



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S.C.**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y FLUORUROS EN  
NANOPARTÍCULAS Y SU POESTERIOR  
SEPARACIÓN DEL AGUA TRATADA”**

**TESIS**

**que como requisito para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:**

**Mc. Miriam Zsazsa López Paraguay**

**Directora de Tesis:**

**Dra. María Teresa Alarcón Herrera**

***Chihuahua, Chih., México.  
Octubre del 2013***

---

---

---

## INDICE

<b>1. INTRODUCCION .....</b>	<b>2</b>
1.1. Problemática ambiental.....	2
1.2. Impactos en la salud humana .....	5
1.2.1. Fluoruros .....	5
1.2.2. Arsénico .....	6
1.3. Origen y especies de arsénico y flúor en el agua .....	7
1.3.1. Arsénico .....	7
1.3.2. Fluoruros .....	9
1.4. Normatividad.....	10
1.5. Alternativas de tratamiento .....	11
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>12</b>
2.1. Tecnologías convencionales.....	12
2.2. Tecnologías innovadoras .....	13
2.3. La Nanotecnología en el tratamiento de aguas.....	14
2.3.1. Aplicación de la nanotecnología en la remoción de arsénico.....	17
2.3.2. Aplicación de la nanotecnología en la remoción de flúor .....	19
2.4. Aspectos Básicos.....	21
2.4.1. Área superficial específica por el método BET .....	21
2.4.2. Procesos de adsorción.....	22
2.4.3. Isotermas de adsorción .....	23
2.4.4. Cinética de adsorción.....	25
<b>3. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>33</b>
<b>4. HIPOTESIS .....</b>	<b>33</b>
<b>5. OBJETIVOS.....</b>	<b>34</b>
5.1. General .....	34
5.2. Específicos.....	34
<b>6. APORTE INNOVADOR Y ORIGINALIDAD.....</b>	<b>34</b>
<b>7. METODOLOGÍA .....</b>	<b>35</b>
7.1. Selección y obtención de los adsorbentes .....	35
7.1.1. Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	36
7.1.2. Óxido de Magnesio (MgO) .....	36
7.1.3. Óxidos de hierro.....	36
7.1.4. Nanopartículas obtenidas por la corrosión de restos de lana de metálica .....	37
7.2. Caracterización de los adsorbentes.....	37
7.2.1. Área superficial específica por el método BET .....	37
7.2.2. Difracción de rayos X (XRD) .....	38
7.2.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	38
7.2.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	39
7.2.5. Magnetómetro de fuerza vibrante .....	39
7.3. Muestreo y caracterización del agua de pozo y preparación de soluciones de arsénico y flúor.....	40
7.3.1. Solución de arsénico .....	40
7.3.2. Solución de flúor .....	40

