puede clasificarse, dependiendo del tamaño de las partículas que puede retener el sistema, en: microfiltración, si los poros de la membrana son mayores a 0.1 micrómetro; ultrafiltración, con tamaño de poros entre 0.003 y 0.1 micrómetros; nanofiltración, cuando se presenta repulsión física basada en tamaños de molécula y cargas, y poros de entre 0.001 y 0.003 micras; y ósmosis inversa, cuyas membranas tienen un tamaño de poro de alrededor de 0.0005 micras [111]. La tecnología de filtración por membranas funciona por tamizado mecánico, flujo capilar o difusión, efectos estéricos y efectos eléctricos de Donnan. En la nanofiltración, se crea un potencial de Donnan entre los iones cargados en la membrana y los co-iones metálicos en el efluente, cual genera una repulsión hacia los co-iones metálicos. Por otro lado, en la Ósmosis inversa se aplica una presión a la solución que contiene al contaminante para hacerla pasar a través de una membrana, de tal manera que los contaminantes son retenidos y acumulados en un lado de la membrana dejando pasar el agua tratada. La principales desventajas de este tipo de tecnología son los altos costos de operación y la colmatación de los poros de la membrana, además de que la eficiencia del método depende en gran medida de la calidad del agua a tratar [110], [112].

La filtración por membranas es una tecnología empleada para la remoción de arsénico en aguas contaminadas y agrupa una serie de procesos que incluyen la ósmosis inversa, ultra y nanofiltración. En cuerpos de agua con cantidades de arsénico que superan el límite permisible establecido por la OMS, la nanofiltración ha probado tener la capacidad de reducir la concentración de As a niveles tolerados. A partir de la década de los 1990's comenzaron a comercializarse membranas de nanofiltración para la remoción de arsenatos, con rechazo generalizado superior al 90% y en su mayoría compuestas de poliamidas [113]. Un ejemplo es el estudio de Figoli et al. [114] sobre las membranas DK y HL de poliamidas comercializadas por General Electric Osmonics en el tratamiento de aguas al sur de Italia, en el que destacan la capacidad de remoción de arsénico por encima del 98% produciendo aguas aún mineralizadas que consideran aptas para el consumo humano o para usos agrícolas, no obstante, reconocen la necesidad de oxidar el agua que se alimenta al proceso cuando el arsénico trivalente está presente. No obstante, un gran número de investigadores comenzaron a sintetizar y modificar membranas de nanofiltración para incrementar la eficiencia, reducir la colmatación de las membranas, mejorar la vida útil de la membrana y reducir los costos. Las nuevas propuestas lograron incrementar el porcentaje de rechazo para As(V) arriba del 98%, aunque el tratamiento de As(III) sigue siendo un reto para esta tecnología [113]. Recientemente, membranas comerciales cargadas negativamente tanto de nanofiltración (NF90 y NF270) como de ósmosis inversa (XLE y BW30) han sido evaluadas bajo condiciones variadas de presión y pH con pre-oxidación del agua a tratar para convertir al As(III) en As(V) y mejorar el desempeño de las membranas. Los resultados presentados por Elcik et al. [115] demostraron que, para el As trivalente, la ósmosis inversa alcanzó porcentajes de rechazo mayores a las membranas de nanofiltración que redujeron la concentración del metaloide a niveles aceptados por la OMS en un pH de 7.5 con 4 bar de presión. Además, la ósmosis inversa ha probado ser una alternativa viable para la remoción de arsénico debido a la posible minimización de sus costos mediante una estrategia de optimización que reduce la concentración de arsénico a 0.5 µg/L [116]. La incapacidad de las membranas comerciales cargadas negativamente para remover As(III) también fue manifestado por Sato et al. [117], quienes compararon eficiencias del 85% contra 95% para

la remoción de As(V) utilizando las membranas ES-10, NTR-729HF y NTR-7250 de poliamidas aromáticas y polivinilos de alcohol.

La presencia de iones adicionales en las aguas contaminadas con arsénico representa un reto en la implementación de la tecnología de membranas, razón por la cual se buscan los materiales más apropiados, combinación de tecnologías adecuada y óptimas condiciones de operación. En este sentido, se han reportado membranas de ultrafiltración micelares para predecir su eficiencia ante la competencia de iones monovalentes y divalentes [118], membranas de acetato de celulosa modificadas con porosidad incrementada y menor tendencia a colmatar [119], membranas de ultrafiltración de polietersulfona con nanotubos de carbón funcionalizadas con grupos amino [120] y la técnica de retención en fase líquida basada en polímeros aunada a la filtración por membranas que separa las especies iónicas que interactúan con los polímeros antes de pasar por la membrana [121].

Intercambio iónico

La tecnología de intercambio iónico es un proceso de separación en el que el objetivo es reducir la concentración del contaminante de interés mediante un intercambio reversible de iones entre un sólido y un líquido. Este sistema se basa en la acción de un sólido insoluble, conocido como intercambiador de iones o resina de intercambio iónico [122]. Generalmente se entiende intercambiador iónico como una matriz (resina) que contiene cargas eléctricas excedentes positivas o negativas [123]. Los intercambiadores iónicos pueden ser catiónicos y poseer grupos funcionales $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$, mientras que los aniónicos suelen constar de aminas primarias, secundarias y terciarias, amonios cuaternarios, y fosfatos cuaternarios, y clasificarse como resinas de anión de base fuerte o de base débil [124], [125]. El uso de resinas de intercambio iónico ha tenido como objetivo suavizar aguas y remover nitratos, arsenatos y cromatos de aguas municipales en plantas pequeñas, de acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de América. El sistema típico para operar la separación del contaminante consta de una columna empacada con una resina de intercambio, por lo cual el proceso se asemeja al proceso de adsorción. Las desventajas de este método incluyen la necesidad de reemplazar las resinas

después de cierto intervalo de uso que depende de la cantidad de contaminante en el agua, además, su eficiencia también depende de la calidad del agua a tratar, viéndose afectada por la presencia de iones que compiten por los sitios disponibles, sólidos disueltos que en concentraciones mayores a 500 mg/L y sulfatos por encima de los 150 mg/L obstaculizan viabilidad de la tecnología. Por lo tanto, es común recurrir a la oxidación y a la tecnología de membranas como pre-tratamiento cuando se pretende utilizar el método de intercambio iónico [125], [126].

En el tratamiento de arsénico suelen emplearse resinas de anión básico fuertes debido a su efectividad en un rango amplio de pH. En el caso del arsénico trivalente las especies están presentes como formas neutras, por lo que el intercambio iónico funciona para el caso del arsénico pentavalente, donde las especies se encuentran cargadas negativamente [125]. No obstante, se han desarrollado fibras y resinas aniónicas con nanopartículas dispersas de óxido de hierro hidratado que complementan las cualidades hidráulicas y selectivas del intercambiador iónico para la remoción de arsénico, con las cuales se consigue remover arsenitos y arseniatos incluso con la competencia de iones de cloruros, sodio y carbonatos [127]. Lee et al. [128] estudiaron la eficiencia de una fibra de intercambio iónico dopada con aminas para la remoción de As(V) con la que se logró remover más del 80% después de 9 ciclos, lo cual produjo una alternativa atractiva gracias a la regeneración del material de intercambio iónico. Karakurt et al. [128] evaluaron la capacidad de remoción de arsénico pentavalente de aguas superficiales con cuatro resinas comerciales que contienen aminas cuaternarias. En sus estudios concluyeron que la resina de anión de base fuerte Lewatit® Monoplus M600 no se vio afectada por la variación del pH en la solución del agua a tratar, mientras que la resina las resinas de anión de base débil sí mostraron oscilaciones ante la variación del potencial de hidrógeno. Además, ante la constante y elevada presencia de sulfatos (>1,000 mg/L) en el agua contaminada con arsénico, se han reportado estrategias como la de Pessoa-Lopes et al. [128], que explica cómo el empleo de cloruro para promover el transporte de arseniato con condiciones de operación de diálisis de Donnan en membranas de intercambio iónico combate la interferencia de los sulfatos para la remoción de arsénico. El tiempo de contacto del agua a tratar con las resinas de intercambio iónico, el pH de la

solución acuosa y la concentración de la resina fueron factores que influenciaron la eficiencia de remoción del arsénico en los estudios mencionados.

Tratamientos biológicos

Existen numerosos tratamientos que emplean microorganismos para el tratamiento de arsénico en agua y suelos contaminados. El mecanismo de biosorción a través de bacterias como *Bacillus cereus*, *Corynebacterium glutamicum*, y *Pseudomonas aeruginosa* ha sido estudiado por varios autores como una alternativa de biorremediación. Giri et al. [129] emplearon la cepa de *B. cereus* para la biosorción de As(III) con la que alcanzaron una capacidad de remoción de 32.42 mg/g a un pH de 7.5, con sus resultados proponen un mecanismo por intercambio iónico, aunque a valores de pH menores a 7, plantean posibles mecanismos por interacción electrostática entre el centro positivo y el arsenito, atracción electrostática entre la superficie positiva del grupo hidroxilo con el arsenito, o por intercambio iónico entre el metal cargado positivamente y el arsenito. Kim et al. [130] elaboraron un reactor de columna con un biosorbente basado en biomasa de *Corynebacterium glutamicum* con el que, controlando el pH, hallaron las condiciones óptimas para remover un máximo de 50.86 mg/g de As(V). Tariq et al. [131] hicieron uso de cepas de *Pseudomonas aeruginosa* obtenidas de aguas subterráneas de Pakistán para remover As(III) y As(V), alcanzando eficiencias del 98%.

Como una alternativa a las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, Hubadillah et al. [132] diseñaron un sistema de destilación de membrana con biorremediación microalgal utilizando *Botryococcus sp* para remover As de agua de río, sus eficiencias fueron altas, pero el sistema requirió de 70 horas de tratamiento. Otros trabajos se han estudiado con plantas como la *P. vittata* [133] y *Eichhornia crassipes* [134] mediante fitorremediación para eliminar arsénico con resultados exitosos.

Durante las últimas décadas la remoción de arsénico en cuerpos de agua se ha convertido en un reto interesante debido a las ventajas y desventajas que cada tecnología arroja. Una de las principales inquietudes consiste en el peligro de generar contaminación secundaria con los

sub-productos formados, como lodos y material residual. La **Tabla 2–1** exhibe las principales cualidades y obstáculos de cada una de las tecnologías discutidas, incluyendo a la adsorción.

Tabla 2–1. Principales ventajas y desventajas de las diferentes técnicas de remoción de arsénico.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Oxidación	Compuestos comunes Proceso simple	Proceso lento Sensible a muchos factores No elimina el arsénico
Floculación-Coagulación	Operación sencilla Uso de reactivos comunes Efectivo para As(V)	Genera una gran cantidad de lodos tóxicos Requiere de un pre-tratamiento de oxidación Poco efectivo para As(III)
Electrocoagulación	No produce contaminación secundaria No requiere agentes químicos adicionales Efectivo para As(V)	Consume mucha energía Genera lodos Reemplazo periódico de electrodos Formación de películas de óxidos en los ánodos Menos efectivo para As(III)
Filtración por membranas	Operación sencilla No requiere de agentes químicos Altamente selectivo Buena eficiencia para As(V)	Costos elevados Aplicable para flujos de agua pequeños Menor efectividad para As(III) La micro y ultra-filtración son menos efectivas para remover arsénico
Intercambio iónico	Útil para tratar aguas industriales y municipales Resinas para iones específicos de arsénico	Tratamiento costoso Vida corta de las resinas La resina puede convertirse en un contaminante Generación de residuos
Adsorción	Bajo costo Buena rentabilidad Altamente efectivo para As(V) y As(III) Operación sencilla No genera lodos	Regeneración Sensible al pH Bajas áreas superficiales específicas Poco selectivo

2.4. Adsorción

La tecnología de adsorción es un proceso físico-químico en el que un gas o alguna sustancia disuelta, denominado adsorbato, se adhiere a la superficie de un sólido, conocido como adsorbente. Dicho de otra manera, la adsorción consiste en el enriquecimiento de un compuesto en la región entre fases de dos masas, es decir, en la región de una capa interfacial [135]. Típicamente se clasifica el proceso de sorción en adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción, dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que se presentan en la capa interfacial.

2.4.1. Mecanismos de adsorción

La fisisorción o adsorción física consiste en un proceso en el que las fuerzas de dispersión-repulsión, fuerzas de van der Waals, que son fuerzas débiles y no específicas, son las responsables de la interacción adsorbato-adsorbente, el proceso es exotérmico y reversible y en él no ocurre transferencia de electrones. En cambio, en la quimisorción las fuerzas que tienen lugar son las responsables de formar enlaces químicos, por lo que se transfieren o comparten electrones consiguiendo fuerzas de enlace significativas y dependientes de la reactividad de la superficie y adsorbato, además es un proceso selectivo [136]. Por lo tanto, la principal diferencia entre la adsorción química y física radica en el mecanismo por el cual se da la adsorción.

En la fisisorción, la interacción puede tener lugar gracias a las fuerzas de van der Waals, que son las fuerzas de repulsión y atracción entre moléculas o átomos. Las fuerzas de van der Waals son relativamente bajas y pueden existir por atracción dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión y fuerzas de inducción. Por otro lado, la interacción por puentes de hidrógeno es el otro mecanismo asociado a la fisisorción, debido a la presencia de átomos de hidrógeno en grupos funcionales polares en la superficie de los adsorbatos, tales como los grupos hidroxilo (-OH), carboxilos (-COOH), tioles (-SH), amino (-NH₂), entre otros. En estos casos, los átomos de H reaccionaron con los átomos de O, S, N, Cl y F por medio del par de electrones no compartido del adsorbente, por lo que las moléculas adsorbidas son difíciles de liberarse en condiciones ambientales [137].

En la adsorción química, los mecanismos pueden corresponder a uniones por quelación o atracción electrostática. La unión por agentes quelantes entre iones metálicos y moléculas comprende la formación de varios enlaces de coordinación entre un solo átomo y un ligando polidentado, también conocido como agente quelante o secuestrante. La atracción electrostática es la fuerza de largo alcance que sucede entre la solución acuosa y partículas con carga diferente [137].

2.4.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción

La tecnología de adsorción es un proceso ampliamente utilizado para la remoción de contaminantes debido a las bondades que presenta, como su sencillez de operación, bajo costo de materiales, capacidad de regeneración de los adsorbentes, escasa o nula producción de lodos, etc. No obstante, esta técnica puede ser sensible a factores como el pH de la solución, la concentración inicial del adsorbato, las propiedades los adsorbentes y la interferencia de otros agentes en la solución.

El valor del pH en la solución es considerado uno de los factores más importantes en los procesos de adsorción, ya que el pH afecta la estabilidad del adsorbente y puede modificar la forma química del contaminante en el agua, como se observa en la **Figura 2-2** para el caso del arsénico. Por tal motivo, es común evitar los valores en extremo ácidos para evadir la generación e interferencia de protones en la solución, y en extremo básicos previniendo la precipitación de los contaminantes. La solubilidad en del contaminante afecta significativamente la capacidad de adsorción de equilibrio, por lo que se observa que una mayor concentración de adsorbato se traduce en una mayor capacidad de adsorción. Respecto a la presencia de iones adicionales en el agua a tratar, éstos pueden competir con el ion objetivo por los sitios activos, por lo que la capacidad de adsorción puede disminuir. Finalmente, la composición química del adsorbente, su tamaño, área superficial y porosidad pueden otorgarle ventajas en su desempeño durante los procesos de adsorción [137].

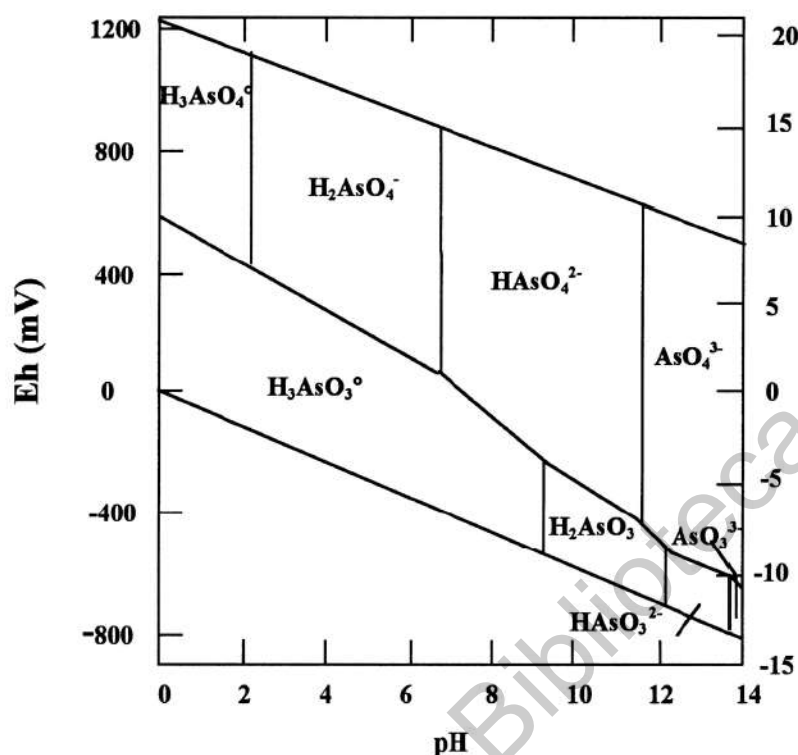


Figura 2-2. Diagrama del potencial redox (Eh-pH) para las especies de arsénico en soluciones acuosa a 25°C y 1 atmósfera (Tomado de [138]).

2.4.3. Modelos de equilibrio de adsorción

Una forma importante y eficaz para determinar de manera cuantitativa la afinidad de un adsorbente en específico hacia un adsorbato consiste en el cálculo de la capacidad de adsorción en el equilibrio. Al referirse a estos modelos es importante reconocer los términos de “Isoterma de equilibrio”, que representa la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en fase acuosa y la concentración del adsorbato en una temperatura constante, y el término de área superficial específica, que constituye el área superficial por masa del material seco.

Existen consideraciones específicas en los procesos de adsorción que dieron origen a diversas teorías:

Modelo de Henry

El modelo de Henry representa uno de los modelos más sencillos debido a que únicamente relaciona proporcionalmente la cantidad de superficie de adsorbato con la presión parcial del gas adsorbente. Esta propuesta se ajusta a los sistemas en los que se tiene una baja concentración donde todas las moléculas del adsorbato están “aisladas” entre ellas. La Ecuación (2-14) describe la expresión lineal de este modelo, en donde q_e hace referencia a la cantidad de adsorbato en el equilibrio (mg/g), K_{HE} es la constante de adsorción de Henry, y c_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

$$q_e = K_{HE} c_e \quad (2-14)$$

Modelo de Langmuir

El modelo de adsorción de Langmuir se utiliza para describir el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente cuando la adsorción está limitada a la formación de una monocapa en el momento en que se alcanza la presión relativa igual a la unidad, o antes de llegar a la unidad. Esta teoría fue propuesta en 1918 para explicar el proceso de quimisorción en el que se forman enlaces iónicos o covalentes entre el adsorbente y el adsorbato, de modo que la ecuación planteada funcionaba en muchos sistemas y llegaba incluso a explicar el comportamiento de sistemas de adsorción binarios. Langmuir planteaba que la cobertura parcial de la superficie era directamente proporcional a la tasa de desorción de la superficie, y que las tasas de adsorción y desorción eran iguales en el equilibrio [137].

El modelo de adsorción de Langmuir se encuentra representado en su forma no lineal en la Ecuación (2-15) y en su forma lineal en la Ecuación (2-16), donde q_e corresponde a la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g), q_m es la capacidad de adsorción máxima de la monocapa (mg/g), c_e se refiere a la concentración de equilibrio (mg/L) y K_L es la constante de adsorción de Langmuir, que hace referencia a la relación entre las tasas de adsorción y desorción antes descritas y se pueden correlacionar con la variación del área idónea y porosidad del adsorbente, lo cual implica que a mayor área superficial y volumen de poro resultará una mayor capacidad de adsorción [139].

$$q_e = \frac{q_m c_e}{K_L + c_e} \quad (2-15)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2-16)$$

La isoterma de adsorción de Langmuir considera una superficie homogénea, suponiendo que no existe interacción lateral entre moléculas adsorbidas adyacentes cuando una sola molécula ocupa un solo sitio en la superficie.

Modelo de Freundlich

El modelo de adsorción propuesto por Freundlich tenía aplicaciones para sistemas de adsorción en superficies heterogéneas. Esta teoría expresaba heterogeneidad en la superficie y una distribución exponencial de sitios activos y sus respectivas energías.

El modelo de adsorción de Freundlich se halla simbolizado en la Ecuación (2-17) en su forma no lineal y en la Ecuación (2-18) para su forma lineal, donde q_e corresponde a la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g), n representa la intensidad de adsorción y K_F es una constante que se refiere a la capacidad de adsorción [139].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2-17)$$

$$q_e = K_F * c_e^{1/n} \quad (2-18)$$

El término $1/n$ que representa la intensidad de adsorción sugiere, si los valores fraccionales son altos, el sistema tendrá fuerzas de adsorción fuertes. Es decir que la capacidad de adsorbente/adsorbato está relacionado con la magnitud del término $1/n$, si el valor de n se encuentra entre 1 y 10, se reflejará una adsorción favorable [137].

Modelo de Dubinin-Radushkevich

El modelo de adsorción Dubinin-Radushkevich es una propuesta semi-empírica en la que el proceso de adsorción sigue un mecanismo de llenado de poros. Esta teoría asume el desarrollo de multicapas que involucra fuerzas de Van der Waals, por lo que se aplica para procesos de fisisorción y describe la adsorción de gases y vapores en materiales microporosos. Este modelo sólo es apropiado para un rango intermedio de concentración de adsorbato, pues muestra un comportamiento irreal y asintótico que no predice la ley de Henry a bajas presiones. Una característica especial de esta isoterma de adsorción es que es dependiente de la temperatura, por lo que sus datos grafican diferentes temperaturas como función del logaritmo de la cantidad adsorbida contra el cuadrado de su energía potencial. En las Ecuaciones (2-19) y (2-20) se observan las ecuaciones que representan a dicho modelo, donde q_e se refiere a la cantidad adsorbida en el equilibrio, q_m es la máxima cantidad adsorbida en el equilibrio, c_e simboliza la concentración en el equilibrio, ϵ es el potencial Planck, β es la constante Dubinin-Radushkevich, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y E es la energía de adsorción promedio [139].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta E^2 \quad (2-19)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (2-20)$$

Modelo de Redlich-Peterson

El modelo de la isoterma Redlich-Peterson es una combinación de los modelos de Langmuir y de Freundlich y tiene la ventaja de aproximarse a la región de Henry en dilución infinita. La Ecuación (2-21) representa el modelo mencionado, en donde A hace referencia a la constante de Redlich-Peterson (L/g), B es una constante (L/mg), β es un exponente con un valor entre 0 y 1, c_e es la concentración de la fase líquida en el equilibrio (mg/l), y q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g).

$$q_e = \frac{Ac_e}{1+Bc_e^\beta} \quad (2-21)$$

Si se trabaja con concentraciones altas del adsorbato en la fase líquida, la ecuación se vería reducida a la ecuación de Freundlich, haciendo $A/B=K_F$ y $(1-\beta)=1/n$, como se observa en la Ecuación (2-18), por otro lado, si β es igual a la unidad, la Ecuación (2-22) se reduciría a la ecuación de Langmuir.

$$q_e = \frac{A}{B} c_e^{1-\beta} \quad (2-22)$$

Al ser este un modelo combinado entre Langmuir y Freundlich, se aprecia en el numerador una dependencia en la concentración y una función exponencial en el denominador, que de manera general representan el equilibrio de adsorción en un amplio rango de concentración del adsorbato y es aplicable tanto en sistemas homogéneos como en sistemas heterogéneos [139].