---

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Presencia de arsénico en países de Latinoamérica.....	3
Tabla 2.	Concentraciones máximas de arsénico fijadas por diferentes países .....	11
Tabla 3.	Concentraciones máximas de fluoruros fijadas por diferentes países.....	11
Tabla 4.	Procesos convencionales para la de remoción de arsénico del agua .....	27
Tabla 5.	Procesos convencionales para la remoción de flúor del agua .....	28
Tabla 6.	Procesos innovadores para la de remoción de arsénico del agua .....	29
Tabla 7.	Procesos innovadores para la de remoción de flúor del agua.....	31
Tabla 8.	Condiciones de trabajo y eficiencias remoción de arsénico reportadas por varios autores.....	31
Tabla 9.	Condiciones de trabajo y eficiencias remoción de flúor reportadas por varios autores.....	32
Tabla 10.	Cuadro resumen de los pre-tratamientos realizados .....	44
Tabla 11.	Características fisicoquímicas de las nanopartículas .....	55
Tabla 12.	Análisis del agua de la llave que abastece Cimav.....	59
Tabla 13.	Eficiencia en la remoción de fluoruros con óxidos de hierro natural (%).....	63
Tabla 14.	Eficiencia en la remoción de fluoruros con óxidos de hierro natural (%) a diferentes pHs.....	63
Tabla 15.	Eficiencia en la remoción de fluoruros con lepidocrocita (%) a diferentes pHs	64
Tabla 16.	Eficiencia en la remoción de fluoruros con MgO (%).....	64
Tabla 17.	Eficiencia en la remoción de fluoruros con TiO <sub>2</sub> y MgO (%) .....	64
Tabla 18.	Resultados de los Pre-Tratamientos expresados como Eficiencias de remoción de As <sup>+3</sup> y fluoruros (%).....	65
Tabla 19.	Condiciones de remoción As (III) reportados de otros autores .....	66
Tabla 20.	Constantes de los modelos cinéticos .....	78
Tabla 21.	Cálculo del balance de masa .....	78
Tabla 22.	Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich, BET y D.R.....	82
Tabla 23.	Iones presentes en la solución inicial de F <sup>-</sup> .....	92
Tabla 24.	Condiciones de remoción de fluoruros reportados de otros autores.....	92
Tabla 25.	Constantes de los modelos cinéticos .....	101
Tabla 26.	Balance de Masa del sistema MgO-F <sup>-</sup> .....	101
Tabla 27.	Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich.....	103
Tabla 28.	Capacidad de adsorción de compuesto con MgO reportado por diferentes autores.....	104
Tabla 29.	Parámetros termodinámicos .....	105
Tabla 30.	Incorporación de Ca(OH) <sub>2</sub> en el proceso de remoción de F <sup>-</sup> .....	107

---

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Presencia de Arsénico (As) y Flúor (F <sup>-</sup> ) en el mundo (Fuentes: T. Tuutijärvi et al., 2009. Aliota P. et al., 2008).....	3
<b>Figura 2.</b>	Estados de México que presentan contaminación por fluoruros y/o arsénico.....	5
<b>Figura 3.</b>	a) Distribución del arsénico en el ambiente (Fuente: ARSENIC: Medical and biologic effects of enviromental pollutants, 1997), b) Evolución de las especies de arsénico en función del Eh y pH (10 <sup>-5</sup> mol/L de As) (Fuente: Vance, et al., 2005).....	9
<b>Figura 4.</b>	Distribución del flúor en el ambiente .....	9
<b>Figura 5.</b>	Sistema de recuperación de nanopartículas con propiedades magnéticas (Yavuz, C. et al., 2006).....	16
<b>Figura 6.</b>	Tipos de isothermas de adsorción e histéresis de Boer's .....	22
<b>Figura 7.</b>	Esquema de la metodología de trabajo propuesta para la presente investigación .....	35
<b>Figura 8.</b>	Representación grafica de los adsorbentes seleccionados para llevar a cabo la presente investigación.....	36
<b>Figura 9.</b>	Diagrama de flujo para la obtención de nanopartículas.....	37
<b>Figura 10.</b>	Caracterizador superficial de sólidos por el método BET .....	38
<b>Figura 11.</b>	Imagen del equipo de difracción de rayos X.....	38
<b>Figura 12.</b>	Imagen del TEM .....	39
<b>Figura 13.</b>	Imagen del SEM .....	39
<b>Figura 14.</b>	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).....	40
<b>Figura 15.</b>	Electroimán, fuente de corriente y columna de filtración .....	41
<b>Figura 16.</b>	Electroimán y fuente de poder .....	42
<b>Figura 17.</b>	Imagen del ultrasonic cleaner .....	42
<b>Figura 18.</b>	Agitador magnético modelo Cimarec de Thermo Sc. ....	43
<b>Figura 19.</b>	Sistema de Prueba de Jarras (Lab. Calidad del Agua).....	43
<b>Figura 20.</b>	Secuencia experimental de los ensayos de pre-tratamiento y del tratamiento final .....	48
<b>Figura 21.</b>	Difracción de rayos X de nanopartículas de a) $\gamma$ -FeO(OH), b) MgO, c) TiO <sub>2</sub> , d) óxidos de hierro de origen natural .....	56
<b>Figura 22.</b>	Micrografías de nano $\gamma$ -FeO(OH).....	57
<b>Figura 23.</b>	Micrografías de nano MgO.....	57
<b>Figura 24.</b>	Micrografías de nano TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 25.</b>	Nano Óxido de hierro a) natural, b) 4 horas en seco, c) 6 horas en metanol.....	57
<b>Figura 26.</b>	a) Curva de histéresis de nanopartículas de $\gamma$ -FeO(OH) y del medio filtrante, b) Muestras antes y después de filtración magnética. ....	57
<b>Figura 27.</b>	Tratamientos mecánicos en función del área superficial. ....	57
<b>Figura 28.</b>	Características fisicoquímicas de la fibra-matriz de la columna de filtración.....	58
<b>Figura 29.</b>	Calibración del electroimán a diferentes valores de corriente eléctrica .....	58
<b>Figura 30.</b>	Eficiencia en la remoción de As(III) por óxido de hierro natural empleando a) agitador por paletas y b) ondas de ultrasonido (C <sub>0</sub> As: 112 $\mu$ g/L, T <sup>o</sup> C: 25 $\pm$ 2, pH: 8 $\pm$ 0.2) .....	60
<b>Figura 31.</b>	Eficiencia en la remoción de As(III) por TiO <sub>2</sub> empleando a) agitador por paletas y b) ultrasonido (C <sub>0</sub> As: 127 $\mu$ g/L, T <sup>o</sup> C: 25 $\pm$ 2, pH: 8 $\pm$ 0.2) .....	60