Otros modelos de isothermas de adsorción

Existen otros modelos que pretenden explicar isothermas de adsorción y se basan en parámetros distintos: el modelo de Hill-Deboer, cuya expresión se encuentra en la Ecuación (2-23), se propuso para casos donde existe adsorción móvil e interacción lateral entre moléculas adsorbidas [139], [140]. Otro modelo empleado para los casos en los que se presenta interacción lateral de las moléculas es el de Fowler-Guggenheim, expresado en la Ecuación (2-24), el cual aplica para sistemas en los que la cobertura de superficie es menor a 0.6 y está basado en el hecho de que el calor de adsorción varía linealmente con las cargas del adsorbato y adsorbente [141]. Una teoría interesante es la del modelo Yoon-Nelson, descrita en la Ecuación (2-25), la cual se basa en la observación de que la tasa de cambio en la concentración de penetración en el adsorbente es proporcional a la concentración de resultante del adsorbente y al número de sitios reactivos a un tiempo determinado, además de dicho número de sitios activos es proporcional al número de moléculas adsorbidas en un

tiempo determinado [142]. El modelo de Temkin simbolizado en la Ecuación (2-26) en su forma lineal, considera los efectos de las interacciones indirectas entre adsorbato y adsorbente y asume que el calor de adsorción de las moléculas en la capa decrece linealmente como resultado de la cobertura de la superficie, pero este modelo es válido sólo para rangos intermedios de concentración del ion en cuestión [143]. Los sistemas en los que se toma en cuenta la cobertura de la superficie del adsorbato sobre el adsorbente también pueden evaluarse mediante el modelo de Flory-Huggins, cuya expresión se halla en la Ecuación (2-27). El modelo de Halsey, representado en la Ecuación (2-28), es una aproximación que se puede emplear para estudiar sistemas donde se presenta adsorción multicapa en distancias relativamente largas a la superficie [144].

$$\ln \left[\frac{c_e(1-\theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2\theta}{RT} \quad (2-23)$$

$$\ln \left[\frac{c_e(1-\theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2\omega\theta}{RT} \quad (2-24)$$

$$\ln \left(\frac{c_t}{c_0 - c_t} \right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (2-25)$$

$$q_e = \frac{Rt}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (2-26)$$

$$\ln \left(\frac{\theta}{c_0} \right) = \ln K_{FH} + n \ln(1-\theta) \quad (2-27)$$

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n_H} \right) \ln K_H \right] - \left(\frac{1}{n_H} \right) \ln \left(\frac{1}{c_e} \right) \quad (2-28)$$

Esta tecnología es una de las más atractivas para la remoción de arsénico en agua debido a su simplicidad, bajo costo y alta eficiencia. Numerosos materiales se han evaluado como

adsorbentes para este fin, entre los que destacan el dióxido de titanio, carbón activado, y compuestos de cerio, aluminio, zirconio y hierro.

2.4.4. Adsorbentes para arsénico

El carbón activado es un material altamente poroso que ha sido ampliamente utilizado para la remoción de arsénico en agua. Diversas formulaciones se han preparado y evaluado, su origen puede ser vegetal, animal o mineral y sus áreas superficiales se hallan alrededor de los 1,000 m²/g. Lorenzen et al. [145] utilizaron carbón activado proveniente de cáscara de coco, turba y carbón mineral en la remoción de As(V), con lo que consiguieron identificar la influencia del tipo de carbón y su pre-tratamiento con iones metálicos, el pH de la solución y otros factores que tienen impacto en el mecanismo de adsorción del arsénico. Por otro lado, la activación del carbón se considera un elemento importante en la evaluación de la capacidad de adsorción. Asadullah et al. [146] compararon la eficiencia de carbón activado químicamente mediante ácido fosfórico y un carbón activado con un método físico utilizando vapor, sus resultados probaron que la activación química generó una mayor área superficial y un mayor número de grupos funcionales al carbón, con lo que se consiguió un mejor desempeño en la adsorción de arsénico. Recientemente, Yoo et al. [147] investigaron el incremento en la capacidad de adsorción de As(V) con carbones activados cuando estos provienen de fuentes diversas, se incrementa el área superficial y se usan tratamientos que generan condiciones especiales para promover la adsorción con grupos funcionales. Sus resultados identificaron al adsorbente de carbón activado de fibras de celulosa preparado con deposición química de vapor como el mejor candidato con mayores capacidades de adsorción y mejor desempeño en un rango amplio de pH.

Las zeolitas son estructuras comúnmente utilizadas para los procesos de adsorción de arsénico en agua. En la actualidad, la fabricación de zeolitas sintéticas ha atraído la atención de muchos investigadores debido a las propiedades físico-químicas que se pueden controlar. Shevade & Ford [148] probaron en el 2004 zeolitas sintéticas comerciales con la intención de reducir la concentración de arsénico en el agua a cantidades por debajo del límite establecido por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (USEPA), sus

experimentos demostraron altas eficiencias en menos de 15 minutos gracias a su alta concentración de grupos aluminos. Sin embargo, las zeolitas sintéticas pueden elevar los costos del proceso de adsorción, por lo que se han estudiado zeolitas naturales y modificadas con óxidos metálicos y capas de dobles hidróxidos [149]. De manera general, las modificaciones a zeolitas naturales y sintéticas han logrado mejores capacidades de adsorción incluso en condiciones desafiantes de aguas con iones competitivos y valores de pH alejados al valor neutro [150], [151].

La alúmina activada es otro adsorbente empleado en las propuestas para la remoción de arsénico. Su elevada porosidad lo convierte en un candidato notorio: existen alúminas comerciales con áreas superficiales de alrededor de $370 \text{ m}^2/\text{g}$ cuyo desempeño se ha estudiado en la remoción de As(III) [152] y alúminas elaboradas por métodos de digestión, hidrotermales etc. Kim et al. [153] obtuvieron una alúmina mesoporosa que consiguió adsorciones hasta siete veces mayores a la alúmina activada convencional, gracias a la uniformidad de los poros obtenidos y su interconexión. Además, se han preparado alúminas dopadas con especies de hierro con métodos sencillos como reducción o sol-gel para mejorar su eficiencia, con lo que también se logra reducir las concentraciones de arsénico a niveles inferiores a las recomendaciones oficiales [154], [155].

Existen en la literatura publicaciones que estudian el desempeño de dióxido de titanio como adsorbente para el arsénico, no obstante, retos como la presencia de materia orgánica disuelta y el desarrollo de materiales más eficientes, mantienen activa el área de estudio. Ren et al. [156] analizaron la influencia de compuestos de materia orgánica disuelta y iones en el desempeño del TiO_2 como adsorbente de As(V) Lee et al. [157] desarrollaron un adsorbente de TiO_2 al que adicionaron grupos hidroxilos mediante sulfatos en la superficie, sus resultados concluyeron que el arsénico se adsorbe químicamente con sitios ácidos como sitios de adsorción.

2.4.5. Adsorbentes de hierro para la remoción de arsénico

Debido a su accesibilidad, su buena relación costo-beneficio y a su gran afinidad a los iones de arsénico, los compuestos de hierro han sido estudiados a través de variadas estructuras. Sin embargo, a pesar de analizar características muy particulares de estos sistemas por medio de un numeroso conjunto de caracterizaciones, aún no ha sido posible generar un modelo que permita conocer la interacción del Fe con los iones de As en las técnicas de adsorción. Para clarificar este proceso, se ha realizado una revisión de los alcances obtenidos en las propuestas para remoción de arsénico a través de compuestos de hierro.

Óxido de hierro (III) α -Fe₂O₃

Se ha probado que los compuestos de óxido de hierro (III) tienen una gran afinidad con los iones de arsénico, lo cual ha dado lugar estudios de viabilidad para remover el contaminante. Dai et al. [158] evaluaron la capacidad de adsorción de As(V) empleando una hematita porosa con áreas superficiales de poco más de 4 m²/g. Los autores plantean una interacción entre los oxianiones de arsénico y el Fe que forma un complejo de superficie de esfera interna. Por otro lado, también se ha colocado Fe₂O₃ sobre diversos soportes como carbón activado [159], [160] y materiales silíceos como la SBA-15 [161], consiguiendo áreas superficiales de 26 y 262 m²/g respectivamente y concentraciones en peso de óxido férrico de entre 10 y 20%. La presencia de iones a los del arsénico en las muestras de agua a tratar han demostrado tener un impacto en la capacidad de adsorción de los materiales en estudio. El trabajo realizado por Yan et al. [162] evaluó la competitividad de iones de Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ cuando adsorbían As(V) con hematita y descubrieron que mientras que los iones HCO₃⁻ y PO₄³⁻ inhiben la adsorción, los cationes Mg²⁺ y Ca²⁺ la promueven.

La remoción de arsénico trivalente de muestras de agua con materiales con óxido férrico se reporta comúnmente con la presencia de un componente adicional. Ansari et al. [163] estudiaron la capacidad de adsorción de un nanocomposito de CeO₂/Fe₂O₃ en muestras reales de As(III), Yu, et al. [164] analizaron la viabilidad de un adsorbente de nanocubos de Fe₂O₃ impregnados en un aerogel de grafeno en muestras reales de aguas naturales e incluyeron en

su publicación la interferencia de otros iones existentes en la muestra analizada, y Venkatesan & Narayanan [165] evaluaron el desempeño de residuos minerales de bauxita recubiertos con Fe_2O_3 que alcanzaron áreas superficiales de casi $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, se ha reportado el uso de nanoclusters de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mesoporosos para la remoción de arsénico (III) alcanzando el equilibrio en 30 minutos [166] y el empleo de hematita porosa para mejorar la capacidad de adsorción de As(III), aunque sus áreas superficiales apenas alcanzaran un [167].

Las principales ventajas de emplear materiales de óxido de hierro son su bajo costo y sus grandes áreas superficiales. Además, existe un gran número de métodos de síntesis que se puede seguir para su preparación, algunos ejemplos son el método de precipitación [168], [169], método sol-gel [170]–[172], método hidrotermal [173]–[175], co-precipitación [176]–[178] y microondas [179], [180].

Las condiciones de los experimentos de adsorción, capacidades de adsorción máxima y el ajuste a las isotermas de adsorción de las publicaciones antes mencionadas se encuentran en la **Tabla 2–2**.

Óxido de hierro (II, III) Fe_3O_4

El óxido ferroso férrico es otro compuesto de hierro con propiedades magnéticas (también conocido como magnetita) que de igual forma tiene un buen desempeño cuando se aplica para adsorción de los iones de arsénico (III) y (V). Se ha reportado la utilización de ácido ascórbico para incrementar el área superficial de nanopartículas de Fe_3O_4 a $179 \text{ m}^2/\text{g}$, con el propósito de adsorber arsénico trivalente y pentavalente [181]. Con el mismo fin, se ha evaluado el desempeño de un composito de magnetita con óxido de grafeno y su variante con un tratamiento de reducción, los resultados reportados demostraron que no es esencial el tratamiento de reducción ni un proceso adicional de pre-oxidación para remover el arsénico con resultados satisfactorios [182]. Lunge et al. [183] han propuesto un material de óxido de hierro (II, III) elaborado a partir de residuos de té y han reportado resultados atractivos acerca de la recuperación del adsorbente. Una característica que hace especialmente atractivo a este compuesto de hierro es su naturaleza magnética, la cual hace posible su fácil recuperación

para reutilizarse. La **Tabla 2–2** resume las condiciones de adsorción con las que se evaluaron los materiales de Fe_3O_4 descritos.

Oxihidróxido de hierro III α -FeOOH

El oxihidróxido de hierro III, también referido como goethita, ha sido sintetizado en combinación con otros compuestos para trabajar en la remoción de arsénico en agua. Un ejemplo de lo anterior es el adsorbente Fe-Mn/PEG/MWCNT con manganeso en nanotubos de carbono de multipared, que fue preparado de manera que pudiera adsorber cationes y remover As (V) [184]. Otro caso es el del adsorbente de goethita preparado por Fu et al. [185] para remover As(V), que incrementó la capacidad de adsorción cuando se incorporó a la goethita sobre nanotubos de carbón y óxido de grafeno. Además, se ha reportado el uso de óxido de grafeno funcionalizado con un compuesto AlOOH-FeOOH preparado por método hidrotermal para la adsorción de As(V), consiguiendo áreas superficiales de hasta 142.34 m^2/g [186]. En la **Tabla 2–2** se encuentran los datos específicos de los reportes antes mencionados.

Otros compuestos de hierro

Existen otros materiales compuestos por hierro con los que, debido a la atracción Fe-iAs, se ha experimentado en procesos de adsorción de arsénico. El hierro cero-valente a nanoescala es un compuesto comúnmente estudiado para evaluar su desempeño como adsorbente. La propuesta de Bui et al. [187] considera la adición de óxido de manganeso en una estructura core-shell para la remoción de As(III) y As(V), aunque reportan su funcionamiento óptimo en valores de pH ligeramente ácidos. Por otro lado, Wang et al. [188] probaron el desempeño de un nanocompuesto de biocarbón y hierro cero-valente en pruebas por lotes y en flujo continuo. La **Tabla 2–2** detalla las condiciones en las que se desarrollaron los estudios de isotermas de adsorción para las publicaciones antes referidas.

Tabla 2–2. Condiciones, resultados y ajustes a isothermas de adsorción para arsénico por diferentes adsorbentes con hierro a temperatura ambiente.

Adsorbente	Ion As	Dosis de adsorbente	pH	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Isoterma evaluado	Referencia
Hematita				0.90		
Goetita	(V)	1 mg/ml	7	7.60	Langmuir	[158]
Siderita				8.12		
Fe ₂ O ₃	(V)	0.75 mg/ml	7	27.78	Langmuir	[159]
Carbón activado/Fe	(V)	1 mg/ml	3	11.05	Freundlich	[160]
Carbón activado/Fe/Mn				19.35	Langmuir	
Fe ₂ O ₃ /SBA-15	(V)	ND	6	ND	Langmuir y Freundlich	[161]
Hematita	(V)	1 mg/ml	3	7.68	-	[162]
CeO ₂ /Fe ₂ O ₃	(III)	2.5 mg/ml	5	1.20	Freundlich	[163]
PGA/P-Fe ₂ O ₃	(III)	0.5 g/L	6.8	48.02	Freundlich	[164]
α -Fe ₂ O ₃	(III)	0.5 g/L	9	109.88	Langmuir	[166]
Fe ₂ O ₃ CRM	(III)	0.5 g/L	7	21.85	Langmuir	[165]
Hematita porosa	(III)	1 mg/ml	6	14.46	Langmuir	[167]
Fe ₃ O ₄ NPs	(III)			46.06		
	(V)	60 mg/L	7	16.56	Langmuir	[181]
M-GO	(III)			85.00		
	(V)			38.00		
		0.1 mg/ml	7		Freundlich	[182]
M-rGO	(III)			57.00		
	(V)			12.00		

Adsorbente	Ion As	Dosis de adsorbente	pH	Q _{máx} (mg/g)	Isoterma evaluado	Referencia
MION-Tea	(III)	1 mg/L	7	188.69	Langmuir	[183]
	(V)			153.80		
Fe/PEG/MWCNT	(V)		6	49.39		[184]
Fe-Mn/PEG/MWCNT				59.78		
α -FeOOH	(V)	0.8 mg/ml	ND	25.71	Langmuir	[185]
α -FeOOH@GCA				56.43		
GO/AlOOH-FeOOH	(V)	2.5 μ g/ml	5	24.60	Freundlich	[186]
nZVI/Mn óxido	(III)	0.3 mg/ml	4.8	29.40	Langmuir	[187]
	(V)			35.70		
nZVI/BC	(V)	2 mg/ml	4.1	124.00	Freundlich	[188]

Dirección General de Bibliotecas UAQ

De acuerdo con los resultados de los trabajos referenciados anteriormente, existen factores que juegan un papel clave en el desempeño de los materiales adsorbentes estudiados para la remoción de arsénico en agua. Una característica que destacó en muchas de las publicaciones se refería a la cantidad de sitios activos disponible para reaccionar con las especies de arsénico presentes en la muestra a analizar. En ese sentido, se plantearon diversos sustratos para colocar en su superficie nanopartículas dispersas del adsorbente o se emplearon técnicas que incrementaron la porosidad de los adsorbentes, no obstante, la mayoría de las áreas superficiales específicas no superan los $80 \text{ m}^2/\text{g}$ [158], [159], [162], [166], [167], aunque se encontraron casos excepcionales que registraron $198 \text{ m}^2/\text{g}$ [189] y $973 \text{ m}^2/\text{g}$ [160].

2.5. Contribuciones de la nanotecnología para nuevos materiales

El desarrollo de nuevas tecnologías basadas en materiales con tamaños menores al micrómetro ha develado una gran variedad de reacciones y procesos con comportamientos distintos a los que se conocían en el mundo macroscópico. La nanotecnología puede entenderse como el conjunto de conocimientos que comprende a la materia en la nano-escala, generando materiales y dispositivos novedosos con propiedades únicas. A partir de la definición de la nanotecnología, se han generado otros conceptos como un nano-objeto, que se refiere a aquél que cuenta con una o más dimensiones externas en la nano-escala, o un nanomaterial, que es aquél que tiene una o más características geométricas en la nano-escala, por mencionar algunos. La nano-escala se ha estipulado, por consenso, como un rango comprendido entre 1 y 100 nanómetros, aunque actualmente existe un fuerte debate al respecto [190]. De acuerdo con la cantidad de dimensiones de un material en la nano-escala, se pueden clasificar a los nanomateriales en cuatro categorías: cero-dimensionales 0D, uno-dimensionales 1D, dos-dimensionales 2D y tres-dimensionales 3D. Los nanomateriales 0D son aquellos materiales en los que sus tres dimensiones se encuentran dentro del rango nano y se entiende que ninguna de sus dimensiones (cero-dimensiones) se hallan fuera de la escala nanométrica, típicamente una nanopartícula es un material de esta categoría. Los nanomateriales 1D se refieren a aquellos que cuentan con una dimensión fuera de la nano-escala, por lo que los materiales con forma de aguja como nanotubos o nanohilos

corresponden a esta clasificación. Los nanomateriales 2D son entonces materiales en los que dos de sus dimensiones están fuera del rango nanométrico y tienen forma de platos, como las nano-capas y los nano-recubrimientos. Finalmente, los nanomateriales 3D son materiales que no tienen ninguna dimensión dentro de la nano-escala, pero están constituidos por estructuras o características nanométricas, ejemplos de ello son materiales que contienen nanopartículas dispersas, conjuntos de nanohilos o nanotubos o múltiples nano-capas [191].

2.5.1. Área superficial

El área superficial es una medida de la superficie expuesta de un objeto sólido. Cuando un sólido reduce la longitud de sus aristas y/o radios, su volumen disminuye a la vez que el área superficial, aunque en menor orden, lo cual genera un incremento en la relación área superficial/volumen. En nanotecnología, la relación de área superficial a volumen es sumamente importante, ya que se refiere a la cantidad de superficie que existe en un material por unidad de volumen y esto representa una propiedad sumamente importante cuando la finalidad es incorporar una alta cantidad de datos o materiales en espacios pequeños [192].

2.5.2. Métodos de síntesis

La obtención de nanopartículas puede conseguirse por dos métodos generales: los métodos conocidos como “de arriba a abajo” que se refieren a comenzar por materiales de mayor tamaño y convertirlos a la nano-escala por rutas como la molienda, o los métodos llamados “de abajo hacia arriba” en donde a partir de materia muy pequeña se adquieren nanopartículas bajo un crecimiento con condiciones controladas.

Los procesos “de arriba a abajo” más destacados son la evaporación térmica, el depósito químico en fase vapor, la preparación de clusters gaseosos y la molienda, que consisten en procesos que requieren incorporar al sistema una gran cantidad de energía [193] que es eficiente hasta un determinado momento, ya que las nanopartículas tienden a aglomerarse reduciendo su distintiva ampliación del área superficial. Para resolver dicho inconveniente, se adicionan agentes al proceso promoviendo la estabilización de las nanopartículas, aunque

esto implica una contaminación del material obtenido [194]. Además, una fuerte desventaja consiste en la imperfección de la estructura adquirida que tendrá repercusiones en sus propiedades físicas y químicas [195].

Procesos físicos y químicos en fase líquida, sólida y gaseosa son los que se emplean para la fabricación de nanopartículas desde un enfoque “de abajo hacia arriba”. De manera general, se puede relatar el mecanismo como la condensación de moléculas/átomos/iones, su consecuente agregación para formar nanopartículas y posteriormente la modificación en su superficie para prevenir la aglomeración [194]. Los procesos más populares son los coloidales, la reducción de partículas metálicas mediante reductores fuertes como radicales y electrones, irradiación con microondas, procesos hidrotermales y el método sol-gel, siendo este último uno de los más empleados debido a la alta pureza y homogeneidad que se consiguen con bajas temperaturas [193].

2.5.3. Materiales mesoporosos

Existen sólidos que forman parte de una categoría especial en los materiales por el incremento de área superficial que adiciona su naturaleza porosa. Estos materiales se conocen, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [196], [197], como microporosos si el diámetro de sus poros es menor a 2 nanómetros; mesoporosos, si el diámetro tiene un valor entre 2 y 50 nanómetros; o macroporosos, cuando el diámetro de poro excede los 50 nanómetros. La mayor cantidad de ventajas se hallan en los materiales mesoporosos debido al rango del diámetro de poro que les confiere altas áreas superficiales y grandes volúmenes de poro, y pueden ser clasificados en materiales con poros ordenados o desordenados. Los materiales mesoporosos ordenados están compuestos comúnmente de sílice y aluminosilicatos, aunque también se han preparado a partir de otros óxidos metálicos [195]. En el año 1992 un grupo de científicos de la compañía Mobil publicó el descubrimiento de una familia de materiales mesoporosos ordenados a base de sílice que nombraron M41S y cuyo principal miembro es el MCM-41 [198]. Este material tiene las características de un arreglo hexagonal de poros uniformes, área superficial que rebasa los 700 m² y un volumen de poro de 0.7 cm³/g [199], que lo convierten en un material útil para procesos de catálisis y

adsorción. Posteriormente, Zhao et al. [200] publicaron un nuevo procedimiento de síntesis para la elaboración de un material de sílice mesoporosa empleando un agente director de la estructura de bajo costo, biodegradable, al que nombraron SBA-15 (Santa Bárbara Amorfa 15). La sílice SBA-15 comparte propiedades morfológicas con el MCM-41, con la importante diferencia en el grosor de las paredes de los poros, lo cual la convierte en un material con poros más estables. A partir de dichos trabajos, se han desarrollado otros materiales mesoporosos con estructuras cúbicas y laminares como los MCM-48, MCM-50 y SBA-16, como se muestran en la **Figura 2–3**, de gran importancia para su aplicación en la inmovilización de moléculas, catalizadores y matrices de soporte para nanopartículas [201].

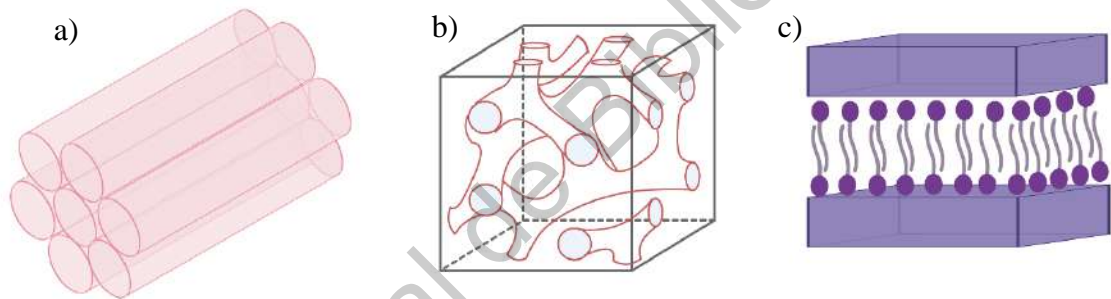


Figura 2–3. Estructura de poros de materiales mesoporosos: a) Estructura hexagonal, b) Estructura cúbica, y c) Estructura laminar

2.5.4. Aplicaciones

Las propiedades modificadas o mejoradas de los nanomateriales han sido aprovechadas en una gran variedad de sectores como el energético mediante la fabricación de baterías, dispositivos para almacenamiento de hidrógeno, catalizadores y celdas solares, en el sector de la medicina con la preparación de agentes antibacteriales, sensores para la detección de enfermedades y medicamentos de liberación controlada, y en el área ambiental a través de materiales biodegradables, limpieza de sitios contaminados y tratamientos especiales para emisiones industriales. Además, debido a sus propiedades ópticas se han elaborado recubrimientos anti-reflejantes y sensores para diagnosticar cáncer; sus propiedades

magnéticas han permitido el desarrollo de dispositivos con grandes capacidades de almacenamiento; sus propiedades térmicas han sido aprovechadas para mejorar la transferencia de calor en colectores solares; sus cualidades mecánicas han desencadenado el desarrollo de materiales anti-corrosión, materiales con estructuras más resistentes y ligeras; y sus características electrónicas han tenido una aplicación importante en la fabricación de componentes de teléfonos móviles y en materiales superconductores [202].

En el área ambiental, se han desarrollado diversos materiales con la finalidad de eliminar contaminantes en agua, suelo y aire. El tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, colorantes y medicamentos se ha visto favorecido con el impulso de los nanomateriales a través de procesos como la adsorción y la fotodegradación. En la adsorción se han empleado nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro, zeolitas, materiales a base de sílice, de arcillas, carbón activado, nanotubos de carbono y grafenos, mientras que la degradación de contaminantes ha recurrido al uso de fotocatalizadores de nanotubos de carbono y de óxidos de grafeno [203], [204].

Recientemente, se han buscado materiales novedosos que puedan potenciar la eficiencia de adsorción en los procesos mencionados anteriormente. El área superficial específica y la relación superficie/volumen de los nanomateriales los ha convertido en candidatos atractivos para la adsorción de metales pesados como el mercurio, plomo, cadmio, zinc, cromo y arsénico. Los nanotubos de carbono se caracterizan por tener sitios de adsorción más accesibles por unidad de masa y una menor distancia de difusión intrapartícula, además de que pueden ser modificados en superficie con potenciadores que incrementen su capacidad de adsorción. Las zeolitas han sido utilizadas para remover iones de metales pesados debido a sus propiedades catalíticas, de adsorción y de intercambio iónico. No obstante, los materiales de sílice mesoporosos como la SBA-15 representan una buena opción para procesos de eliminación de iones de metales pesados si se utilizan como soportes de materiales adsorbentes, debido a las adecuadas propiedades texturales que presentan, sus altas áreas superficiales e ideales diámetros y volúmenes de poro, lo cual ha permitido incrementar la eficiencia en la adsorción de arsénico [205].

Además, la exitosa capacidad de adsorción por parte de los nanomateriales en aguas contaminadas se debe principalmente a la no-saturación de la superficie, de manera que otros átomos en la solución acuosa pueden unirse fácilmente a la superficie no-saturada del nanomaterial para formar una combinación estable [137]. Los nanoadsorbentes basados en óxidos metálicos representan una opción viable por su bajo costo, alta efectividad y estabilidad mecánica, los más populares son los óxidos de hierro, manganeso, titanio, aluminio, cerio, zinc, cobre y zirconio [80], [206]. El óxido de hierro (III) representa un compuesto común, no peligroso y con gran afinidad al arsénico, que puede remover sus iones sin necesidad de un tratamiento complementario. Por tal motivo, una dispersión adecuada de nanopartículas de Fe_2O_3 sobre una matriz altamente porosa y de gran área superficial incorpora características valiosas para estudiar su eficiencia como adsorbente.

Dirección General de Bibliotecas UFG

3. Hipótesis

Las propiedades texturales de la matriz de sílice mesoporosa del tipo SBA-15 con tamaño de partícula menor a la micra, alta área superficial, diámetro de poro en el rango mesoporoso y gran volumen poro, permitirán una alta dispersión y estabilización de las nanopartículas de óxido férrico Fe_2O_3 en la superficie interna de sus poros, provocando una mayor capacidad de adsorción del As en las nanopartículas de óxido férrico, en comparación con los sistemas que utilizan hierro granulado.

4. Objetivos

4.1. General

Desarrollar un material adsorbente con alta eficiencia en la adsorción de arsénico con base en nanopartículas de óxido férrico altamente dispersas en la superficie interna de los poros de la SBA-15.

4.2. Específicos

- Estudiar los efectos de las variaciones en la relación surfactante/precursor de sílice en la síntesis del material mesoporoso del tipo SBA-15 con tamaño de partícula corta y lograr una alta dispersión superficial de nanopartículas de óxido férrico mediante la funcionalización del material de soporte.
- Determinar las propiedades texturales, térmicas y estructurales del material mesoporoso SBA-15 corta y compararlas con las propiedades del material SBA-15 corta funcionalizada superficialmente con nanopartículas de óxido férrico.
- Evaluar la capacidad de adsorción del material adsorbente en muestras sintéticas de agua con arsénico.
- Establecer el tipo de interacción entre las nanopartículas de óxido férrico (centros activos) del material mesoporoso $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ y los iones de As durante el proceso de adsorción.
- Proponer un modelo de adsorción de los iones de As en las nanopartículas de óxido férrico.

5. Metodología

5.1. Síntesis de la matriz mesoporosa ordenada del tipo SBA-15

El material de sílice mesoporoso SBA-15 se preparó mediante el método de sol gel de acuerdo con el procedimiento planteado por Flodström y Alfredsson [207] e ilustrado en la **Figura 5-1**, en el cual se utiliza como precursor de la sílice el Tetraetilortosilicato TEOS y como agente director de la estructura el surfactante Pluronic P123. Adicionalmente, se realizaron modificaciones al procedimiento mencionado para evaluar el efecto de la relación TEOS:P123 en las propiedades texturales y morfológicas del producto.

Para la síntesis típica, 4.8 g del copolímero P123 (PEG-PPG-PEG, av. M_n ~5,800, Sigma Aldrich) se disolvieron en una mezcla de 112.5 ml de agua desionizada y 75 ml de ácido clorhídrico HCl 4M, manteniendo una agitación constante a 35°C. Una vez disuelto el surfactante, se adicionaron 11 ml de TEOS (TEOS, Sigma Aldrich, 98%) gota a gota para dar inicio al proceso de sol-gel, para lo cual se conservó la misma temperatura y agitación por 24 horas. En el caso de las modificaciones, las variaciones en la cantidad de TEOS se hicieron de forma que se adicionaron 13, 8 y 5 mililitros, respectivamente.

Posteriormente, cada gel formado se transfirió a un recipiente tapado de polipropileno para dar lugar al proceso de madurado colocándolo en una mufla a 80°C por 24 horas adicionales. Enseguida, las muestras se enfriaron de manera natural y se filtraron para recuperar la parte sólida, la cual fue secada a temperatura ambiente y luego a 110°C durante 18 horas dentro de una mufla con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Finalmente, los materiales obtenidos se calcinaron a 550°C por 4 horas aumentando la temperatura 1°C por minuto. De esta manera se logró eliminar la base orgánica dando como producto sólo la estructura mesoporosa de sílice.

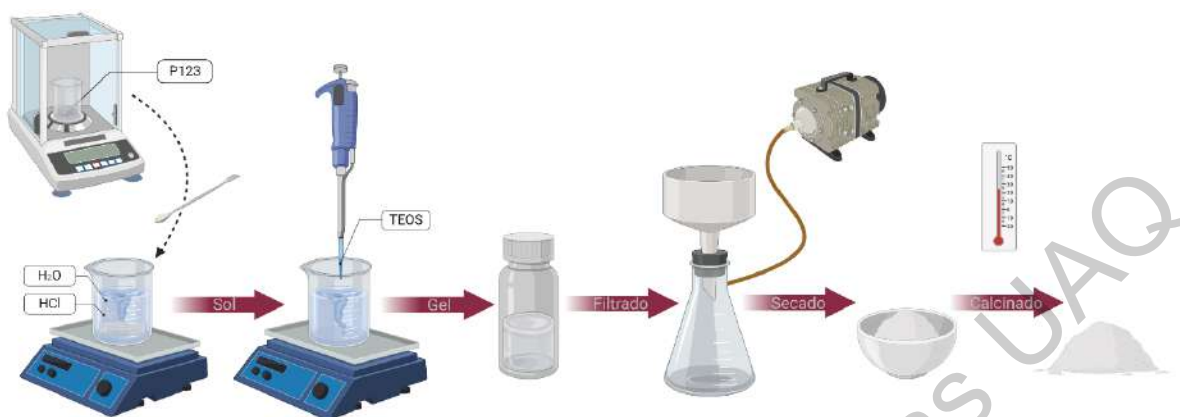


Figura 5–1. Procedimiento de síntesis del material de sílice mesoporoso SBA-15 (Elaboración propia).

5.2. Modificación de la superficie de SBA-15 con nanopartículas de Fe₂O₃

La superficie de los sustratos de SBA-15 fue enriquecida con incorporación de óxido férrico Fe₂O₃ a través del método de impregnación por llenado de poro (mojado incipiente), como se ilustra en la **Figura 5–2**. La fuente de óxido férrico fue el cloruro de hierro (III) hexahidratado (FeCl₃·6H₂O Meyer, 97%). Primeramente, se prepararon cuatro soluciones con concentraciones de Fe₂O₃ de 2, 3, 4 y 5% en peso. Después, se siguió el procedimiento de mojado incipiente [208] para obtener polvos húmedos. De esta manera, los sólidos impregnados se secaron en mufla por 18 horas a una temperatura de 110°C, para luego ser calcinados elevando la temperatura a 500°C durante 4 horas.

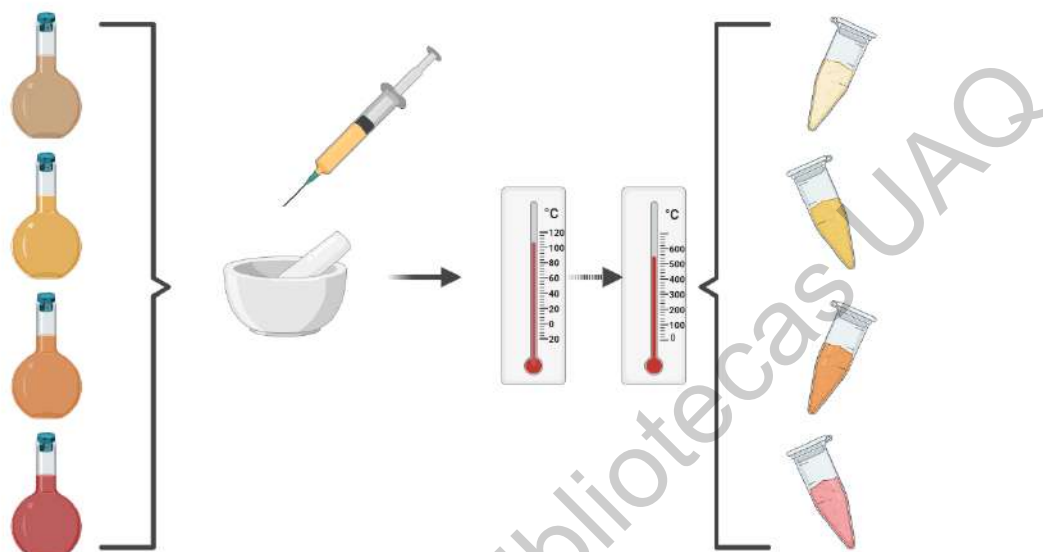


Figura 5–2. Método de mojado incipiente para la incorporación de nanopartículas de Fe_2O_3
(Elaboración propia).

5.3. Caracterización de los adsorbentes

5.3.1. Caracterización de la matriz de tipo SBA-15

Las propiedades texturales del material de soporte SBA-15 y sus variaciones se determinaron por la técnica de adsorción de gas, a partir de isothermas de adsorción de N_2 a 77 K empleando un instrumento Autosorb-IQ2 (Quantachrome Instruments). Las isothermas de adsorción de fluidos puros como el nitrógeno sobre superficies porosas adquieren formas de acuerdo con la reciprocidad entre la fuerza de la pared-fluido y los efectos del espacio confinado de los poros. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), ha clasificado seis tipos de isothermas, que hacen referencia a diferentes mecanismos de adsorción y diversos sistemas de porosidad. Además, la IUPAC ha determinado que el diámetro de los poros los clasificará como microporos (diámetro menor a 2 nm), mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetros mayores a los 50 nm) [196].

El área superficial específica fue calculada con el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [209], en donde se establece que la monocapa de gas adsorbido en los poros se consigue a presiones relativas bajas y se considera en la ecuación el valor del área de la sección transversal de la molécula de adsorbato. La distribución del tamaño de poro se determinó empleando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [210], en el que se usa la ecuación de Kelvin modificada para relacionar la cantidad de fluido eliminado del interior de los poros del sólido con el tamaño de los poros durante la etapa de desorción. Por otro lado, para estudiar la morfología de los materiales preparados se obtuvieron microscopías electrónicas de barrido-transmisión (STEM) utilizando un microscopio Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS. El principio de la STEM consiste en la formación de una sonda por un haz de electrones enfocados para escanear por secciones a través de una muestra. Cuando esto ocurre, la mayoría de los electrones se transmiten y los electrones dispersados son detectados. La imagen se forma por la intensidad de los electrones detectados en función de la posición de la sonda, de modo que se aprecia una resolución espacial mejorada en comparación con la microscopía electrónica de barrido convencional [211].

5.3.2. Caracterización de los adsorbentes con Fe₂O₃

La difracción de rayos X a bajos ángulos (SAXS por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada comúnmente para conocer la estructura de materiales en una escala nanométrica. De esta manera, con los rayos X que inciden en una muestra, cada electrón genera una onda de dispersión a un ángulo entre 0.5 y 5 grados, que es medida en relación con la intensidad de los rayos X dispersados. Esta técnica es relevante en los materiales nanoestructurados y mesoporosos porque, de acuerdo con la ley de Bragg, una disminución en el ángulo de dispersión proporcionará mayor información de características estructurales [212]. Por lo tanto, con la finalidad de confirmar el arreglo de poros de los materiales de SBA-15 modificados en superficie, los adsorbentes se analizaron por Difracción de Rayos-X a bajo ángulo con un difractor Ultima IV Rigaku.

La espectroscopía vibracional infrarroja y Raman fue utilizada para comprobar la presencia de óxido férrico soportado en la sílice mesoporosa SBA-15 corta. Estas técnicas estudian las

transiciones de los estados vibracionales de moléculas en la región infrarrojo inducidas por fotones. En el caso de la espectroscopía infrarroja el fotón que se absorbe provoca una transición entre dos niveles vibracionales adyacentes, mientras que en la espectroscopía Raman el fotón absorbido emite otro fotón óptico, provocando así la transición vibracional [213]. La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se estudió con un instrumento Bruker Vector 33. La respuesta vibrónica de los enlaces moleculares de la muestra de adsorbente se obtuvo con un espectrómetro micro-Raman modelo Labram-Dior.

La técnica de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) es utilizada para estudiar la composición química de una muestra y proporcionar información cualitativa-cuantitativa. El método consiste en irradiar una muestra con un haz de rayos X primario para provocar la emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) con energías discretas que son distintivos de cada elemento, de manera que se detecta la intensidad de la radiación de átomos energizados emitida y se relaciona con la longitud de onda [214]. En este sentido, la cantidad de óxido férrico que se incorporó exitosamente en la superficie del material de soporte fue estudiada con un análisis semi-cuantitativo de FRX en un espectrómetro S2 PUMA Bruker.

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) permite identificar los componentes presentes en una muestra particular y las fases cristalinas del sólido en cuestión. El método consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un sólido y medir la parte que ha sido difractada como consecuencia de la interacción con los planos cristalinos propios de la muestra. Cada compuesto tiene un patrón de difracción específico y es generado por la relación entre la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica del ángulo de incidencia del haz difractado, como indica la ley de Bragg, por lo que la respuesta obtenida por este método permite identificar el difractograma de los sólidos cristalinos [215]. Entonces, para identificar la fase cristalina del óxido de hierro presente en los adsorbentes preparados para la remoción de arsénico, se empleó DRX con un difractómetro D8 Advance Bruker.

La determinación del potencial zeta es un método empleado para describir el tipo de carga que existe en una interface sólido-líquido. Este análisis se basa en la carga de superficie que adquiere la superficie de un sólido cuando entra en contacto con una solución acuosa. La

superficie cargada del sólido genera una distribución de carga interfacial que consecuentemente dará lugar a un potencial formado en la superficie. La adsorción de iones y las reacciones ácido-base de grupos funcionales son los dos mecanismos responsables que generar la carga de superficie interfacial [216]. La carga de la superficie de los materiales preparados es considerada un factor interesante para el modelo de adsorción, ya que esta información permitirá entender el rol de las cargas de los adsorbentes y los iones a remover, por lo que se midió el potencial Z utilizando un instrumento Zetasizer Nano-ZS de Malvern Instruments.

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) es un método ampliamente utilizado para la determinación de la composición elemental de muestras sólidas que además permite conocer el ambiente químico y estado de oxidación de los elementos. El principio de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico donde se establece que un fotón incidente en la superficie de la muestra a analizar con una energía suficiente inducirá su ionización y expulsará fotoelectrones. De acuerdo con la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico, los fotoelectrones emitidos tendrán una energía cinética que corresponderá a la energía de enlace de electrones del electrón expulsado y la energía de los fotones característica del elemento presente en la muestra [217]. En este sentido se realizó un estudio por XPS con un instrumento JPS 9200 Jeol, con la finalidad identificar la composición elemental y las especies químicas presentes en el material adsorbente.

5.4. Diseño de experimentos para la remoción de arsénico

La propuesta de un modelo de adsorción que explique adecuadamente la interacción que tiene lugar entre las nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas en la matriz mesoporosa SBA-15 reducida en longitud, dependería fuertemente de las condiciones en que se realizaron los experimentos de adsorción. Por tal motivo, se requiere conocer el efecto de cada una de las condiciones específicas para la propuesta del modelo final.

Los factores que se consideraron para la adsorción de arsénico fueron el pH de la solución (A), la concentración inicial del arsénico a adsorber (B) y la carga de nanopartículas de Fe_2O_3

en el material de soporte SBA-15 (C), en proporciones extremas altas representadas por el símbolo “+” y bajas simbolizadas con “-”. Dichos factores se contemplaron para la planeación de experimentos con un modelo 2^k y así se estudiaron las combinaciones de los factores para cada réplica del experimento, que daría un total de 8 tratamientos ($n=2$, $k=3$, $2^3=8$). La matriz de experimentos para el diseño factorial se puede apreciar en la **Tabla 5–1**.

Tabla 5–1. Matriz de diseño de experimentos con interacción de factores para la adsorción de arsénico.

pH solución	As inicial [ppm]	Fe ₂ O ₃ [%P]	Interacciones				Respuesta y
			A	B	C	AB	
-	-	-	+	+	+	-	y ₁₁₁ =0
+	-	-	-	-	+	+	y ₂₁₁ =a
-	+	-	-	+	-	+	y ₁₂₁ =b
+	+	-	+	-	-	-	y ₂₂₁ =ab
-	-	+	+	-	-	+	y ₁₁₂ =c
+	-	+	-	+	-	-	y ₂₁₂ =ac
-	+	+	-	-	+	-	y ₁₂₂ =bc
+	+	+	+	+	+	+	y ₂₂₂ =abc

Por lo tanto, los niveles contemplados para cada uno de los factores antes mencionados fueron: valores de 2 y 7 para el pH; concentración inicial de arsénico de 5 y 10 ppm; y concentraciones de óxido férrico de 2 y 5%P. Los experimentos se realizaron utilizando 0.275 g de adsorbente en un volumen total de 55 ml de solución de arsénico bajo agitación constante por un tiempo fijo de 60 minutos. Posteriormente, se recuperó el adsorbente y el líquido fue analizado por absorción atómica para determinar la cantidad de arsénico resultante. Este último dato se consideró para calcular la capacidad de adsorción de los materiales.

5.4.1. Efectos de las variables e interacciones

De acuerdo con el diseño factorial 2^k , se procedió a evaluar las interacciones de los factores en los resultados obtenidos para estimar los posibles efectos significativos en el proceso. Para ello, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con los contrastes y efectos de cada factor

ejemplificados por las Ecuaciones (5-1), (5-2) y (5-3) para el pH, la concentración inicial de arsénico y la concentración de Fe₂O₃, respectivamente, además de los efectos de las interacciones.

$$A = \frac{1}{4n} (a+ab+ac+abc-o-b-c-bc) \quad (5-1)$$

$$B = \frac{1}{4n} (b+ab+bc+abc-o-a-c-ac) \quad (5-2)$$

$$C = \frac{1}{4n} (c+ac+bc+abc-o-a-b-ab) \quad (5-3)$$

El análisis de los resultados se realizó con el software OriginLab® 2020b de modo que se detectaron los efectos dominantes de los factores para así estimar las mejores condiciones para llevar a cabo los experimentos de adsorción de arsénico en agua. Considerando los resultados arrojados por el análisis de varianza, se formuló el polinomio de la Ecuación (5-4), que refiere al modelo matemático que explica las interacciones que se dieron entre los efectos calculados.

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_{12} + \beta_{13} x_{13} + \beta_{23} x_{23} - \beta_{123} x_{123} \quad (5-4)$$

5.5. Experimentos de adsorción de arsénico

5.5.1. Evaluación de concentración de Fe₂O₃, concentración inicial de As y pH

La capacidad de adsorción de los adsorbentes x%Fe₂O₃/SBA-15 para arsénico se evaluó utilizando un sistema por lotes con agitación constante por 60 minutos, como se observa en la **Figura 5-3**. El presente trabajo se desarrolló para conocer la eficiencia de los materiales preparados en la remoción de soluciones acuosas de arsénico trivalente y arsénico pentavalente. Para los estudios se consideraron tres factores principales: la concentración inicial de arsénico en las soluciones, evaluando 5, 10 y 50 ppm; la cantidad de Fe₂O₃ en los

adsorbentes, iniciando desde 2 hasta 5% en peso; y el pH de las soluciones, el valor de pH de 2 como valor “natural” de las soluciones preparadas y un valor neutro de pH 7 que fue ajustado con HCl.

Las soluciones iniciales de arsénico fueron preparadas usando agua desionizada y un estándar de H_3AsO_4 (Merck, 1000 ppm) para el arsénico pentavalente, y el reactivo óxido de arsénico (III) (Sigma, 99%) preparado en solución 1000 ppm para el arsénico trivalente.

Para cada prueba se colocaron 0.275 g de adsorbente en la solución de arsénico bajo estudio en temperatura ambiente, luego del periodo de agitación la suspensión fue filtrada. Para determinar la concentración final de arsénico en las soluciones, se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés), de acuerdo con la norma ISO 17378-2.



Figura 5–3. Representación de los experimentos de adsorción de arsénico (Elaboración propia).

El cálculo de la capacidad de remoción del arsénico se determinó como un porcentaje (% Remoción As), de acuerdo con la Ecuación (5-5), donde C_0 se refiere a la concentración inicial de arsénico en la solución, y C corresponde a la concentración final.

$$\% \text{ Remoción As} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (5-5)$$

5.5.2. Cinética de adsorción

Con la finalidad de conocer la cinética de adsorción del arsénico trivalente, se estudió la adsorción de As(III) en una concentración inicial de 0.5 ppm a un valor de pH 2 y temperatura ambiente. Las muestras de la solución se extrajeron en intervalos de tiempo que van desde los 5 hasta los 210 minutos para posteriormente ser filtradas y analizadas por medio de absorción atómica.

Para la determinación de los datos cinéticos, se evaluarán los resultados por medio de modelos empíricos en los que la velocidad de adsorción considera la velocidad con la que se adsorbe el adsorbato en un sitio activo, despreciando el transporte externo de masa y la difusión intrapartícula que mediante modelos de difusión superficial complican los cálculos [218]. En este sentido, los modelos más estudiados para la adsorción de metales pesados son los modelos de Lagergren y de Ho. El modelo de Lagergren se halla representado en la Ecuación (5-6) donde q_t representa la concentración del contaminante a un tiempo t , q_e se refiere a la concentración del contaminante en el equilibrio y K representa la constante cinética de primer orden. El modelo de Ho, representado en la Ecuación (5-7), considera una cinética de segundo orden y se relaciona con los procesos de adsorción química [219].

$$q_t = q_e (1 - e^{-Kt}) \quad (5-6)$$

$$q_t = \frac{Kq_e^2 t}{1 + Kq_e t} \quad (5-7)$$

5.5.3. Isotermas de adsorción

El desempeño de los adsorbentes fue evaluado para conocer el modelo de adsorción que más se adapta a la interacción de los sistemas en estudio. La capacidad de adsorción del material con mejor desempeño se evaluó en un pH de 2, y en concentraciones iniciales de arsénico desde 0.025 a 0.5 mg/L, de manera que se evaluara la capacidad de adsorción en concentraciones cercanas al límite máximo permitido por las normas nacionales e internacionales. Las isotermas de adsorción se evaluaron de acuerdo con los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson para conocer el mejor ajuste que permita explicar el mecanismo de adsorción. El modelo de Langmuir relaciona el área superficial y volumen de poro con la capacidad de adsorción e indica que la adsorción se da cubriendo la monocapa, el modelo de Freundlich considera un término que relaciona la capacidad de adsorción con la fuerza de adsorción entre adsorbente y adsorbato, mientras que el modelo de Redlich-Peterson combina a los modelos anteriores y funciona para evaluar la influencia de la concentración inicial de adsorbato.

5.6. Modelo de adsorción para la especie química de arsénico sobre el material $x\%Fe_2O_3/SBA-15$

Los estados químicos y los enlaces en los materiales adsorbentes proporcionan información fundamental para conocer el ambiente que existe en la superficie. La información obtenida de los análisis XPS complementada con la técnica de espectroscopía infrarroja ayuda a explicar la interacción entre los iones de arsénico en solución y las nanopartículas de óxido férrico soportadas en la matriz mesoporosa del tipo SBA-15.