---

## RESUMEN

La presencia de arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ) y de fluoruros en el agua subterránea representan una problemática a la salud pública, razón por la cual es necesario desarrollar alternativas nuevas y económicas para la remoción de dichos contaminantes mediante el uso de adsorbentes. En la actualidad, existe gran variedad de macro y micro adsorbentes; sin embargo, se observa un creciente interés por enfocar la investigación en el empleo de nanomateriales. En función a los antecedentes mencionados, el objetivo del presente estudio fue investigar la viabilidad del uso de nanopartículas de óxidos de hierro (obtenidos por corrosión y molienda mecánica), óxidos de titanio y óxidos de magnesio para remover arsenito y fluoruros del agua, así como proponer una alternativa de separación de dichas nanopartículas del medio acuoso.

Los adsorbentes fueron caracterizados por diferentes métodos como, área superficial específica por el método BET, difracción de rayos X, microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM), propiedades magnéticas (VSM). Así mismo se llevaron a cabo pre-tratamientos con la finalidad de evaluar la capacidad de remoción de arsénico trivalente y fluoruros que tienen los adsorbentes seleccionados. De los experimentos preliminares, se obtuvo que las nanopartículas de óxidos de hierro obtenidas por corrosión con características magnéticas fue la más idónea para remover  $\text{As}^{+3}$ , mientras que el óxido de magnesio (MgO) fue el más eficaz para remover fluoruros del agua.

De la caracterización a ambos materiales, se identificó que las nanopartículas magnéticas corresponden a un material microporoso con  $88,30 \text{ m}^2/\text{g}$ , compuesto principalmente por oxihidróxido de hierro (III) ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ), mientras que el MgO resultó ser un material cristalino de alta pureza en MgO con  $13.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se logró remover el 100% de  $\text{As}^{+3}$  en siete minutos empleando  $0.55 \text{ g/L}$  de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ . Respecto de la remoción de fluoruros ( $\text{F}^-$ ), con dosis superiores a  $0.4 \text{ g/L}$  y tiempos inferiores a 2 minutos se logró obtener agua con la calidad requerida por la OMS ( $<1.5 \text{ mg F}^-/\text{L}$ ). La capacidad máxima del  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  fue de  $2.2 \text{ mg/g}$ , mientras que del MgO fue de  $158 \text{ mg/g}$ . Se llevaron a cabo estudios de la cinética y un análisis a las isoterms de los procesos de adsorción, así como el análisis de los mecanismos de reacción. La filtración magnética óptima fue corroborada por los bajos contenidos de hierro en el agua tratada ( $\text{Fe} < 0,028 \text{ mg/L}$ ), así como los bajos contenidos de magnesio corroboraron la óptima filtración por membrana. En función a las eficiencias obtenidas se concluye que las nanopartículas de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  y MgO son adsorbentes altamente eficaces para la remoción de  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{F}^-$  respectivamente. Mediante el desarrollo del presente trabajo se hace una contribución al conocimiento corroborando la viabilidad de la aplicación de nanopartículas como medios de adsorción para la remoción de arsénico y fluoruros del agua, proponiendo además una forma sencilla y económica de separación del nanomaterial del medio acuoso.