El arsénico trivalente, por ser la especie que representa el mayor desafío, fue elegido para las evaluaciones finales. El mecanismo o modelo formulado dependerá en gran medida de los datos generados en las caracterizaciones antes mencionadas y de las óptimas condiciones para las mayores eficiencias de remoción del arsénico.

6. Resultados y Discusión

6.1. Preparación y caracterización de los adsorbentes

6.1.1. Matriz SBA-15 de talla reducida

Como se ha mencionado, las características superficiales y morfológicas de la SBA-15 están estrechamente relacionadas con la proporción del precursor de sílice y surfactante empleada en la síntesis. En este sentido, se esperaba que al convertir al precursor de sílice el reactivo limitante en la síntesis reduciendo la cantidad en el proceso de formación del sol, el TEOS sería insuficiente para cubrir completamente la estructura guía proporcionada por el surfactante. De esta manera, se estudiaron cuatro diferentes relaciones (en un rango de 0.97 hasta 2.72) precursor-surfactante (TEOS:P123) para la síntesis de la matriz de SBA-15. Los materiales de sílice que se prepararon fueron: el material de referencia (preparado por el método convencional con una relación de 2.14) SBA-15; la muestra SBA-15c, cuya cantidad de precursor fue menor en relación con la SBA-15; la muestra SBA-15mc, con la menor cantidad de precursor en comparación con los materiales SBA-15 y SBA-15c; y el material SBA-15l, el cual contenía una cantidad de precursor de sílice mayor que el que indica la síntesis de la SBA-15 convencional. Las propiedades texturales de los materiales antes mencionados se analizaron mediante isotermas de fisisorción de nitrógeno a 77 K con el método de BET, la **Tabla 6-1** resume las diferencias en los materiales preparados, como consecuencia de las variaciones en la relación precursor/surfactante.

De acuerdo con los resultados de la **Figura 6-1**, todos los materiales estudiados muestran una isoterma de tipo IV [196]. En el gráfico también se puede apreciar que el mayor incremento en el volumen del precursor durante la síntesis (SBA-15l) resultó en una curva de histéresis de tipo H2, que indica un arreglo de poros desordenados. Por otro lado, la relación menor de precursor-surfactante (SBA-15mc), dio lugar a una curva de histéresis de tipo H4, lo cual sugiere la existencia micro-poros estrechos. De igual manera, cabe resaltar que tanto el material de referencia SBA-15 y el material SBA-15c mostraron curvas de histéresis H1 que indican canales de poros cilíndricos bien definidos [220], observándose la mayor área superficial en la relación TEOS:P123 de 1.55.

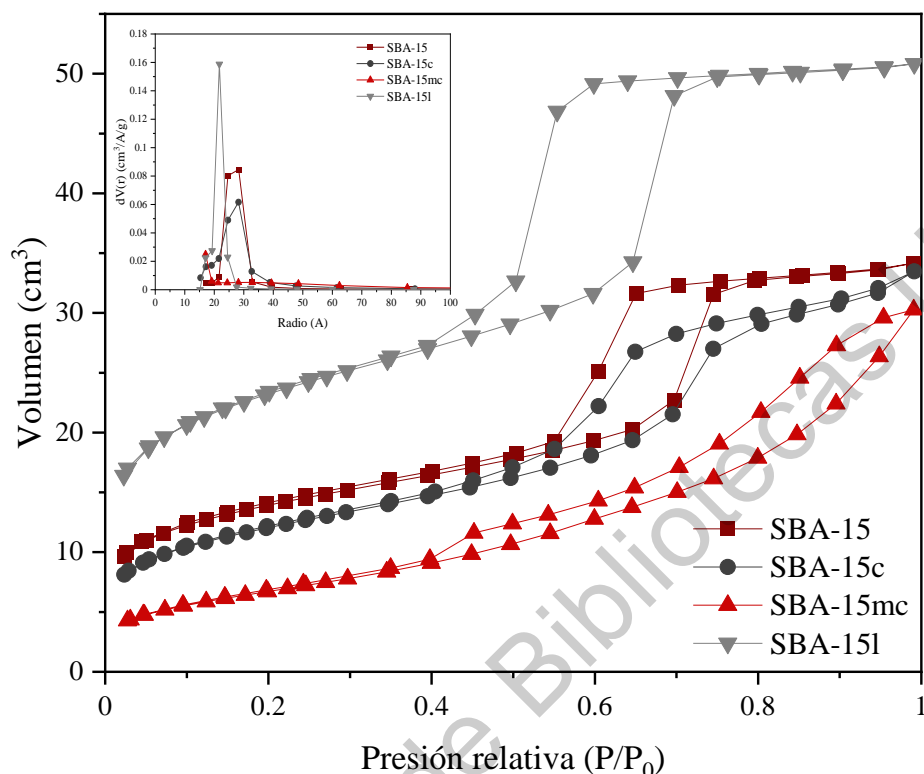


Figura 6–1. Isothermas de adsorción-desorción para las variaciones de síntesis de SBA-15. En recuadro: distribuciones de tamaño de poro.

Tabla 6–1. Efectos de las variaciones en la relación precursor de sílice/surfactante en la síntesis del material mesoporoso del tipo SBA-15.

Relación TEOS:P123	Histéresis/Poros	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
2.72 SBA-15l	H2 Poros desordenados	759	4.34
2.14 SBA-15	H1 Canales cilíndricos bien definidos	817	5.65
1.55 SBA-15c	H1 Canales cilíndricos bien definidos	1235	5.64
0.97 SBA-15mc	H4 Poros estrechos y microporos	199	3.41

La morfología del material de referencia SBA-15 y el material de soporte SBA-15c se analizó por medio de STEM. De las imágenes resultantes, los canales de poro se pueden apreciar fácilmente en las **Figura 6–2a** y **Figura 6–2b** para SBA-15 y SBA-15c, respectivamente; lo

cual confirma la información provista por las curvas de histéresis. El arreglo hexagonal de poros típico de la SBA-15 puede observarse también en las **Figura 6-2c** y **Figura 6-2d**, junto con el diámetro de poro que se encuentra dentro del rango de los mesoporos [221]. Las imágenes en las **Figura 6-2e** y **Figura 6-2f**, también revelan que la relación de precursor a surfactante tiene un efecto en la longitud de los poros.

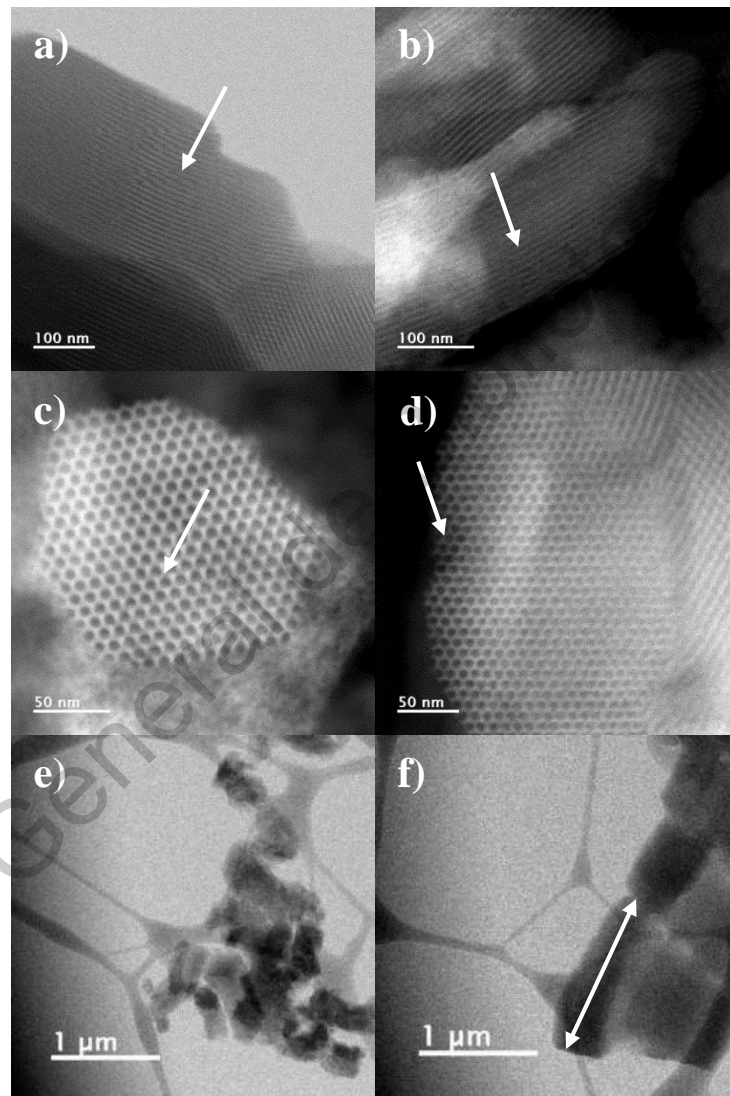


Figura 6-2. Microscopía electrónica de barrido-transmisión para los materiales SBA-15: a) y b) canales de poro para la referencia SBA-15 y SBA-15 modificada, respectivamente, c) y d) arreglo hexagonal de poros para la referencia SBA-15 y SBA-15 modificada, respectivamente, y e) y f) longitud de partícula para la referencia SBA-15 y SBA-15 modificada, respectivamente.

6.1.2. Caracterización de los adsorbentes Fe₂O₃/SBA-15c

El incremento en el área superficial y la conservación del tamaño de poro dentro del rango meso, distinguió al material SBA-15c para emplearse como matriz en la incorporación de nanopartículas de óxido férrico que, como es bien sabido, son particularmente efectivas como sitios de adsorción para arsénico. Con el método de impregnación por llenado de poro se adicionaron cargas de 2, 3, 4 y 5% en peso de óxido férrico. Posteriormente, se realizaron análisis de fisorción de N₂ a 77 K para evaluar las propiedades texturales de los materiales adsorbentes. Como se aprecia en la **Figura 6-3**, los adsorbentes mantienen un comportamiento similar a la SBA-15 convencional en lo que respecta a propiedades texturales. De acuerdo con la distribución de diámetro de poro en la **Figura 6-4**, la incorporación de óxido férrico provocó una disminución en el tamaño de los poros del material de soporte, lo cual indica que una parte de las partículas de óxido férrico se están colocando dentro de los poros. La **Tabla 6-2** resume las diferencias en el tamaño de poro y las reducciones en el área superficial para cada uno de los adsorbentes.

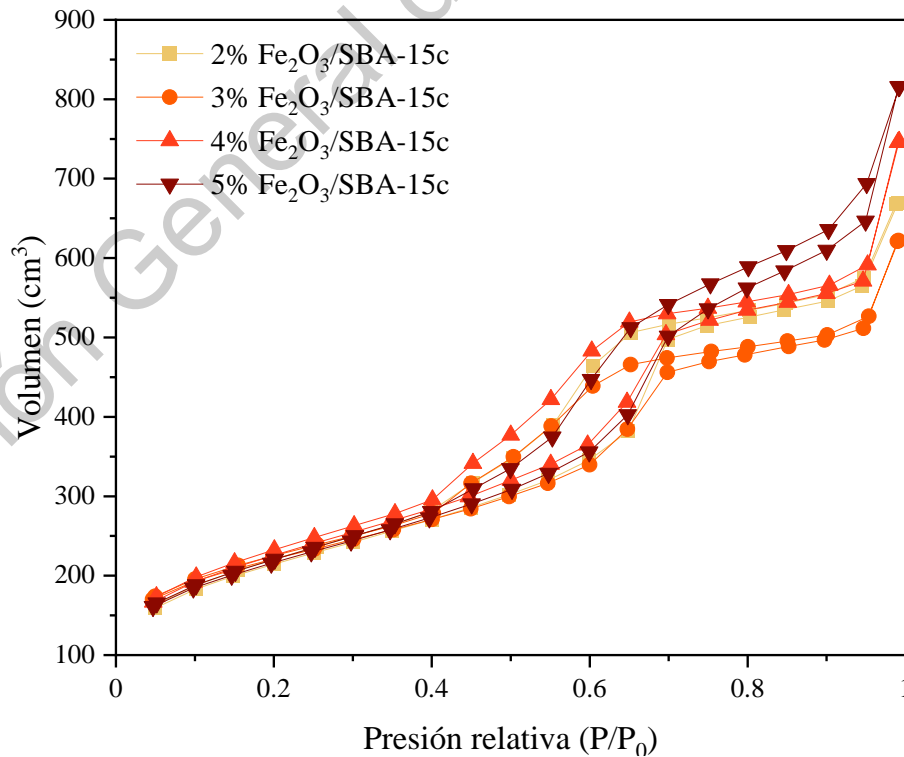


Figura 6-3. Isotermas de adsorción de los materiales adsorbentes.

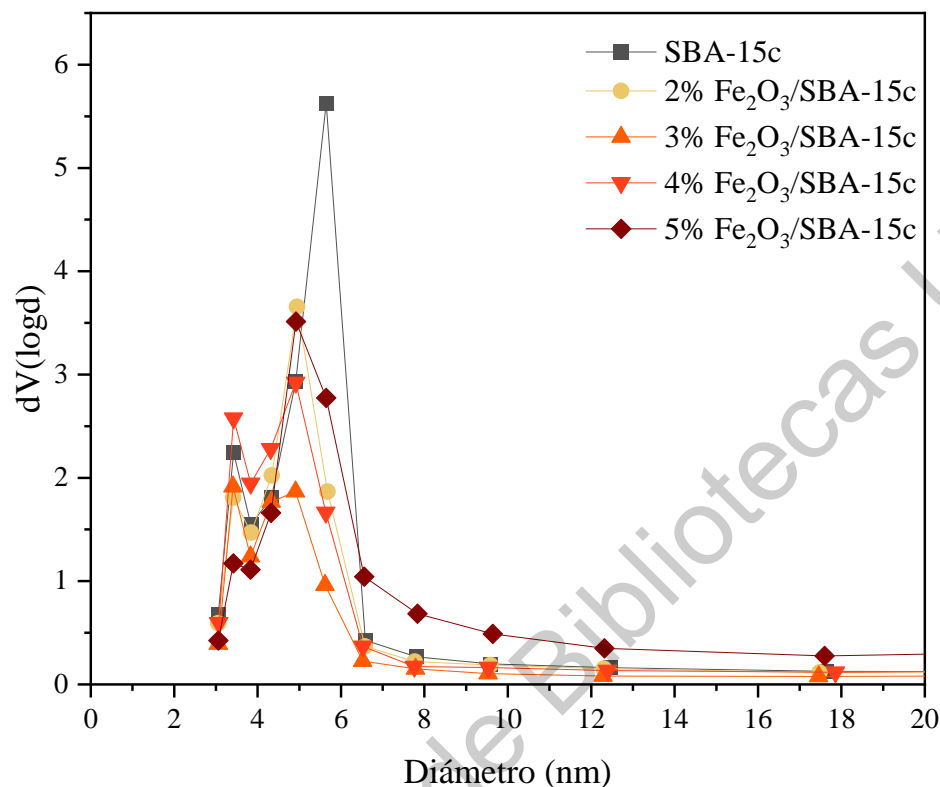


Figura 6–4. Distribución de tamaño de poro de los materiales adsorbentes

Tabla 6–2. Propiedades texturales de los materiales adsorbentes.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
SBA-15c	1235	1.129	5.64
2% Fe₂O₃/SBA-15c	755	0.923	4.95
3% Fe₂O₃/SBA-15c	1037	1.129	3.43
4% Fe₂O₃/SBA-15c	794	1.037	3.42
5% Fe₂O₃/SBA-15c	805	1.245	4.93

La densidad y arreglo cristalino de las nanopartículas de óxido metálico adsorbidas en la matriz de SBA-15. Los datos experimentales se muestran en la **Figura 6–5**, donde se identifica una simetría hexagonal (p6mm) de los índices (100), (110) y (200), lo cual concuerda con los patrones publicados en la literatura para DRX a bajos ángulos de la SBA-

15. Lo anterior demuestra que la morfología típica del material SBA-15 se ha conservado y que el material, a pesar de haber sido calcinado a 500°C, es térmicamente estable.

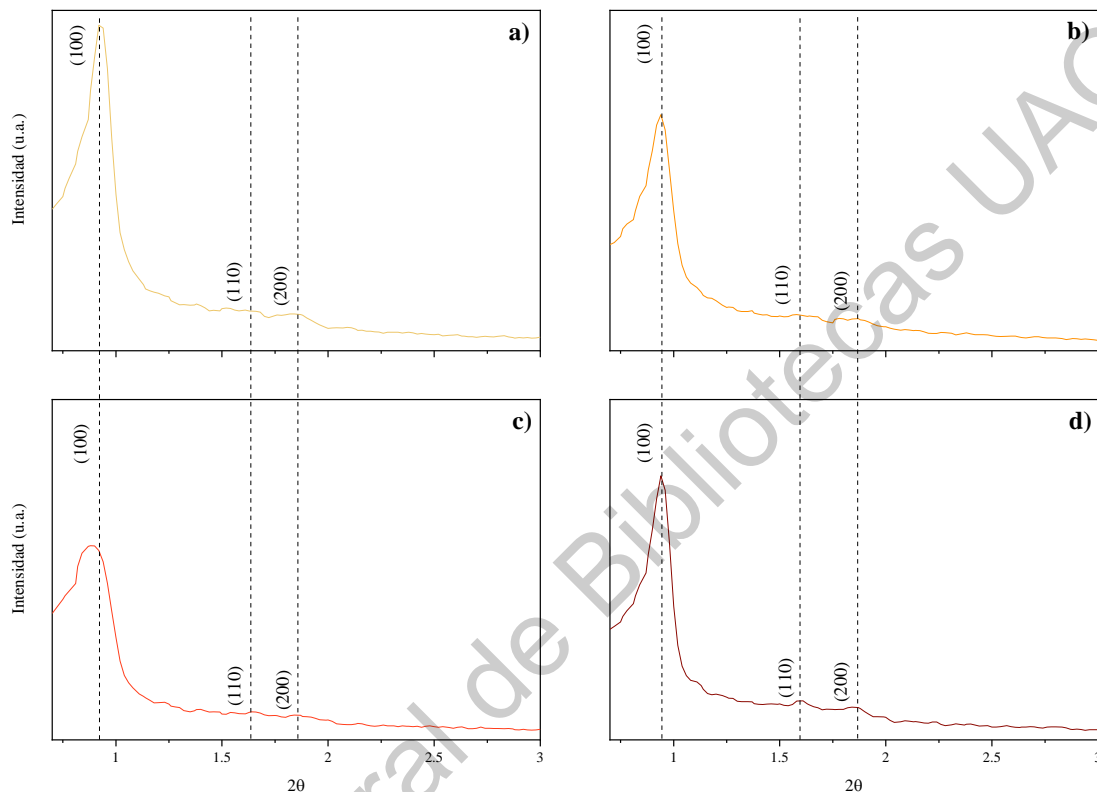


Figura 6-5. Patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de los materiales adsorbentes: a) 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$, b) 3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$, c) 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$, y d) 5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$. La línea punteada marca las reflexiones de Bragg correspondientes a la simetría hexagonal.

Los patrones de DRX de los sustratos de SBA-15c modificados con diferentes cantidades de Fe_2O_3 se muestran en la **Figura 6-6**. En todos los casos, las reflexiones de Bragg se observan en 2θ a 24.1° (012), 33.11° (104), 35.61° (110), 40.83° (113), 49.41° (024), 54.00° (116), 57.50° (122) y 62.38° (214), los cuales corresponden a la fase hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JSDP 00-005-0637). La **Figura 6-6** también muestra que, aunque la muestra de 2% de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$ parece ser muy pequeña para definir las reflexiones, las señales principales (012) y (104) se se pueden apreciar claramente en el difractograma.

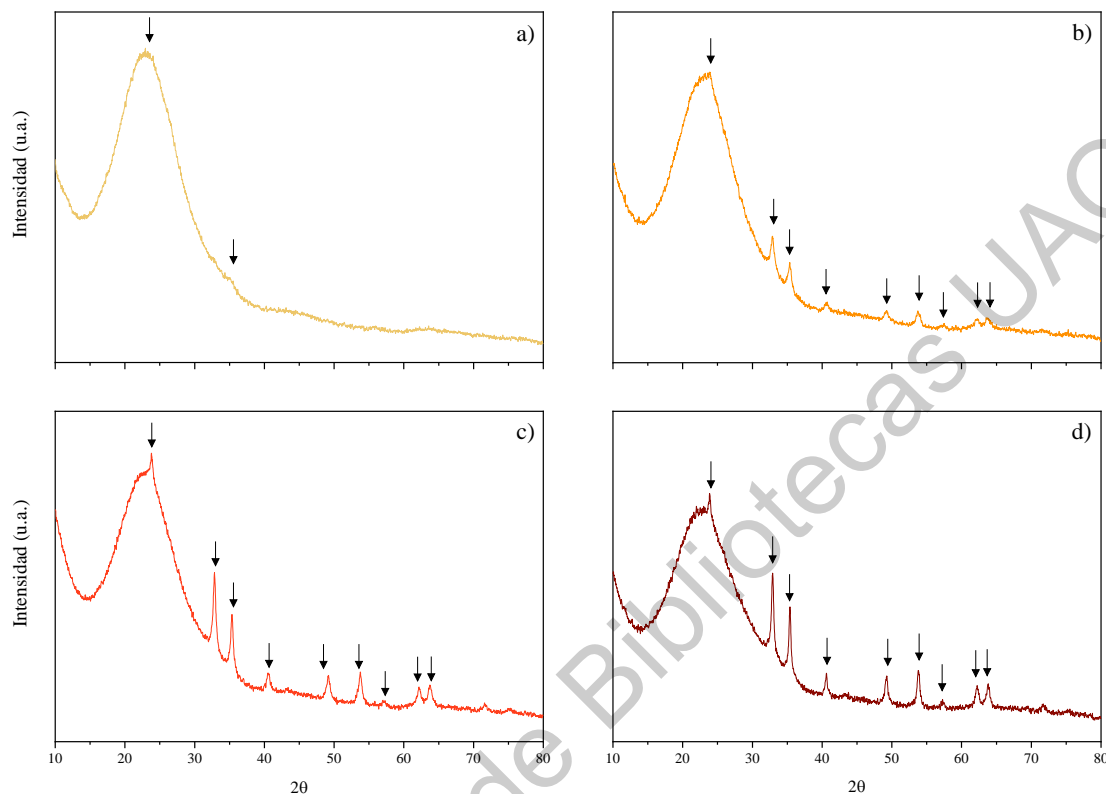


Figura 6–6. Patrones de difracción de rayos X para los adsorbentes con diferentes porcentajes en peso de Fe_2O_3 : a) 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$, b) 3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$, c) 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$, y d) 5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15c}$.

Las respuestas vibrónica de los enlaces moleculares de los adsorbentes fue analizada por medio de espectroscopía Raman. La **Figura 6–7** muestra las respuestas de los fonones características de la hematita en la que los picos en 227 y 494 cm^{-1} corresponden al modo A_{1g} , mientras que aquellos en 245 , 292 , 299 , 409 y 609 cm^{-1} están asociados al modo E_g . Lo anterior valida que el proceso de síntesis empleado con la temperatura de calcinación a 550°C sí produce selectivamente óxido de hierro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

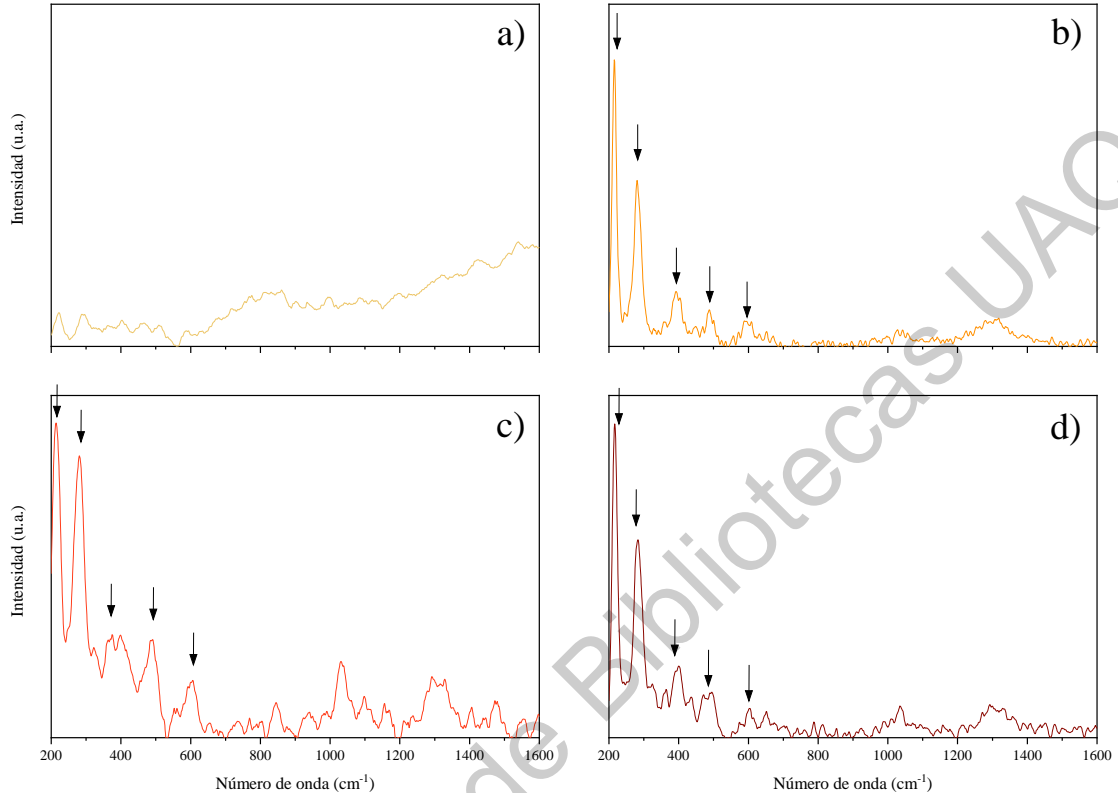


Figura 6-7. Espectros micro-Raman para los materiales adsorbentes correspondientes a la hematita para porcentajes en peso de 2% a 5% de Fe_2O_3 , de a) a d), respectivamente. Las flechas indican las respuestas de los fonones de la hematita.

La cantidad de óxido férrico que pudo adsorberse en la matriz de SBA-15c fue evaluada utilizando una aproximación semi-cuantitativa por medio de experimentos de fluorescencia de rayos X. De los resultados que se muestran en la **Tabla 6-3**, es posible concluir no sólo que la concentración estimada de Fe_2O_3 coincide con el porcentaje teórico incorporado en la matriz mesoporosa SBA-15c, sino que también se identificaron trazas del precursor del óxido férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en las señales relacionadas al Cl. La **Figura 6-8** muestra los espectros de fluorescencia de rayos X que manifiestan la presencia de los elementos hierro, silicio y cloro, además de las señales de plata provenientes del ánodo del instrumento.

Tabla 6–3. Porcentajes en peso de óxidos presentes en los materiales adsorbentes.

	Concentración (%P)		
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cl
2% Fe₂O₃	97.23	2.33	0.44
3% Fe₂O₃	96.46	3.14	0.40
4% Fe₂O₃	95.65	4.01	0.34
5% Fe₂O₃	93.19	6.49	0.33

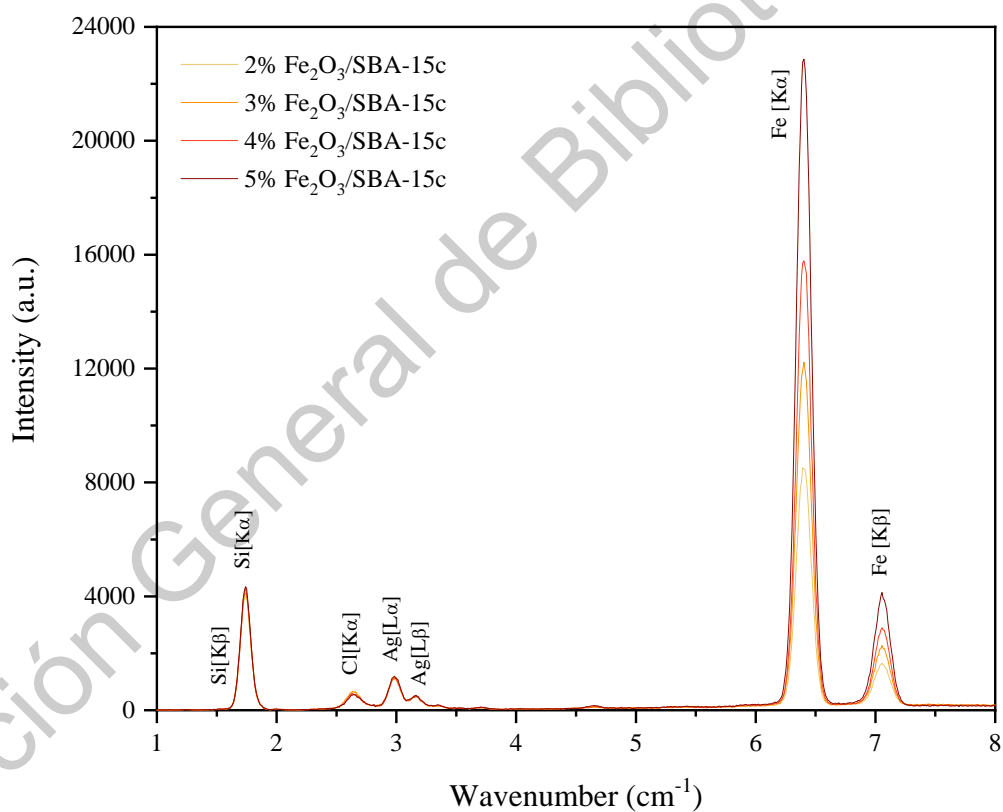


Figura 6–8. Espectros de fluorescencia de rayos X para los materiales adsorbentes.

La variación en el potencial Z derivado del cambio en el pH de la solución medida para cada uno de los materiales adsorbentes se puede apreciar en la **Figura 6–9**. El punto isoeléctrico

de la SBA-15c se localiza a un pH cercano a 1.5, mientras que para los adsorbentes se halló alrededor del valor de pH 2, indicando que la presencia de Fe_2O_3 aumentó el valor de pH en el que las partículas presentarán una carga igual a cero. Estos valores no sólo son consistentes con sistemas similares reportados en la literatura [222], [223], sino que también indican que a condiciones de pH más básicos (valores por encima de 2), la superficie del adsorbente tendería a presentar una carga neta negativa.

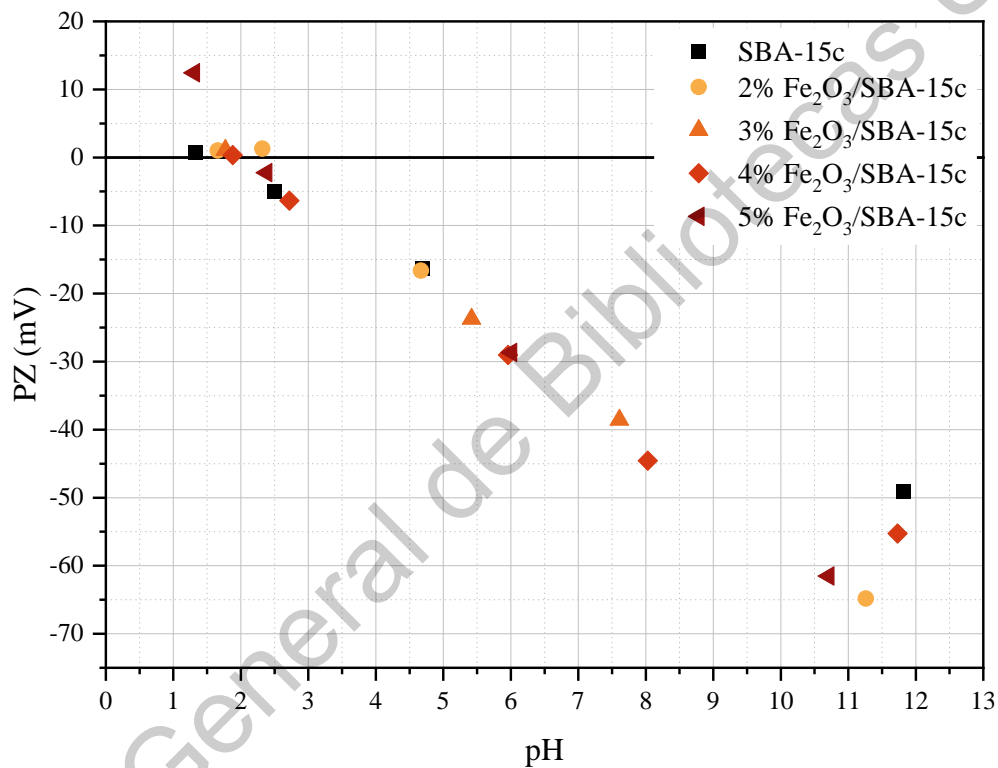


Figura 6-9. Variaciones en el potencial zeta de la matriz SBA-15c y los adsorbentes en función del pH, desde valores ácidos hasta valores básicos.

6.2. Experimentos de adsorción

6.2.1. Variación de la concentración inicial de Arsénico Inorgánico

La adsorción de arsénico en los materiales adsorbentes preparados en soluciones acuosas fue evaluada en valores de pH de 2 y 7. El arsénico total se estudió variando las concentraciones iniciales de arsénico en 5, 10 y 50 ppm. Como se puede observar en la **Figura 6-10**, para el sistema de 5 ppm de As iniciales, los adsorbentes con 3 y 4% de óxido férrico obtuvieron un

mejor desempeño en un pH neutro logrando remover más del 90% del arsénico. Resultados similares se observaron cuando la concentración de arsénico iniciaba con 10 ppm, como se aprecia en la **Figura 6-11**.

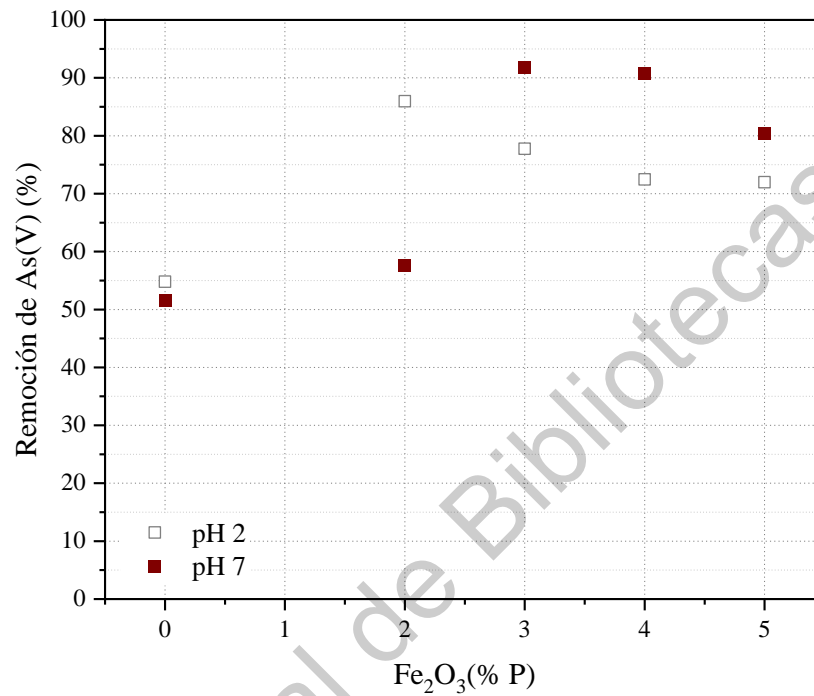


Figura 6-10. Eficiencias de adsorción de los materiales con diferentes concentraciones de óxido férrico para una solución acuosa de As 5 ppm variando el pH inicial.

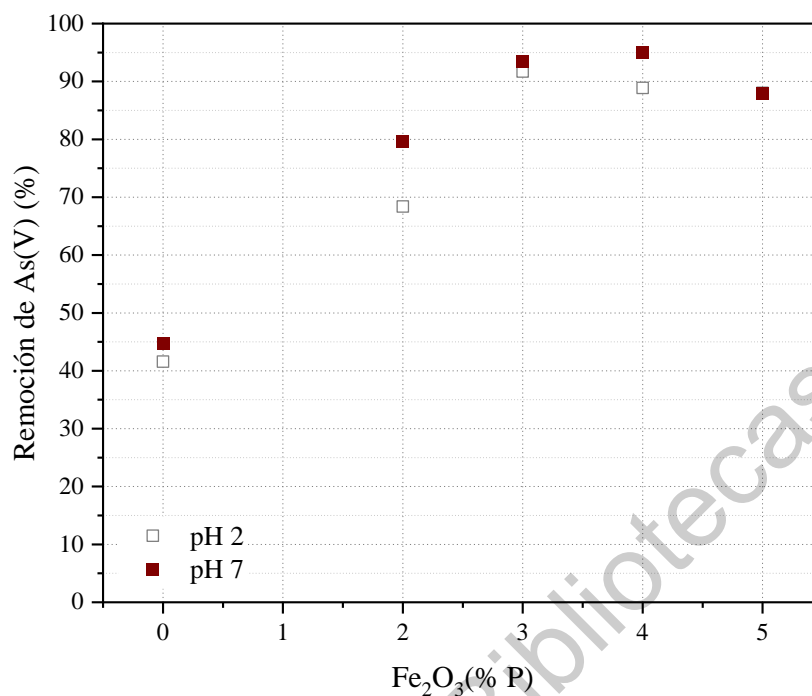


Figura 6–11. Eficiencias de adsorción de los materiales con diferentes concentraciones de óxido férrico para una solución acuosa de As 10 ppm variando el pH inicial.

En una solución acuosa de 50 ppm de arsénico, los resultados que presenta la **Figura 6–12** evidenciaron que el pH neutro mejoró en gran medida la capacidad de adsorción de los materiales probados. La diferencia entre los resultados de los experimentos en los dos valores de pH estudiados demuestra también que la concentración inicial de arsénico inorgánico trivalente tiene un efecto en las capacidades de adsorción, lo cual indica que posiblemente el arsénico, al estar más disperso en la solución, presenta mayor dificultad para encontrar sitios activos en donde pueda interactuar con el hierro.

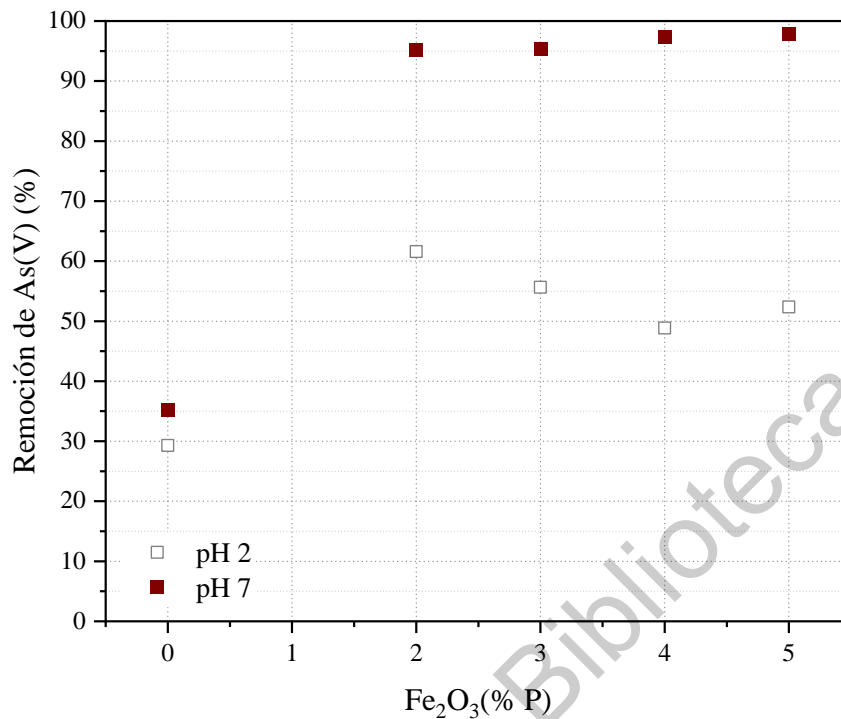


Figura 6–12. Eficiencias de adsorción de los materiales con diferentes concentraciones de óxido férrico para una solución acuosa de As 50 ppm variando el pH inicial.

6.2.2. Efecto del pH, concentración de Fe₂O₃ y la especie de arsénico

El pH de las soluciones de arsénico es una característica fundamental, ya que ayuda a entender la forma en que interactúan los iones. La mayoría de las publicaciones en la literatura realizan los experimentos en un rango de pH de 2-7, debido a que en esas condiciones el arsénico trivalente se estudió como H₃AsO₃ (en su forma no-iónica que permanece constante en esos valores de pH) y al arsénico pentavalente como H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻.

6.2.2.1. Arsénico (III)

El As(III) fue evaluado en valores de pH 2 y 7, en soluciones acuosas de 5 y 10 ppm. De acuerdo con el diagrama publicado en la literatura [224] de la especiación de arsénico en agua en función del pH y su potencial redox, el As trivalente estaría presente en la forma no-

iónica de ácido arsenioso H_3AsO_3 tanto en un pH de 2 como en un valor de 7. Como se observa en la **Figura 6–13**, los adsorbentes preparados obtuvieron un mejor desempeño con una carga de 3% de óxido férrico en una solución de As(III) 5 ppm. La diferencia en la capacidad de adsorción de los materiales mencionados no alcanza un 10% si se comparan ambos valores de pH, lo cual tiene sentido ya que la especie de arsénico no cambia en dichos valores.

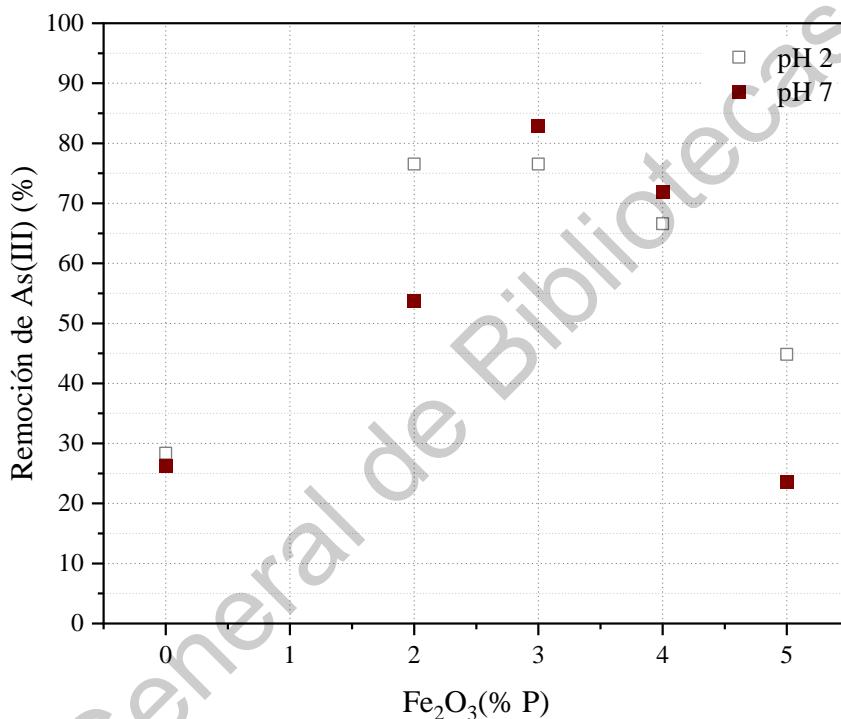


Figura 6–13. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(III) en una concentración de 5 ppm variando el pH inicial de la solución.

Resultados similares se observaron en una concentración inicial de 10 ppm, como se aprecia en la **Figura 6–14**. Lo anterior indica que, para esta forma de arsénico inorgánico, el pH no tiene un efecto significativo y que la concentración de 3% en peso de Fe_2O_3 en la superficie de la matriz SBA-15c aparenta ser la óptima para posteriores evaluaciones.

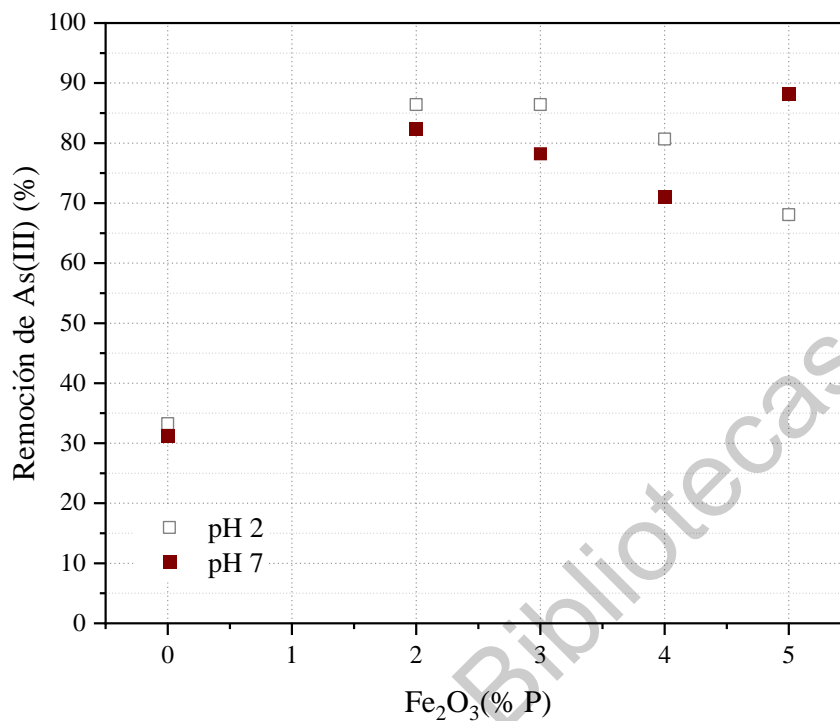


Figura 6–14. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(III) en una concentración de 10 ppm variando el pH inicial de la solución.

6.2.2.2. Arsénico (V)

La evaluación de la remoción de As(V) por parte de los adsorbentes también se estudió en valores de pH 2 y 7. Para este caso, el As pentavalente se hallaba presente en su forma no iónica de ácido arsénico H_3AsO_4 en un pH de 2, de acuerdo con el diagrama de especiación [224], mientras que en pH neutro se encontraba como $HAsO_4^{2-}$. Los resultados presentados en la **Figura 6–15** evidencian una clara diferencia en la capacidad de adsorción de arsénico por parte del óxido férrico soportado en la matriz SBA-15c, alcanzando una remoción de más del 80% en un pH ácido en comparación con el máximo de 30% en pH neutro.

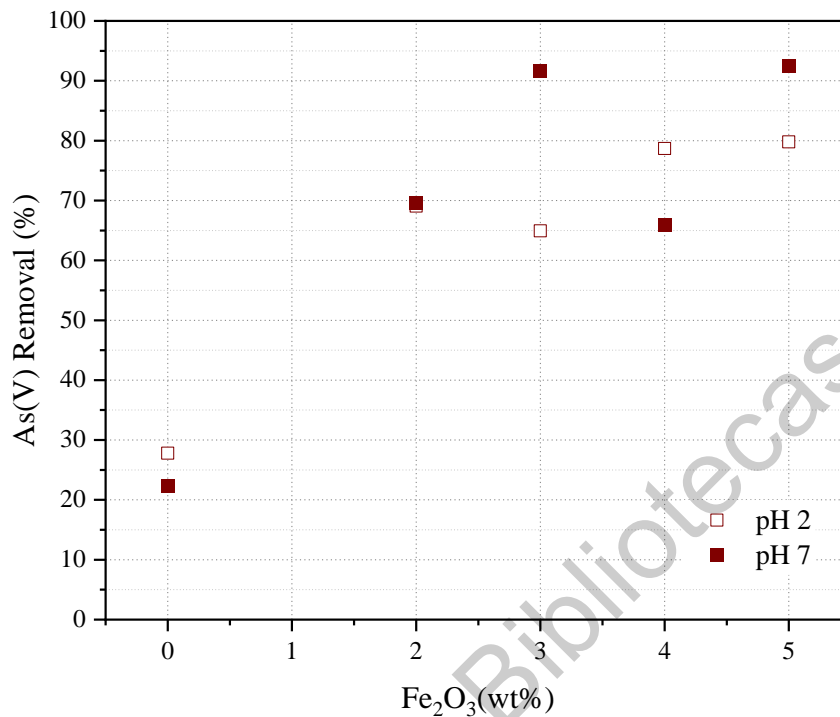


Figura 6–15. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(V) en una concentración de 5 ppm variando el pH inicial de la solución.

La **Figura 6–16** presenta los resultados obtenidos de las eficiencias de adsorción de los materiales adsorbentes para As pentavalente en una concentración inicial de 10 ppm. Dichos resultados coinciden en la tendencia de aquellos en los que se evaluó la adsorción de As a diferentes concentraciones, en donde se observó que, a mayor concentración inicial de arsénico, mayor la eficiencia de los adsorbentes. Además, el adsorbente con concentración de 3% de nanopartículas de Fe₂O₃ fue el que mostró un mejor desempeño, aunque las diferencias no son tan fuertes.