**Palabras clave:** Arsenito, fluoruro, adsorbente, agua, nanopartícula.

---

## 1. INTRODUCCION

### 1.1. Problemática ambiental

El Arsénico (As) es un elemento que forma parte de una gran cantidad de cuerpos de agua subterráneos, y en muchos de los casos es frecuente encontrarlo asociado con el flúor ( $F^-$ ). Usualmente ambos elementos se encuentran en muy pequeñas cantidades, aunque suficientes para causar daños a la salud.

Mitigar la contaminación del agua por arsénico y flúor es un tema de prioridad para diferentes organizaciones a nivel mundial, debido a la aparición de enfermedades hídricas y efectos crónicos de envenenamiento en la población (Bocanegra et al., 2002). En todo el mundo, se estima que mas de 140 millones de personas consumen agua con niveles de arsénico que superan el limite permisible (10  $\mu\text{g/L}$ ) y otros 50 millones de personas estarían bebiendo agua con niveles mayores a 50  $\mu\text{g/L}$  de arsénico (Ravenscroft et al., 2009). La situación en América Latina es similar, existe aproximadamente 14 millones de personas en situación de riesgo por consumir aguas con altos contenidos de arsénico (M.I. Litter et al., 2012 y Bundschuh J. et al., 2006). Respecto del flúor, cerca de 200 millones de personas de 25 países están enfrentando el problema del exceso de flúor en las fuentes de agua (Bansiwal A. et al., 2009). Muchas partes del mundo como China, India, México, Estados Unidos, Argentina y varios países de África, presentan fuentes de agua con altas concentraciones de flúor (>1,50 mg/L); sin embargo, como muchas de estas fuentes de agua se encuentran en países en vías de desarrollo, no existe la practica de remover el flúor y el agua es suministrada sin tratamiento, como resultado mucha gente sufre los efectos de la fluorosis endémica crónica (Edmunds M. et al., 2005).

Una exposición crónica a concentraciones altas de arsénico puede provocar la aparición de arsenicosis o HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico) que es una enfermedad con alta incidencia en Asia y América Latina (Morgada M. et al., 2009). Esta enfermedad provoca desde lesiones a la piel, daños al sistema nervioso central, daño hepático hasta cáncer de piel y de órganos internos (M.I. Litter et al., 2010). La ingestión prolongada de arsénico a concentraciones superiores a 0,10 mg/L puede provocar no solo daños en la piel, si no también cáncer de hígado y pulmón (M. Tuzen *et al.*, 2009).

A diferencia del As, el flúor puede ser considerado como un mineral esencial para la salud humana pero en bajas concentraciones (OMS,1984); de hecho incluir una cantidad no mayor a 1 mg/L de  $F^-$  en la dieta diaria (agua, sal, pasta dental, sodas) ayuda a tener dientes y huesos saludables (Ali Tor et al., 2009); no obstante, lo contrario puede provocar varios problemas de salud como el moteado de los dientes, fluorosis dental y ósea, daño neurológico y desorden tiroidal (Y. Tang et al., 2009). Se ha observado que al ingerir entre 5 y 20 mg/día de fluoruros hay severas deformidades en los huesos y beber agua con 4 mg/L de flúor hace que los huesos se vuelvan frágiles y quebradizos (Grijalva H. *et al.*, 2001). Cabe resaltar que para la ocurrencia de estas enfermedades, deben existir variables que influyeran directamente el grado de absorción de los fluoruros ingeridos, tales como la edad, el estado nutricional, dosis, tiempo de exposición, estado de

salud y su grado de interacción con otros elementos, en especial con el calcio (Harrison P. et al., 2005).