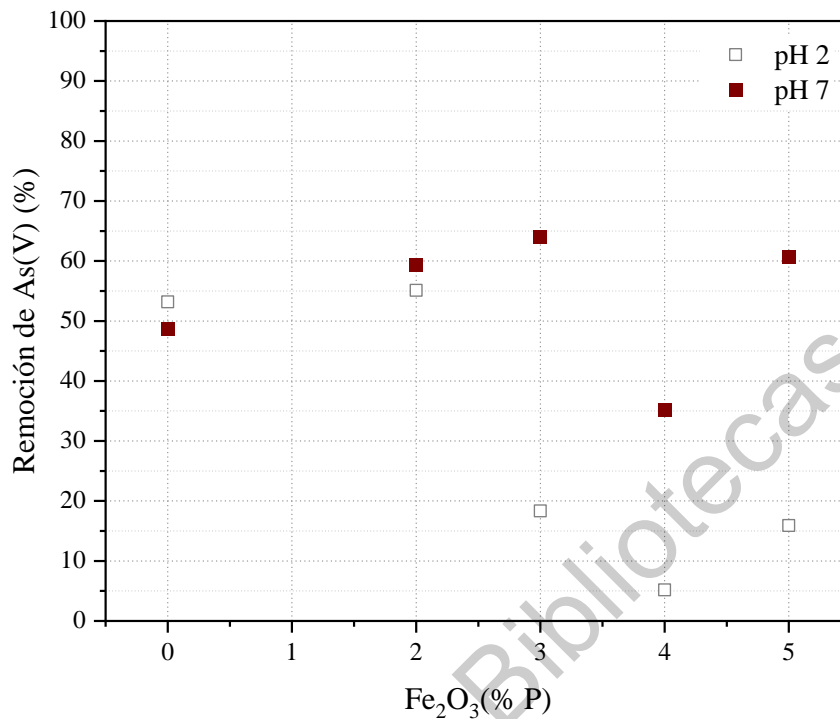


Figura 6–16. Eficiencias de adsorción de los diferentes materiales para una solución acuosa de As(V) en una concentración de 10 ppm variando el pH inicial de la solución.

6.3. Diseño factorial 2^k

De acuerdo con el diseño factorial de dos niveles y tres factores descrito en la sección experimental, se analizaron las condiciones que pudieran dar los mejores resultados para la adsorción de arsénico en agua. La capacidad de adsorción de arsénico, expresada en porcentaje para cada tratamiento propuesto se encuentra en la **Tabla 6–4**, y a partir de estos datos se calcularon las magnitudes de los efectos durante el análisis de varianza (ver **Tabla 6–5**).

Tabla 6-4. Efectos de la capacidad de adsorción de arsénico en agua según los tratamientos del diseño factorial 2^k.

	A	B	C	Datos		Totales	Efecto
o	-	-	-	86.0	77.7	163.7	82.6
a	+	-	-	57.6	91.7	149.3	3.900
b	-	+	-	68.4	91.7	160.1	8.075
ab	+	+	-	79.7	93.5	173.2	0.875
c	-	-	+	72.5	72.0	144.5	3.625
ac	+	-	+	90.7	80.3	171.0	4.225
bc	-	+	+	88.9	88.0	176.9	3.000
abc	+	+	+	95.0	87.9	182.9	-6.000

Los efectos calculados se determinaron utilizando la genérica Ecuación (5-1), de modo que se puede concluir que el tratamiento b, correspondiente a niveles altos de concentración inicial de arsénico con niveles bajos de pH y de concentración de hierro, resultó en un efecto dominante. Lo anterior sugiere que el factor que afecta en mayor medida la capacidad de remoción de arsénico es la concentración inicial de arsénico en la solución, es decir que, a mayor concentración inicial del metal pesado, mejores capacidades de adsorción serán observadas.

Tabla 6-5. Análisis de varianza para la adsorción de arsénico en agua con el diseño factorial de dos niveles para tres factores.

Tratamiento	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor F	Valor P
a	1	60.84	60.84	0.458	0.518
b	1	260.82	260.82	1.964	0.199
ab	1	3.06	3.06	0.023	0.883
c	1	52.56	52.56	0.396	0.547
ac	1	71.40	71.40	0.538	0.484
bc	1	36.00	36.00	0.271	0.617
abc	1	144.00	144.00	1.084	0.328
Error	8	1062.33	132.79		
Total	15	1691.02			

Finalmente, de acuerdo con la Ecuación (5-4), el modelo matemático construido con los resultados del análisis de varianza que se expresa en el polinomio de la Ecuación (6-1), puede predecir las interacciones de los factores propuestos en este diseño experimental.

$$\hat{y}=82.6+1.95x_1+4.0375x_2+1.8125x_3+0.4375x_{12}+2.1125x_{13}+1.5x_{23}-3x_{123} \quad (6-1)$$

6.4. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción del Arsénico III a una concentración inicial de 0.5 ppm con el adsorbente 3% Fe₂O₃/SBA-15c se estudió en un intervalo de cero a 210 minutos, en un pH 2 que coincide con el punto isoeléctrico del material. Los resultados de la **Figura 6-17** exponen una adsorción acelerada en los primeros 30 minutos, alcanzando un 80% de remoción de arsénico. No obstante, la máxima capacidad de adsorción del arsénico trivalente fue casi del 90% en un periodo de 90 minutos. La valoración de los datos obtenidos experimentalmente de acuerdo con el proceso de selección para el modelo de adsorción publicado por Ho et. al [225], indica que: i) el sistema consiste en nanopartículas cuya carga va a interactuar con el adsorbato, lo cual indicará un modelo de adsorción controlado por la cinética de la reacción, y no por procesos de transferencia de masa, ii) el equilibrio se consigue rápidamente y en menos de tres horas, lo que también revela un proceso controlado por la cinética y los datos no corresponden con la evaluación sobre la difusión intrapartícula, descartando un modelo controlado por la difusión del adsorbato en el adsorbente, y iii) los datos obtenidos se ajustan de mejor manera a un modelo de pseudo-primer orden, como se aprecia en la **Figura 6-17**.

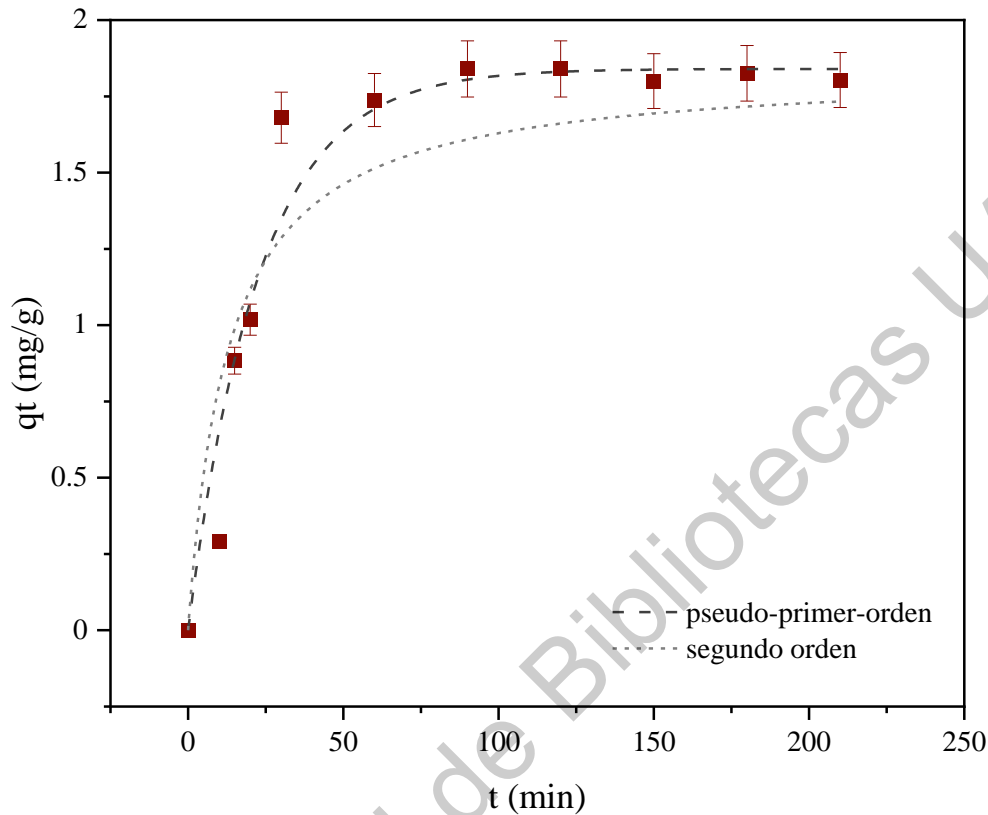


Figura 6–17. Cinética de adsorción de As(III) en el adsorbente 3%Fe₂O₃/SBA-15 con una concentración inicial de 5 ppm a 25°C

6.5. Análisis de Espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X se realizó a un adsorbente con 2%Fe₂O₃ soportado en la matriz mesoporosa SBA-15c y a una misma muestra de adsorbente después de la adsorción de arsénico y las señales más representativas de la caracterización de la superficie se observan en la **Figura 6–18**. El espectro del Fe (2p) en la **Figura 6–18a** exhibe las señales características de la hematita en el doblete 2p_{3/2} a 711.9 eV y 2p_{1/2} a 724 eV que corresponden con lo reportado en la literatura [226], además, en los 709 eV se localiza otra señal atribuible a la estructura Fe-O-Si, como también ha sido reportado por Bogatyrev et al. [227]. El espectro para Si (2p) en la **Figura 6–18b** muestra un pico en 103.9 eV que se

relaciona con grupos silanoles Si-OH y picos en 100.79 y 101.23 eV que se asocian a las estructuras Si-O-Si en la superficie del material, tal como se ha propuesto en otros reportes [228].

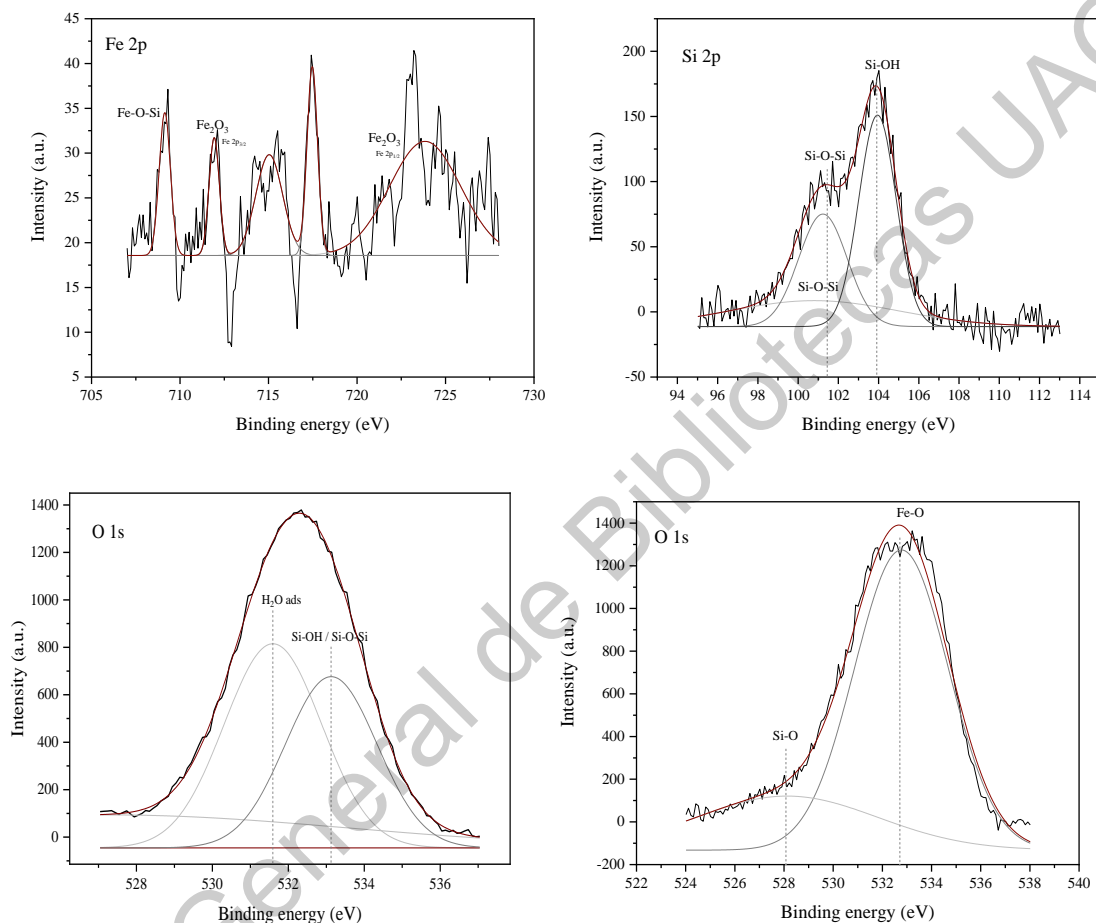


Figura 6–18. Espectros de XPS de la superficie de los adsorbentes: a) Señales de Fe 2p del adsorbente después de la adsorción, b) Señales de Si 2p del adsorbente después de la adsorción, c) Señales de O 1s antes de la adsorción de arsénico, y d) Señales O 1s después de la adsorción de arsénico.

En los incisos **c** y **d** de la **Figura 6–18**, se muestran las señales del oxígeno O 1s antes y después de la adsorción de As(III), respectivamente. En el primero de estos espectros, el pico en 531.59 eV se relaciona con agua adsorbida en la superficie [229], mientras que la señal en 533.1 eV se asocia a grupos silanoles [228]. Después de la adsorción, la señal del agua adsorbida pierde importancia y se intensifica en la región O 1s la señal asociada a la estructura

Fe-O en 532.7 eV y permanece la señal de Si-O en 528.1, en concordancia con lo reportado en la literatura [230]. Además, en la región del As 3d se registró el pico a 42.0 eV, que corresponde a la señal del As(III) de acuerdo con publicaciones en la literatura [231].

Estos resultados demuestran que la superficie de los materiales adsorbentes está conformada por grupos silanoles con la adición de hierro en fase hematita, formando enlaces Si-O-Fe para interactuar con el arsénico en fase acuosa. El hierro, a su vez, se halla enlazado al oxígeno de manera que estos faciliten la adsorción del arsénico hacia dicha estructura.

6.6. Modelos de adsorción

Los modelos de adsorción propuestos por Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson fueron evaluados con los resultados de adsorción de arsénico (III), sus ajustes se muestran en la **Figura 6-19**. Como se puede observar, y en concordancia con otros sistemas basados en hierro para remover As(III) [232]–[234], el modelo que mostró un mejor ajuste fue el de Freundlich, ligeramente por encima del modelo de Redlich-Peterson. La máxima capacidad de adsorción q_m fue de 0.94 mg/L y el ajuste alcanzó un valor de 0.836, de acuerdo con el modelo de Langmuir, mientras que su constante K_L obtuvo un valor de 0.041. El modelo de Freundlich se ajustó con una correlación de 0.996 y calculó un valor de la constante K_F de 6.855 y un valor de 0.96 para el cociente $1/n$. El modelo de Redlich-Peterson se ajustó con un valor de 0.992, semejante al ajuste de Freundlich, lo cual confirma que la adsorción en este sistema no sigue una cobertura de monocapa.

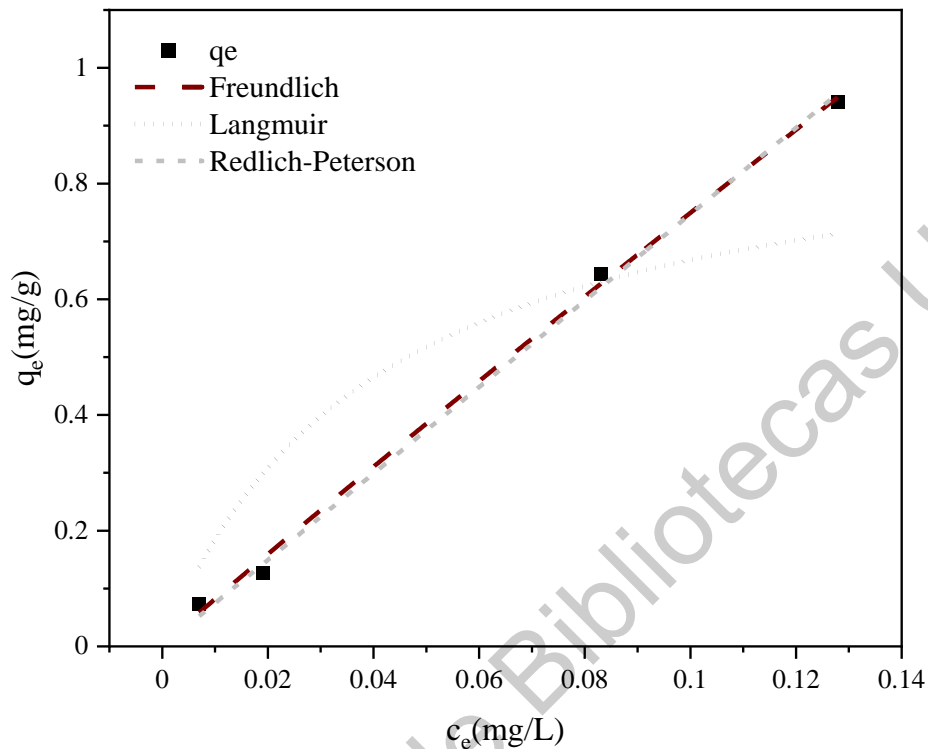


Figura 6–19. Ajustes de las isoterma de adsorción según los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson para la adsorción de arsénico sobre 3%Fe₂O₃/SBA-15c

De acuerdo con la literatura, la adsorción del adsorbente en el modelo de Freundlich se ve favorecida por el aumento en la disponibilidad de los sitios activos [235]. Por lo tanto, la isoterma de adsorción generada con los datos obtenidos indica que la adsorción del As(III) en la superficie del adsorbente de óxido férrico soportado en la matriz mesoporosa del tipo SBA-15 no obedece un modelo de cobertura de monocapa sobre una superficie homogénea, sino que los iones de arsénico se adhieren a las nanopartículas de Fe₂O₃ que se encuentran distribuidas en la matriz. En este sentido, el grado de dispersión de las nanopartículas representa una característica fundamental para mejorar la capacidad de remoción del adsorbente en este sistema.

6.6.1. Mecanismo de adsorción

La respuesta de los enlaces químicos analizados por espectroscopía infrarroja se muestran en el espectro de la **Figura 6–20**, donde se muestra la transmitancia de un adsorbente con carga de 3% de Fe_2O_3 soportado en la matriz mesoporosa SBA-15c antes y después de la adsorción de As(III). La banda amplia alrededor de los $3,435\text{ cm}^{-1}$ corresponde a una banda de tensión H-O-H que indica la presencia de enlaces hidrógeno y oxígeno de moléculas de agua en los materiales. La banda localizada en 969 cm^{-1} se relaciona con la vibración de tensión de Si-OH [236].

Respecto al óxido férrico, la banda en aproximadamente 467 cm^{-1} corresponde a la hematita por su enlace Fe-O [237], mientras que la banda a $1,088\text{ cm}^{-1}$ puede estar relacionada con hidróxidos de metal por la formación de complejos $-\text{FeOH}$ en la superficie del adsorbente. Además, la banda en $1,631\text{ cm}^{-1}$ atribuible a los complejos Fe-OH se ve intensificada luego de la interacción con el arsénico, en concordancia con lo que se encuentra reportado en la literatura [238]. La acumulación de arsénico en el adsorbente se puede identificar gracias al pico pronunciado en los 800 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión de As-O [239].

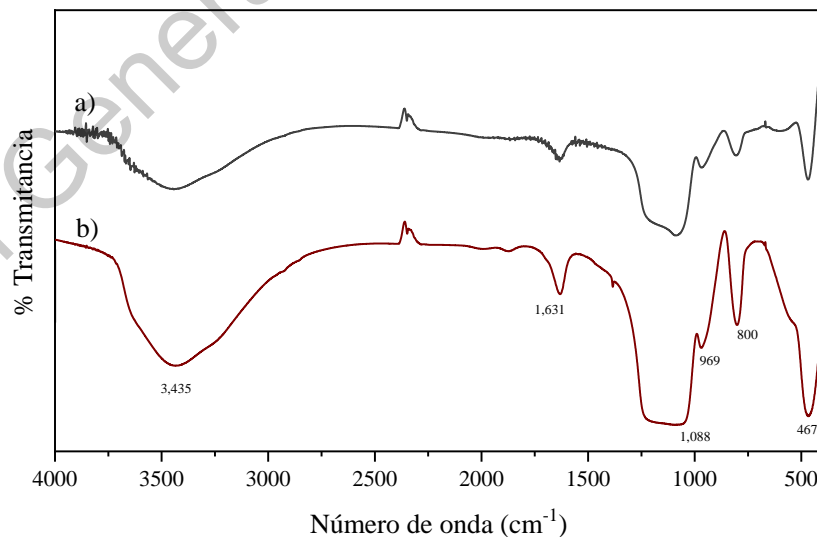


Figura 6–20. Espectros FTIR del adsorbente 3% Fe_2O_3 /SBA-15c: a) antes de la adsorción, y b) después de la adsorción de As_2O_3 .

Considerando lo anterior y con la información complementaria de los análisis realizados, se ha propuesto que el mecanismo de adsorción entre el óxido férrico y el arsenito corresponde a la formación de un complejo de esfera externa debido a las interacciones electrostáticas entre los iones, como se aprecia en la **Figura 6–21**. Los enlaces Si-O-Fe identificados en los resultados de XPS evidencian la estabilidad de las nanopartículas de Fe₂O₃ adheridas a la superficie de la matriz SBA-15 y la solvatación del hierro en solución acuosa confiere al adsorbente su atracción electrostática. Además, la correlación del proceso de adsorción al modelo de Freundlich, reafirma la naturaleza física de la concentración multicapa de los iones de arsénico en solución hacia la hematita en la superficie del material preparado.

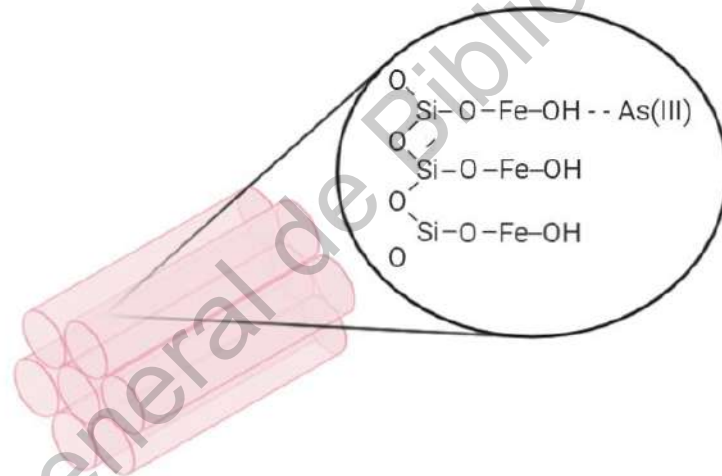


Figura 6–21. Mecanismo de adsorción entre Fe₂O₃/SBA-15c y As(III)

En el sistema propuesto, el pH influye en la carga que presenta el adsorbente en su superficie, de modo que la medición del pH en el punto de carga cero también proporciona información que explica las mejores condiciones para favorecer la remoción de arsénico. Como se explicó anteriormente, la especie de arsénico trivalente evaluada en el rango de pH 2-7 tiene una carga total de cero, por lo que el pH no influye de manera significativa, sin embargo, en el caso del arsénico pentavalente la acidez de la solución impacta en su forma iónica.

7. Conclusiones

La modificación en la relación TEOS:surfactante con una proporción de 2.14 durante el proceso de síntesis de la SBA-15 produjo una reducción en la longitud de la partícula, sin alterar el arreglo y tamaño de poros, posiblemente debido a que el precursor no encontró suficiente área en la estructura base para continuar alongando la partícula. Se logró incrementar el área superficial específica hasta más de 1,200 m²/g y se consiguieron poros de 5.6 nm de diámetro. De esta manera, se obtuvieron propiedades texturales idóneas para incorporar en la superficie del soporte SBA-15c una mayor cantidad de nanopartículas de óxido férrico, lo cual incrementó la cantidad de sitios activos para la remoción de arsénico.

Las micrografías STEM exhibieron la reducción en la longitud de las partículas del material de soporte del tipo SBA-15 conservando el tamaño y arreglo de poros, en concordancia con los resultados de SBET. La simetría hexagonal de las imágenes STEM fue corroborada por los resultados de la difracción de rayos-X a bajos ángulos. La especie de hierro deseada, α -Fe₂O₃ se logró y fue confirmado por la identificación de los índices de Miller mediante difracción de rayos-X a ángulos convencionales y la espectroscopía micro-Raman. El punto isoeléctrico de los materiales se encontró alrededor de un pH 2, que corresponde con el valor reportado para la sílice y con ligeros incrementos por la adición de óxido férrico en concentraciones menores al 5% en peso. Por lo tanto, se demostró que el soporte de sílice mesoporosa permitió y facilitó la incorporación de hierro en su fase hematita, con especial afinidad al arsénico.

De manera general, el mejor desempeño de los adsorbentes para la adsorción de arsénico se consiguió a un pH neutro. Los valores máximos de remoción se alcanzaron con los adsorbentes con las cargas de 3 y 4% de Fe₂O₃. No obstante, el presente trabajo buscó resolver y evaluar los mayores retos para la adsorción de arsénico mediante un sistema sencillo y económico, por lo que se estudiaron las capacidades de remoción en condiciones de pH ácidas. Además, se identificó que, a medida que disminuía la concentración inicial de arsénico, su remoción disminuía en eficiencia. No obstante, en concentraciones iniciales de 5 ppm se logró reducir el As a niveles por debajo del límite permisible. Lo anterior demuestra

que este trabajo de investigación resultó en una alternativa atractiva económicamente debido a su simplicidad y alta eficiencia.

De acuerdo con los resultados, la adsorción del arsénico en la superficie del material de SBA-15c con nanopartículas de óxido férrico sigue un comportamiento de multicapa formando complejos de superficie de esfera externa debido a fuerzas de van der Waals entre los iones de arsénico trivalente y las nanopartículas de hematita.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

8. Referencias

- [1] J. Y. Chung, S. Do Yu, and Y. S. Hong, “Environmental source of arsenic exposure,” *J. Prev. Med. Public Heal.*, vol. 47, no. 5, pp. 253–257, 2014, doi: 10.3961/jpmph.14.036.
- [2] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, *Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology*, vol. 101. 2012.
- [3] Y. Hong, K. Song, and J. Chung, “Health Effects of Chronic Arsenic Exposure,” pp. 245–252, 2014.
- [4] S. Ghosh (Nath), A. Debsarkar, and A. Dutta, “Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater—A critical review,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 13, pp. 277–303, 2019, doi: 10.1016/j.eti.2018.12.003.
- [5] International Agency for Research on Cancer, “Arsenic, Metals, Fibres and Dusts. A Review of Human Carcinogens Monographs, IARC Evaluation On The Risks of Carcinogenic to Humans,” *Iarc Monogr.*, vol. 100, no. Arsenic, metals, fibres, and dusts, pp. 407–443, 2012, [Online]. Available: <https://www.iarc.fr/>.
- [6] P. B. Tchounwou *et al.*, “State of the science review of the health effects of inorganic arsenic: Perspectives for future research,” *Environ. Toxicol.*, vol. 34, no. 2, pp. 188–202, 2019, doi: 10.1002/tox.22673.
- [7] J. A. Centeno *et al.*, “Environmental pathology and health effects of arsenic poisoning,” in *Managing Arsenic in the Environment*, R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya, and P. Nadebaum, Eds. Csiro Publishing, 2006, pp. 311–327.
- [8] S. Kapaj, H. Peterson, K. Liber, and P. Bhattacharya, “Human health effects from Chronic Arsenic Poisoning - A review,” *J. Environ. Sci. Heal. - Part A*, vol. 41, pp. 2399–2428, 2006, doi: 10.1080/10934529.2011.571575.
- [9] N. R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, and G. Du Laing, “Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 13, no. 1, 2015, doi: 10.3390/ijerph13010062.
- [10] D. Chakrabarti, S. K. Singh, M. H. Rashid, and M. M. Rahman, *Arsenic: Occurrence in groundwater*, 2nd ed., no. June. Elsevier Inc., 2019.
- [11] T. Pal and P. K. Mukherjee, “Study of subsurface geology in locating arsenic-free

- groundwater in Bengal delta, West Bengal, India,” *Environ. Geol.*, vol. 56, no. 6, pp. 1211–1225, 2009, doi: 10.1007/s00254-008-1221-4.
- [12] D. Chakraborti *et al.*, “Status of groundwater arsenic contamination in the state of West Bengal, India: A 20-year study report,” *Mol. Nutr. Food Res.*, vol. 53, no. 5, pp. 542–551, 2009, doi: 10.1002/mnfr.200700517.
- [13] U. Kumar and A. K. Jha, “Estimation of arsenic (III) and chromium (VI) contamination in gangetic plains of Bhagalpur ,” vol. 12, no. 4, pp. 9–13, 2020.
- [14] Y. Kubota and J. Wiley, “Arsenic pollution of groundwater in Bangladesh,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, pp. 241–251, 2001, doi: 10.1002/aoc.134.
- [15] J. K. Thakur, R. K. Thakur, A. L. Ramanathan, M. Kumar, and S. K. Singh, “Arsenic Contamination of Groundwater in Nepal—An Overview,” no. 2003, pp. 1–20, 2011, doi: 10.3390/w3010001.
- [16] G. Meduni, Ž. Fiket, and M. Ivani, *Arsenic Contamination Status in Europe , Australia , and Other Parts of the World.* 2020.
- [17] N. Morales-Simfors *et al.*, “Arsenic in Latin America: A critical overview on the geochemistry of arsenic originating from geothermal features and volcanic emissions for solving its environmental consequences,” *Sci. Total Environ.*, vol. 716, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135564.
- [18] J. Tapia, J. Murray, M. Ormachea, N. Tirado, and D. K. Nordstrom, “Origin, distribution, and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú,” *Sci. Total Environ.*, vol. 678, pp. 309–325, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.084.
- [19] J. L. Fernández-Turiel, G. Galindo, M. A. Parada, D. Gimeno, M. García-Vallès, and J. Saavedra, “Estado Actual Del Conocimiento Sobre El Arsénico En El Agua De Argentina Y Chile : Origen , Movilidad Y Tratamiento,” *Arsénico en aguas origen, Movil. y Trat.*, pp. 11–32, 2005.
- [20] D. Mahan, O. Waissblut, and D. Cáceres, “Carcinogenic and non-carcinogenic health risks of arsenic exposure in drinking water in the rural environment,” *Glob. J. Environ. Sci. Manag.*, vol. 6, no. 2, pp. 165–174, 2020, doi: 10.22034/gjesm.2020.02.03.
- [21] D. Fano *et al.*, “Arsenic Concentrations in Household Drinking Water: A Cross-

- Sectional Survey of Pregnant Women in Tacna, Peru, 2019,” *Expo. Heal.*, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1007/s12403-019-00337-5.
- [22] M. I. Litter *et al.*, “Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination,” *Sci. Total Environ.*, vol. 676, pp. 756–766, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.262.
- [23] L. Gomez, B. Canizo, B. Lana, G. Zalazar, R. Wuilloud, and R. Aravena, “Hydrochemical processes, variability and natural background levels of Arsenic in groundwater of northeastern Mendoza, Argentina,” *J. Iber. Geol.*, vol. 45, no. 3, pp. 365–382, 2019, doi: 10.1007/s41513-018-00099-0.
- [24] F. M. Romero, M. A. Armienta, and M. Eugenia, “Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros,” vol. 24, no. 2, pp. 43–54, 2008.
- [25] S. Signorelli, “Arsenic in volcanic gases,” *Environ. Geol.*, vol. 32, no. 4, pp. 239–244, 1997, doi: 10.1007/s002540050212.
- [26] P. Birkle and B. Merkel, “Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacan, Mexico,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 124, no. 3–4, pp. 371–410, 2000, doi: 10.1023/A:1005242824628.
- [27] E. G. Partida, E. T. Hinojosa, and M. Pal Verma, “Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de los humeros, Puebla, México,” *Ing. Hidraul. en Mex.*, vol. 16, no. 2, pp. 185–194, 2001.
- [28] C. Jane Wyatt, C. Fimbres, L. Romo, R. O. Méndez, and M. Grijalva, “Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico,” *Environ. Res.*, vol. 76, no. 2, pp. 114–119, 1998, doi: 10.1006/enrs.1997.3795.
- [29] P. R. Navar and I. R. M. Dominguez, “Contenido de arsenico en el agua potable,” *Ing. Hidraul. en Mex.*, vol. XVI, pp. 63–70, 2001.
- [30] R. Rodríguez, A. Armienta, J. Berlin, and J. A. Mejia, “Arsenic and lead pollution of the Salamanca aquifer, Mexico: Origin, mobilization and restoration alternatives,” *IAHS-AISH Publ.*, no. 275, pp. 561–566, 2002.
- [31] A. Carrillo-Chávez, J. I. Drever, and M. Martínez, “Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in

- southernmost Baja California, Mexico,” *Environ. Geol.*, vol. 39, no. 11, pp. 1295–1303, 2000, doi: 10.1007/s002540000153.
- [32] A. Banning, A. Cardona, and T. R. Rude, “Uranium and arsenic dynamics in volcano-sedimentary basins - An exemplary study in North-Central Mexico,” *Appl. Geochemistry*, vol. 27, no. 11, pp. 2160–2172, 2012, doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.01.001.
- [33] B. Planer-Friedrich, M. A. Armienta, and B. J. Merkel, “Origin of arsenic in the groundwater of the Rioverde basin, Mexico,” *Environ. Geol.*, vol. 40, no. 10, pp. 1290–1298, 2001, doi: 10.1007/s002540100315.
- [34] F. Díaz-Barriga *et al.*, “Arsenic and Cadmium Exposure in Children Living Near a Smelter Complex in San Luis Potosí, México,” *Environ. Res.*, vol. 62, pp. 242–250, 1993.
- [35] A. Gómez-Hernández *et al.*, “Alluvial and gypsum karst geological transition favors spreading arsenic contamination in Matehuala, Mexico,” *Sci. Total Environ.*, vol. 707, no. April, p. 135340, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135340.
- [36] M. E. Cebrián, A. Albores, M. Aguilar, and E. Blakely, “Chronic Arsenic Poisoning in the North of México,” *Hum. Toxicol.*, vol. 2, pp. 121–133, 1983.
- [37] I. Razo, L. Carrizales, J. Castro, F. Díaz-Barriga, and M. Monroy, “Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water, and Sediments in a Semi-arid Climate Mining Area in Mexico,” *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 152, pp. 129–152, 2004.
- [38] I. Rosas, R. Belmont, A. Armienta, and A. Baez, “Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, México,” pp. 133–149, 1997.
- [39] L. M. Del Razo, M. A. Arellano, and M. E. Cebrián, “The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico,” *Environ. Pollut.*, vol. 64, no. 2, pp. 143–153, 1990, doi: 10.1016/0269-7491(90)90111-O.
- [40] WHO, “HISTORIES OF GUIDELINE DEVELOPMENT FOR THE FOURTH EDITION 12. Chemical fact sheets 12.1,” p. 1, 2012.
- [41] The Council of the European Union, “Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (OJ L 330 05.12.1998 p. 32),” *Doc. Eur. Community Environ. Law*, pp. 865–878, 2010, doi:

10.1017/cbo9780511610851.055.

- [42] EPA, “Drinking water requirements for states and public water systems,” *Drinking Water Arsenic Rule History*, 2016. .
- [43] BIS, “Indian Standards Drinking Water-Specifications,” *Bur. Indian Stand.*, vol. IS 10500:1, pp. 1–8, 2003.
- [44] BIS, “Indian Standards Drinking Water Specifications IS 10500:2012,” *Bur. Indian Stand. Indian Stand. Drink. Water Specif.*, vol. 2, no. May, p. 11, 2012, [Online]. Available: <http://cgwb.gov.in/Documents/WQ-standards.pdf>.
- [45] Secretaría-de-salud, “Modificación a la Norma 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,” *Diario Oficial de la Federación*. Diario Oficial de la Federación, Ciudad de México, pp. 73–79, 2000, [Online]. Available: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html>.
- [46] ONU/CEPAL, “Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe,” 2016. <http://repositorio.cepal.org/handle/11362/40155> (accessed Jan. 06, 2018).
- [47] WHO, “OMS. Arsénico,” *Arsénico*, 2018. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/> (accessed Apr. 17, 2018).
- [48] D. Mohan and C. U. Pittman, “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents–A critical review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–53, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [49] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. P. Singh, and S. M. Prasad, “Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 112, pp. 247–270, 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.10.009.
- [50] V. K. Gupta, I. Tyagi, H. Sadegh, R. S.- Ghoshekand, A. S. H. Makhlof, and B. Maazinejad, “Nanoparticles as Adsorbent; A Positive Approach for Removal of Noxious Metal Ions: A Review,” *Sci. Technol. Dev.*, vol. 34, no. 3, pp. 195–214, 2015, doi: 10.3923/std.2015.195.214.
- [51] M. Habuda-Stanić and M. Nujić, “Arsenic removal by nanoparticles: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 11, pp. 8094–8123, 2015, doi: 10.1007/s11356-

015-4307-z.

- [52] S. J. S. Flora, *Handbook of Arsenic Toxicity*. Academic Press, 2015.
- [53] Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, *Arsenic. Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants*, vol. 17, no. 6. Washington, D.C.: National Academic of Sciences, 1977.
- [54] I. Herath, M. Vithanage, J. Bundschuh, J. P. Maity, and P. Bhattacharya, “Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 2, no. 1, pp. 68–89, 2016, doi: 10.1007/s40726-016-0028-2.
- [55] H. Masuda, “Arsenic cycling in the Earth’s crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities,” *Prog. Earth Planet. Sci.*, vol. 5, no. 1, 2018, doi: 10.1186/s40645-018-0224-3.
- [56] L. Drewniak, R. Matlakowska, B. Rewerski, and A. Sklodowska, “Arsenic release from gold mine rocks mediated by the activity of indigenous bacteria,” *Hydrometallurgy*, vol. 104, no. 3–4, pp. 437–442, 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.02.025.
- [57] T. M. Missimer, C. M. Teaf, W. T. Beeson, R. G. Maliva, J. Wooschlager, and D. J. Covert, “Natural background and anthropogenic arsenic enrichment in Florida soils, surface water, and groundwater: A review with a discussion on public health risk,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 15, no. 10, pp. 1–30, 2018, doi: 10.3390/ijerph15102278.
- [58] R. A. Charter, M. A. Tabatabai, and J. W. Schafer, “Arsenic, molybdenum, selenium, and tungsten contents of distinct fertilizers and phosphate rocks1,” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 26, no. 17–18, pp. 3051–3062, 1995, doi: 10.1080/00103629509369508.
- [59] M. Huang, H. Sun, H. Liu, X. Wang, B. Wang, and D. Zheng, “Atmospheric Arsenic Deposition in the Pearl River Delta Region, South China: Influencing Factors and Speciation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 5, pp. 2506–2516, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b04427.
- [60] W. J. Blot, L. M. Brown, L. M. Pottern, and J. F. Fraumeni, “Lung cancer mortality

- among men living near an arsenicemitting smelter,” *Am. J. Epidemiol.*, vol. 124, no. 1, p. 154, 1986, doi: 10.1093/oxfordjournals.aje.a114360.
- [61] V. Ettler, M. Mihaljevič, and O. Šebek, “Antimony and arsenic leaching from secondary lead smelter air-pollution-control residues,” *Waste Manag. Res.*, vol. 28, no. 7, pp. 587–595, 2010, doi: 10.1177/0734242X09335704.
- [62] D. Sánchez-Rodas *et al.*, “Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM10) in an industrialised urban site in southwestern Spain,” *Chemosphere*, vol. 66, no. 8, pp. 1485–1493, 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.08.043.
- [63] H. Liu, C. Wang, X. Sun, Y. Zhang, and C. Zou, “Volatilization of Arsenic in Coal during Isothermal Oxy-Fuel Combustion,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 3479–3487, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00057.
- [64] C. Tian, R. Gupta, Y. Zhao, and J. Zhang, “Release Behaviors of Arsenic in Fine Particles Generated from a Typical High-Arsenic Coal at a High Temperature,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6201–6209, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00279.
- [65] S. Lee, N. Kang, M. Park, J. Y. Hwang, S. H. Yun, and H. Y. Jeong, “A review on volcanic gas compositions related to volcanic activities and non-volcanological effects,” *Geosci. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 183–197, 2018, doi: 10.1007/s12303-017-0056-y.
- [66] G. S. Pokrovski *et al.*, “Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 66, no. 19, pp. 3453–3480, 2002, doi: 10.1016/S0016-7037(02)00946-8.
- [67] D. K. Nordstrom, “Worldwide occurrences of arsenic in ground water,” *Science (80-.)*, vol. 296, no. 5576, pp. 2143–2145, 2002, doi: 10.1126/science.1072375.
- [68] J. M. Azcue, A. Mudroch, F. Rosa, and G. Hall, “Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of jack of Clubs Lake, B.C.,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 15, no. 7, pp. 669–678, 1994, doi: 10.1080/09593339409385472.
- [69] R. W. Boyle and I. R. Jonasson, “The geochemistry of arsenic and its use as an

- indicator element in geochemical prospecting,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 2, no. 3, pp. 251–296, 1973, doi: 10.1016/0375-6742(73)90003-4.
- [70] K. S. Savage, T. N. Tingle, P. A. O’Day, G. A. Waychunas, and D. K. Bird, “Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California,” *Appl. Geochemistry*, vol. 15, no. 8, pp. 1219–1244, 2000, doi: 10.1016/S0883-2927(99)00115-8.
- [71] H. Cheng, Y. Hu, J. Luo, B. Xu, and J. Zhao, “Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 13–26, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.070.
- [72] M. D. Van Den Berghe, H. E. Jamieson, and M. J. Palmer, “Arsenic mobility and characterization in lakes impacted by gold ore roasting, Yellowknife, NWT, Canada,” *Environ. Pollut.*, vol. 234, pp. 630–641, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.062.
- [73] United States Environmental Protection Agency, “Chromated Arsenicals (CCA),” 2019. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/chromated-arsenicals-cca> (accessed Apr. 17, 2020).
- [74] M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, and D. J. Thomas, “Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective,” *Toxicol. Sci.*, vol. 123, no. 2, pp. 305–332, 2011, doi: 10.1093/toxsci/kfr184.
- [75] M. H. H. Abbas and A. A. Meharg, “Arsenate, arsenite and dimethyl arsinic acid (DMA) uptake and tolerance in maize (*Zea mays* L.),” *Plant Soil*, vol. 304, no. 1–2, pp. 277–289, 2008, doi: 10.1007/s11104-008-9549-9.
- [76] M. Kuwata-Gonokami, *High-Density Excitons in Semiconductors*, no. June 2015. 2016.
- [77] S. Obaid and L. Lu, “Highly Efficient Microscale Gallium Arsenide Solar Cell Arrays as Optogenetic Power Options,” *IEEE Photonics J.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1109/JPHOT.2019.2896005.
- [78] K. Mylvaganam, Y. Chen, W. Liu, M. Liu, and L. Zhang, “Hard thin films: Applications and challenges,” *Anti-Abrasive Nanocoatings Curr. Futur. Appl.*, pp. 544–567, 2014, doi: 10.1016/B978-0-85709-211-3.00021-2.
- [79] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, and R. Siddall, *Pigment Compendium: A*

Dictionary of Historical Pigments. 2007.

- [80] S. Bolisetty, M. Peydayesh, and R. Mezzenga, "Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 2, 2019, doi: 10.1039/c8cs00493e.
- [81] J. L. Cortina *et al.*, "Latin American experiences in arsenic removal from drinking water and mining effluents," *Lat. Am. Exp. Arsen. Remov.*, no. January, p. 27, 2016.
- [82] J. P. Chen, *Decontamination of Heavy Metals. Processes, Mechanisms, and Applications*, no. February. Taylor & Francis, 2012.
- [83] 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, doi: 10.1002/aheh.200300485.
- [84] Q. Wang, G. S. Zhang, H. Chen, and P. Wang, "Enhanced As(III) removal at low concentrations by the combined pre-oxidation and nanofiltration membrane process," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 59, pp. 28947–28956, 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1186570.
- [85] M. S. García, L. M. Acevedo Afanado, M. R. Valladares Rodríguez, C. R. Ramírez Cortina, and E. Flores Valverde, "Oxidation/Absorption of Arsenite in Groundwater using Ozono/Activated Carbon from Coconut Shell Charcoal," *J. Anal. Pharm. Res.*, vol. 5, no. 5, pp. 5–6, 2017, doi: 10.15406/japlr.2017.05.00155.
- [86] S. Khuntia, S. K. Majumder, and P. Ghosh, "Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles," *Chemosphere*, vol. 97, pp. 120–124, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.046.
- [87] S. Y. Jasim and M. Mohseni, "Ozone Application for Arsenic and Manganese Treatment at the City of White Rock, BC, Canada," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 41, no. 4, pp. 322–331, 2019, doi: 10.1080/01919512.2019.1608811.
- [88] T. Nishimura and Y. Umetsu, "Oxidative precipitation of arsenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone," *Hydrometallurgy*, vol. 62, no. 2, pp. 83–92, 2001, doi: 10.1016/S0304-386X(01)00188-8.
- [89] Z. He, Q. Zhang, Z. Wei, S. Wang, and X. Pan, "Multiple-pathway arsenic oxidation and removal from wastewater by a novel manganese-oxidizing aerobic granular

- sludge,” *Water Res.*, vol. 157, pp. 83–93, 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.03.064.
- [90] W. Driehaus, R. Seith, and M. Jekel, “Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment,” *Water Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 297–305, 1995, doi: 10.1016/0043-1354(94)E0089-O.
- [91] D. Mohanty, “Conventional as well as Emerging Arsenic Removal Technologies—a Critical Review,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, no. 10, 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3549-4.
- [92] X. Wang, B. Rathinasabapathi, L. M. de Oliveira, L. R. G. Guilherme, and L. Q. Ma, “Bacteria-Mediated Arsenic Oxidation and Reduction in the Growth Media of Arsenic Hyperaccumulator *Pteris vittata*,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 11259–11266, 2012.
- [93] W. Weeger, D. Li, M. Perret, F. Lagarde, M. Leroy, and M. Lett, “Oxidation of arsenite to arsenate by a bacterium isolated from an aquatic environment,” pp. 141–149, 1999.
- [94] Z. Ma, M. Zhang, J. Guo, W. Liu, and M. Tong, “Chemosphere oxidation-adsorption of As (III) under visible light irradiation,” *Chemosphere*, vol. 211, pp. 934–942, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.003.
- [95] K. B. Fontana, G. G. Lenzi, E. C. R. Seára, and E. S. Chaves, “Comparision of photocatalysis and photolysis processes for arsenic oxidation in water,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 151, no. January, pp. 127–131, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.01.001.
- [96] R. Molinari and P. Argurio, “Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: A preliminary study,” *Water Res.*, vol. 109, pp. 327–336, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2016.11.054.
- [97] H. Salehi *et al.*, “Integration of photo-oxidation based on UV/Persulfate and adsorption processes for arsenic removal from aqueous solutions,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 10, no. January, p. 100338, 2020, doi: 10.1016/j.gsd.2020.100338.
- [98] T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay, and I. Azni, “Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview,” *Desalination*, vol. 217, no. 1–3, pp. 139–166, 2007, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.015.