Entre los países que han reportado la severidad de la ingestión de agua con  $As$  y  $F^-$  están Argentina, México, Estados Unidos, Hungría, India, Italia, China, Pakistán, Taiwán, Bangladesh, Vietnam y Chile, entre otros (Ortega-Guerrero, 2009; Aliota P. et al., 2008; Fernández *et al.*, 2005). Entre las zonas contaminadas en mayor proporción por flúor están Egipto, Libia, Argelia, Marruecos, Uganda y Kenia en África así como Australia, Nueva Zelanda y Japón (Aliota P. et al., 2008). Entre las zonas donde predomina la contaminación por arsénico están Estados Unidos, Chile, Canadá, Bolivia y Perú (Clido *et al.*, 2004).

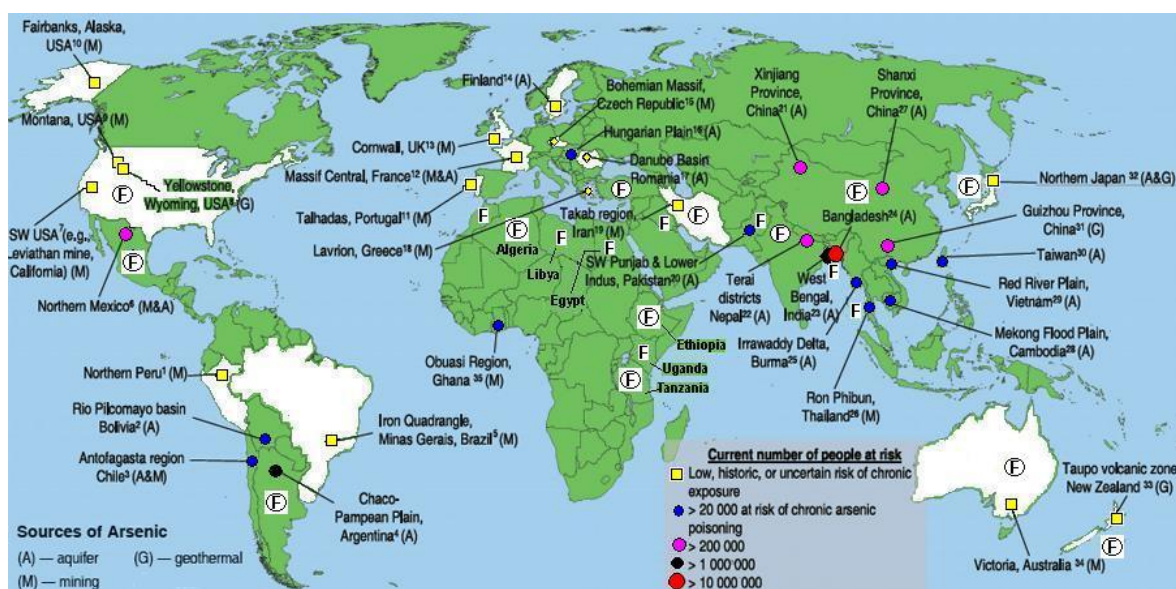


Figura 1. Presencia de Arsénico ( $As$ ) y Flúor ( $F^-$ ) en el mundo (Fuentes: T. Tuutijärvi et al., 2009. Aliota P. et al., 2008)

Durante los últimos 10 a 15 años, se ha detectado contaminación por arsénico en diferentes países de Latinoamérica, reportándose concentraciones de hasta 4000  $\mu g/L$  (Jochen Bundschuh, et al., 2012). En la tabla 1 se listan los lugares más vulnerables en cuanto a contaminación por arsénico y fluoruros en aguas subterráneas.