- [99] M. Edwards, "Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation," *J. / Am. Water Work. Assoc.*, vol. 86, no. 9, pp. 64–78, 1994, doi: 10.1002/j.1551-8833.1994.tb06247.x.
- [100] A. J. Bora, S. Gogoi, G. Baruah, and R. K. Dutta, "Utilization of co-existing iron in arsenic removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 2683–2691, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.05.012.
- [101] J. Ge *et al.*, "Challenges of arsenic removal from municipal wastewater by coagulation with ferric chloride and alum," *Sci. Total Environ.*, vol. 725, p. 138351, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138351.
- [102] C. Hu, H. Liu, G. Chen, and J. Qu, "Effect of aluminum speciation on arsenic removal during coagulation process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 86, pp. 35–40, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2011.10.017.
- [103] M. Kang, H. Chen, Y. Sato, T. Kamei, and Y. Magara, "Rapid and economical indicator for evaluating arsenic removal with minimum aluminum residual during coagulation process," *Water Res.*, vol. 37, no. 19, pp. 4599–4604, 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(03)00426-3.
- [104] Y. Matsui *et al.*, "Characteristics and components of poly-aluminum chloride coagulants that enhance arsenate removal by coagulation: Detailed analysis of aluminum species," *Water Res.*, vol. 118, pp. 177–186, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.037.
- [105] S. Saride, B. Umashankar, and D. Avirneni, *Lecture Notes in Civil Engineering Advances in Geotechnical and Transportation Engineering*. 2019.
- [106] B. Mallesh, "A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment," *Int. J. ChemTech Res.*, no. May, 2018, doi: 10.20902/ijctr.2018.110333.
- [107] P. V. Nidheesh and T. S. A. Singh, "Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism," *Chemosphere*, vol. 181, pp. 418–432, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.082.
- [108] D. Das and B. K. Nandi, "Arsenic removal from tap water by electrocoagulation: investigation of process parameters, kinetic analysis, and operating cost," *J. Dispers.*

- Sci. Technol.*, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1080/01932691.2019.1681280.
- [109] M. F. V Montefalcon, M. R. Chiong III, A. C. Resurreccion, S. Garcia-Segura, and J. D. Ocon, “Arsenic Removal by Advanced Electrocoagulation Processes : The Role of Oxidants Generated and Kinetic Modeling,” *Catalysts*, vol. 10, no. 928, 2020.
- [110] L. k. Wang, J. P. Chen, Y.-T. Hung, and N. k. Shammas, “Heavy Metals in the environment Advances in Industrial and Hazardous wastes treatment series,” *Taylor Fr. Group, LLC*, p. 489, 2009.
- [111] S. K. Sharma, *Heavy Metals In Water. Presence, Removal and Safety*. The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [112] R. R. Eldon, S. Erkan, L. Alison, and L. Piet N. L., Eds., *Sustainable Heavy Metal Remediation Volume 1: Principles and Processes*, vol. 1. Springer, 2017.
- [113] T. Siddique, N. Dutta, and N. Roy Choudhury, “Nanofiltration for Arsenic Removal: Challenges, Recent Developments, and Perspectives,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 7, p. 1323, 2020, doi: 10.3390/nano10071323.
- [114] A. Figoli *et al.*, “Arsenic-contaminated groundwaters remediation by nanofiltration,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 238, no. November, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116461.
- [115] H. Elcik, S. O. Celik, M. Cakmakci, and B. Özkaya, “Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes for arsenic removal from drinking water,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 43, pp. 20422–20429, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1111812.
- [116] A. Abejón, A. Garea, and A. Irabien, “Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 144, pp. 46–53, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.02.017.
- [117] Y. Sato, M. Kang, T. Kamei, and Y. Magara, “Performance of nanofiltration for arsenic removal,” *Water Res.*, vol. 36, pp. 3371–3377, 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(03)00426-3.
- [118] M. Chen, K. Shafer-Peltier, S. J. Randtke, and E. Peltier, “Modeling arsenic (V) removal from water by micellar enhanced ultrafiltration in the presence of competing anions,” *Chemosphere*, vol. 213, pp. 285–294, 2018, doi:

10.1016/j.chemosphere.2018.09.046.

- [119] M. Kumar *et al.*, “Use of cellulose acetate/polyphenylsulfone derivatives to fabricate ultrafiltration hollow fiber membranes for the removal of arsenic from drinking water,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 129, pp. 715–727, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.017.
- [120] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, S. Khalili, A. Mollahosseini, A. Zirepour, and B. Rajaeian, “Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane,” *Desalination*, vol. 286, pp. 99–107, 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.10.039.
- [121] J. Sánchez and B. L. Rivas, “Arsenate retention from aqueous solution by hydrophilic polymers through ultrafiltration membranes,” *Desalination*, vol. 270, no. 1–3, pp. 57–63, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.11.021.
- [122] A. M. Wachinski, *Environmental Ion Exchange, Principles and Design*. CRC Press, 2016.
- [123] A. K. SenGupta, *Ion Exchange in Environmental Processes*. John Wiley & Sons, 2017.
- [124] A. Kilislioglu, *Ion Exchange: Studies and Applications*, vol. 53, no. 9. 2015.
- [125] L. Wang, A. Chen, and K. Fields, “Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants.” United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C., p. 133, 2000.
- [126] C. K. Jain and R. D. Singh, “Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia,” *J. Environ. Manage.*, vol. 107, pp. 1–18, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.04.016.
- [127] J. E. Greenleaf, J. C. Lin, and A. K. Sengupta, “Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water,” *Environ. Prog.*, vol. 25, no. 4, pp. 300–311, 2006, doi: 10.1002/ep.10163.
- [128] C. G. Lee *et al.*, “Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 325, no. V, pp. 223–229, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.12.003.
- [129] A. K. Giri, R. K. Patel, S. S. Mahapatra, and P. C. Mishra, “Biosorption of arsenic

- (III) from aqueous solution by living cells of *Bacillus cereus*,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 1281–1291, 2013, doi: 10.1007/s11356-012-1249-6.
- [130] N. Kim, J. H. Seo, Y. S. Yun, and D. Park, “New insight into continuous recirculation-process for treating arsenate using bacterial biosorbent,” *Bioresour. Technol.*, vol. 316, no. August, p. 123961, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123961.
- [131] A. Tariq, U. Ullah, M. Asif, and I. Sadiq, “Biosorption of arsenic through bacteria isolated from Pakistan,” *Int. Microbiol.*, vol. 22, no. 1, pp. 59–68, 2019, doi: 10.1007/s10123-018-0028-8.
- [132] S. K. Hubadillah *et al.*, “Integrated green membrane distillation-microalgae bioremediation for arsenic removal from Pengorak River Kuantan, Malaysia,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 153, p. 107996, 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.107996.
- [133] C. Yang, Y. N. Ho, R. Makita, C. Inoue, and M. F. Chien, “A multifunctional rhizobacterial strain with wide application in different ferns facilitates arsenic phytoremediation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 712, p. 134504, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134504.
- [134] S. Jasrotia, A. Kansal, and A. Mehra, “Performance of aquatic plant species for phytoremediation of arsenic-contaminated water,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 889–896, 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0300-4.
- [135] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders & porous solids*. Great Britain: Academic Press, 1999.
- [136] H. G. Karge and J. Weitkamp, Eds., *Adsorption and Diffusion*. Springer, 2008.
- [137] L. Liu, X. B. Luo, L. Ding, and S. L. Luo, *Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water*. Elsevier Inc., 2018.
- [138] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters,” *Appl. Geochemistry*, vol. 17, pp. 517–568, 2002, doi: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.
- [139] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, “Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,” *J. Chem.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/3039817.
- [140] T. L. Hill, “Statistical mechanics of multimolecular adsorption II. Localized and

- mobile adsorption and absorption,” *J. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 7, pp. 441–453, 1946, doi: 10.1063/1.1724166.
- [141] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 381–394, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- [142] Y. H. Yoon and J. H. Nelson, “Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life,” *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 45, no. 8, pp. 509–516, 1984, doi: 10.1080/15298668491400197.
- [143] M. A. Al-ghouti and D. A. Da, “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models : A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, no. February, p. 122383, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [144] J. Liu and X. Wang, “Novel Silica-Based Hybrid Adsorbents : Lead (II) Adsorption Isotherms,” *Sci. World J.*, 2013, doi: 10.1155/2013/897159.
- [145] L. Lorenzen, J. S. J. van Deventer, and W. M. Landi, “Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon,” *Miner. Eng.*, vol. 8, no. 4–5, pp. 557–569, 1995, doi: 10.1016/0892-6875(95)00017-K.
- [146] M. Asadullah, I. Jahan, M. B. Ahmed, P. Adawiyah, N. H. Malek, and M. S. Rahman, “Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 887–896, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.06.019.
- [147] P. Yoo, Y. Amano, and M. Machida, “Investigating the effective carbon material for thermal chemical vapor deposition using aniline to enhance As(V) adsorption capacity of activated carbon,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2974-y.
- [148] S. Shevade and R. G. Ford, “Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water,” *Water Res.*, vol. 38, no. 14–15, pp. 3197–3204, 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.04.026.
- [149] A. Heredia *et al.*, “Compared arsenic removal from aqueous solutions by synthetic mixed oxides and modified natural zeolites,” *Adsorption*, vol. 25, no. 7, pp. 1425–

1436, 2019, doi: 10.1007/s10450-019-00109-2.

- [150] A. K. Meher, P. Pillewan, S. Rayalu, and A. Bansiwali, "Arsenic removal from water using metal and metal oxide modified zeolites," in *Arsenic Research and Global Sustainability - Proceedings of the 6th International Congress on Arsenic in the Environment, AS 2016*, 2016, pp. 482–483, doi: 10.1201/b20466-224.
- [151] J. Suazo-Hernández *et al.*, "Synthesis and characterization of zeolite-based composites functionalized with nanoscale zero-valent iron for removing arsenic in the presence of selenium from water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 373, no. March, pp. 810–819, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.125.
- [152] T. S. Singh and K. K. Pant, "Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 139–147, 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00209-0.
- [153] Y. S. Ho, Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, and J. Yi, "Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 11, pp. 924–931, 2004, doi: 10.1021/es049688w.
- [154] N. Inchaurredo *et al.*, "Synthesis and adsorption behavior of mesoporous alumina and Fe-doped alumina for the removal of dominant arsenic species in contaminated waters," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102901.
- [155] A. Jain and M. Agarwal, "Kinetic equilibrium and thermodynamic study of arsenic removal from water using alumina supported iron nano particles," *J. Water Process Eng.*, vol. 19, pp. 51–59, 2017, doi: 10.1016/j.jwpe.2017.07.001.
- [156] M. Ren, G. Qu, H. Li, and P. Ning, "Influence of dissolved organic matter components on arsenate adsorption/desorption by TiO₂," *J. Hazard. Mater.*, vol. 378, no. April, p. 120780, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120780.
- [157] S. H. Lee *et al.*, "Adsorption properties of arsenic on sulfated TiO₂ adsorbents," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 80, pp. 444–449, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.08.024.
- [158] M. Dai, L. Xia, S. Song, C. Peng, and A. Lopez-Valdivieso, "Adsorption of As(V) inside the pores of porous hematite in water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 307, pp. 312–317, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.008.
- [159] 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, doi: 10.1016/j.cej.2014.01.005.
- [160] G. P. Gallios, A. K. Tolkou, I. A. Katsoyiannis, K. Stefusova, M. Vaclavikova, and E. A. Deliyanni, “Adsorption of arsenate by nano scaled activated carbon modified by iron and manganese oxides,” *Sustain.*, vol. 9, no. 10, pp. 1–18, 2017, doi: 10.3390/su9101684.
- [161] C. Majumder, “Mesoporous Iron Adsorbent: A novel technique for arsenic removal from contaminated water,” *Proc. Int. Conf. Mater. Environ. Eng. (ICMAEE 2014)*, no. March, 2014, doi: 10.2991/icmaee-14.2014.22.
- [162] G. Yang, Y. Liu, and S. Song, “Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous hematite in aqueous solutions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 1497–1503, 2015.
- [163] R. Ansari, M. Hasanzadeh, and F. Ostovar, “Arsenic Removal from Water Samples Using CeO₂/Fe₂O₃ Nanocomposite,” *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 4, pp. 335–345, 2017.
- [164] X. Yu *et al.*, “Ultrafast and deep removal of arsenic in high-concentration wastewater: A superior bulk adsorbent of porous Fe₂O₃ nanocubes-impregnated graphene aerogel,” *Chemosphere*, vol. 222, pp. 258–266, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.130.
- [165] G. Venkatesan and S. L. Narayanan, “Synthesis of Fe₂O₃-coated and HCl-treated bauxite ore waste for the adsorption of arsenic (III) from aqueous solution: Isotherm and kinetic models,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 205, no. 1, pp. 34–46, 2017, doi: 10.1080/00986445.2017.1370708.
- [166] Z. Liu, J. Chen, Y. Wu, Y. Li, J. Zhao, and P. Na, “Synthesis of magnetic orderly mesoporous α -Fe₂O₃ nanocluster derived from MIL-100(Fe) for rapid and efficient arsenic(III,V) removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 343, pp. 304–314, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.047.
- [167] X. Yang, L. Xia, J. Li, M. Dai, G. Yang, and S. Song, “Adsorption of As(III) on porous hematite synthesized from goethite concentrate,” *Chemosphere*, vol. 169, pp. 188–

- 193, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.061.
- [168] S. Siyaram, O. Nidhi, J. Pranat, and N. Gupta, "Synthesis and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles by simple precipitation method," in *AIP Conference Proceedings*, 2016.
- [169] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, and S. Ammar, "Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method," *Results Phys.*, vol. 7, pp. 3007–3015, 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.07.066.
- [170] S. Demirci, M. Yurddaskal, T. Dikici, and C. Sarioğlu, "Fabrication and characterization of novel iodine doped hollow and mesoporous hematite (Fe₂O₃) particles derived from sol-gel method and their photocatalytic performances," *J. Hazard. Mater.*, vol. 345, pp. 27–37, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.11.009.
- [171] S. Akbar, S. K. Hasanain, N. Azmat, and M. Nadeem, "Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations," no. September, 2004, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0408480>.
- [172] M. F. Silva *et al.*, "The Effects and Role of Polyvinylpyrrolidone on the Size and Phase Composition of Iron Oxide Nanoparticles Prepared by a Modified Sol-Gel Method," *J. Nanomater.*, vol. 2017, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1155/2017/7939727.
- [173] L. Cui, D. Zhao, Y. Yang, Y. Wang, and X. Zhang, "Synthesis of highly efficient α -Fe₂O₃ catalysts for CO oxidation derived from MIL-100(Fe)," *J. Solid State Chem.*, vol. 247, no. January, pp. 168–172, 2017, doi: 10.1016/j.jssc.2017.01.013.
- [174] A. Helal, F. A. Harraz, A. A. Ismail, T. M. Sami, and I. A. Ibrahim, "Hydrothermal synthesis of novel heterostructured Fe₂O₃/Bi₂S₃ nanorods with enhanced photocatalytic activity under visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 213, pp. 18–27, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.009.
- [175] M. Tadic, L. Kopanja, M. Panjan, S. Kralj, J. Nikodinovic-Runic, and Z. Stojanovic, "Synthesis of core-shell hematite (α -Fe₂O₃) nanoplates: Quantitative analysis of the particle structure and shape, high coercivity and low cytotoxicity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 403, pp. 628–634, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.115.
- [176] Z. Fang *et al.*, "An efficient and green pathway for continuous Friedel-Crafts acylation

- over α -Fe₂O₃ and CaCO₃ nanoparticles prepared in the microreactors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 331, no. 30, pp. 443–449, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.001.
- [177] H. Mansour, R. Bargougui, C. Autret-Lambert, A. Gadri, and S. Ammar, “Cociprecipitation synthesis and characterization of tin-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 114, no. July 2017, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1016/j.jpics.2017.11.013.
- [178] D. Garcia, G. Picasso, P. Hidalgo, H. E. M. Peres, R. Sun Kou, and J. M. Gonçalves, “Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature,” *Anal. Chem. Res.*, vol. 12, pp. 74–81, 2017, doi: 10.1016/j.ancr.2016.12.001.
- [179] L. Yue *et al.*, “Microwave-assisted one-pot synthesis of Fe₂O₃/CNTs composite as supercapacitor electrode materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 765, pp. 1263–1266, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.283.
- [180] J. S. Segmehl, A. Laromaine, T. Keplinger, A. May-Masnou, I. Burgert, and A. Roig, “Magnetic wood by: In situ synthesis of iron oxide nanoparticles via a microwave-assisted route,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 13, pp. 3395–3402, 2018, doi: 10.1039/c7tc05849g.
- [181] L. Feng, M. Cao, X. Ma, Y. Zhu, and C. Hu, “Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 217–218, pp. 439–446, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.073.
- [182] Y. Yoon, W. Kyu, T. Hwang, D. Ho, W. Seok, and J. Kang, “Comparative evaluation of magnetite – graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As (III) and As (V) removal,” vol. 304, pp. 196–204, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.053.
- [183] S. Lunge, S. Singh, and A. Sinha, “Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 356, pp. 21–31, 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.12.008.
- [184] D. Budimirović *et al.*, “Efficient As(V) removal by A-FeOOH and A-FeOOH/A-MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 119, no. V, pp. 75–86, 2017, doi: 10.1016/j.cherd.2017.01.010.

- [185] D. Fu, Z. He, S. Su, B. Xu, Y. Liu, and Y. Zhao, "Fabrication of α -FeOOH decorated graphene oxide-carbon nanotubes aerogel and its application in adsorption of arsenic species," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 505, pp. 105–114, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.091.
- [186] S. K. Sahoo, M. Tripathy, and G. Hota, "In-situ functionalization of GO sheets with AlOOH-FeOOH composite nanorods: An eco-friendly nanoadsorbent for removal of toxic arsenate ions from water," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, p. 103357, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103357.
- [187] C. Shan and M. Tong, "Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide," *Water Res.*, vol. 47, no. 10, pp. 3411–3421, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.03.035.
- [188] S. Wang, B. Gao, Y. Li, A. E. Creamer, and F. He, "Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests," *J. Hazard. Mater.*, vol. 322, pp. 172–181, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.052.
- [189] R. Li, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, "Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism," *Chem. Eng. J.*, vol. 185–186, pp. 127–135, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.061.
- [190] J. J. Ramsden, *Nanotechnology. An Introduction*, no. 1. Elsevier, 2011.
- [191] S. Kalyane, *Basic of Nano Technology*. Horizon Books, 2017.
- [192] P. I. Kattan, "Ratio of Surface Area to Volume in Nanotechnology and Nanoscience," in *Basic Nanomechanics*, vol. i, no. January 2011, 2016, pp. 0–32.
- [193] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*, vol. 19, no. 6, pp. 2039–2039, 2005, doi: 10.1111/j.1523-1739.2005.00323_1.x.
- [194] G. Jonschker, *Sol-Gel-Technology in Praxis*. 2019.
- [195] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*, vol. 2. 2004.
- [196] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, no.

- 4, pp. 603–619, 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [197] D. H. Everett, “Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 577–638, 1972, doi: 10.1351/pac197231040577.
- [198] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,” *Nature*, vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- [199] J. S. Beck *et al.*, “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992, doi: 10.1021/ja00053a020.
- [200] D. Zhao *et al.*, “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,” vol. 109, 1995.
- [201] J. A. Cecilia, R. M. Tost, and M. R. Millán, “Mesoporous materials: From synthesis to applications,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 13, pp. 20–23, 2019, doi: 10.3390/ijms20133213.
- [202] M. H. Fulekar and B. Pathak, *Environmental Nanotechnology*. Taylor & Francis, 2018.
- [203] K. K. Chenab, B. Sohrabi, A. Jafari, and S. Ramakrishna, “Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation,” *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100262, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100262.
- [204] M. Selvaraj, A. Hai, F. Banat, and M. A. Haija, “Application and prospects of carbon nanostructured materials in water treatment: A review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 33, no. October 2019, p. 100996, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100996.
- [205] L. F. Giraldo, B. L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, and M. Mesa, “Mesoporous silica applications,” *Macromol. Symp.*, vol. 258, pp. 129–141, 2007, doi: 10.1002/masy.200751215.
- [206] S. I. Siddiqui, M. Naushad, and S. A. Chaudhry, “Promising prospects of nanomaterials for water remediation: A comprehensive review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 126, pp. 60–97, 2019.
- [207] K. Flodström and V. Alfredsson, “Influence of the block length of triblock copolymers

- on the formation of mesoporous silica,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 59, no. 2–3, pp. 167–176, 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00308-1.
- [208] O. B. Pagar, H. S. Nagare, Y. M. Chine, R. R. Autade, P. R. Narode, and V. M. Sanklecha, “Mesoporous Silica : A Review,” *Int. J. Pharm. Drug Anal.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [209] ISO [International Organization for Standardization], “Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method (ISO 9277:2010(E)),” *Ref. number ISO*, vol. 9277, no. 9277, p. 30 pp., 2010, doi: 10.1007/s11367-011-0297-3.
- [210] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [211] P. Hawkes and J. Spence, *Springer Handbook of Microscopy*. Springer, 2019.
- [212] O. Glatter and O. Kratky, Eds., *Small-angle x-ray scattering*. 1982.
- [213] C. P. Poole and F. J. Owens, “Espectroscopía infrarroja y Raman,” in *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, 2007, pp. 63–69.
- [214] P. J. Potts, “X-Ray Fluorescence and Emission,” in *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2005, pp. 408–418.
- [215] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. 2011.
- [216] T. Luxbacher, *The zeta potential for solid surface analysis*. Anton Paar, 2014.
- [217] P. Bartolo-Pérez, J. L. Peña, and M. H. Farías, “El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 44, no. 1, pp. 9–23, 1998.
- [218] J. O. Prieto G, E. Rodríguez S, and A. Mollineda T, “Estudio de los mecanismos cinéticos y difusivos en la adsorción de Cu (II) en ceniza de bagazo de caña de azúcar,” *Rev. Cent. Azucar*, vol. 43, pp. 36–41, 2016.
- [219] G. Castellar-Ortega, E. D. J. Mendoza Colina, E. R. Angulo Mercado, J. E. Jaramillo Colpas, Z. A. Paula Pereira, and M. C. Rosso Bravo, “Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca,” *Rev. MVZ Córdoba*, vol. 14, no. 26, pp. 7231–7238, 2019, doi:

10.21897/rmvz.1700.

- [220] F. Schüth, K. S. W. Sing, and J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids, Vol. 1*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [221] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [222] S. Mahouche-cherghi, Y. Grohens, E. Balnois, B. Lebeau, and Y. Scudeller, “Adhesion of Silica Particles on Thin Polymer Films Model of Flax Cell Wall,” no. January, 2014, doi: 10.4236/msa.2014.513097.
- [223] X. Yu, S. Tong, M. Ge, J. Zuo, C. Cao, and W. Song, “One-step synthesis of magnetic composites of cellulose @ iron oxide nanoparticles for arsenic removal,” pp. 959–965, 2013, doi: 10.1039/c2ta00315e.
- [224] I. A. Katsoyiannis and A. I. Zouboulis, “Comparative Evaluation of Conventional and Alternative Methods for the Removal of Arsenic from Contaminated Groundwaters,” *Rev. Environ. Health*, vol. 21, no. 1, pp. 25–41, 2006.
- [225] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, and G. McKay, “Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review,” *Sep. Purif. Methods*, vol. 29, no. 2, pp. 189–232, 2000, doi: 10.1081/SPM-100100009.
- [226] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. 2001.
- [227] V. M. Bogatyrev *et al.*, “Synthesis and characterization of Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 338, no. 2, pp. 376–388, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.044.
- [228] P. Post, L. Wurlitzer, W. Maus-Friedrichs, and A. P. Weber, “Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, pp. 1–19, 2018, doi: 10.3390/nano8070530.
- [229] Y. Zhang, M. Yang, X. M. Dou, H. He, and D. S. Wang, “Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: Role of surface properties,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 18, pp. 7246–7253, 2005, doi: 10.1021/es050775d.
- [230] M. Rakibuddin and H. Kim, “Sol-gel derived Fe₃O₄ quantum dot decorated silica

- composites for effective removal of arsenic (III) from water,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122245.
- [231] S. R. Chowdhury, E. K. Yanful, and A. R. Pratt, “Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 64, no. 2, pp. 411–423, 2011, doi: 10.1007/s12665-010-0865-z.
- [232] Z. Ren, G. Zhang, and J. Paul Chen, “Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 1, pp. 230–237, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.01.013.
- [233] S. Kundu and A. K. Gupta, “Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 122, no. 1–2, pp. 93–106, 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.06.002.
- [234] J. C. Moreno-Piraján and L. Giraldo, “Activated carbon from bamboo waste modified with iron and its application in the study of the adsorption of arsenite and arsenate,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 160–170, 2013, doi: 10.2478/s11532-012-0138-7.
- [235] B. Van Der Bruggen, “Freundlich Isotherms,” *Encycl. Membr.*, 2015, doi: 10.1007/978-3-642-40872-4.
- [236] M. Tadic *et al.*, “Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution,” *J. Electr. Eng.*, vol. 70, pp. 71–76, 2019, doi: 10.2478/jee-2019.
- [237] N. Khorshidi and A. R. Azadmehr, “Competitive adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solution onto iranian hematite (Sangan mine): Optimum condition and adsorption isotherm study,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 58, no. July 2018, pp. 106–119, 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.0038.
- [238] R. R. Devi *et al.*, “Removal of iron and arsenic (III) from drinking water using iron oxide-coated sand and limestone,” *Appl. Water Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 175–182, 2014, doi: 10.1007/s13201-013-0139-5.
- [239] V. Jadhav, S. Sachar, S. Chandra, D. Bahadur, and P. Bhatt, “Synthesis and characterization of arsenic trioxide nanoparticles and their in vitro cytotoxicity studies

on mouse fibroblast and prostate cancer cell lines,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 7, pp. 7599–7605, 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.11663.

Las Figuras 2-1, 2-3, 5-1, 5-2, 5-3 y 6-21 fueron creadas con BioRender.com.

Dirección General de Bibliotecas UAQ