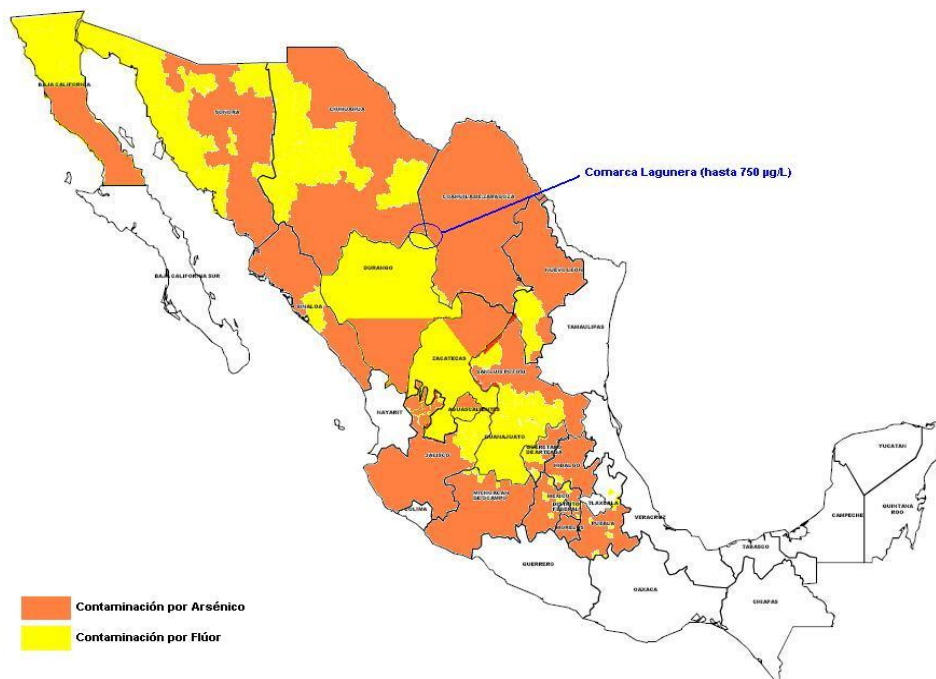
Tabla 1. Presencia de arsénico en países de Latinoamérica

País	Localidad	Concentración de $As$ ( $\mu g/L$ )	Referencia
México	Región Lagunera	0.080–624	Jochen Bundschuh, et al., 2012
Argentina	Buenos Aires	10-4000	Blanco M., et al., 2003
Perú	Puno	180	Castro de Esparza et al., 2010
Uruguay	Mercedes	9.9-58	Manganelli A. et al., 2007
Chile	Illapata	8.7 a 1252	Yáñez J. et al., 2005.



País	Localidad	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	Referencia
Argentina	Prov. del Chaco	4.2	Osicka, R. M et al., 2002
México	Sonora	7.82	Grijalva H. et al., 2001
Chile	Iquique	2.2	Sonia Guerrero R. et al., 1993
Paraguay	Alto Paraná, Concepción, San Pedro y Paraguari	> 1.5	Núñez Mendieta, 2011

La Republica Mexicana no ha sido ajena a estas problemáticas, estados de la zona centro, suroeste y noreste presentan contaminación natural por fluoruros y/o arsénico en el agua subterránea (Fig. 2). Se encontró que la contaminación por As y flúor se localiza en diferentes localidades de los estados de: Baja California Norte, Durango, Aguascalientes, Zacatecas, Morelos, Guanajuato, Sonora, Nuevo León, Chihuahua, Coahuila, San Luís de Potosí, Puebla, Sinaloa, Jalisco, Michoacán, Querétaro, México e Hidalgo (Armienta M.A. et al., 2008; Trejo Vásquez, 2007; Muñoz F., 2006; De Victorica Almeida et al., 2002; Castro Esparza et al., 2006). Siendo la zona más estudiada del país la Región Lagunera, que está ubicada entre los estados de Durango y Coahuila, en donde se encontró envenenamiento crónico por arsénico que afecto a seres humanos y animales (se halló pozos que tenían desde 8 hasta 624 µg/L de arsénico)(Castro Esparza et al., 2006). El 2007, Boochs P. W. et al., mencionó que el agua subterránea de la Comarca Lagunera representaba la principal fuente de agua potable para más de 2 millones de personas; sin embargo, el problema de la sobreexplotación del acuífero está provocando el incremento de las concentraciones de arsénico, registrando hasta 750 µg/L. Entre otras zonas del país están el Valle de Guadiana-Durango, que presentó concentraciones entre 35 y 60 µg/L de arsénico (Flores E. et al., 2009). En Zimapan-Hidalgo, se reportó concentraciones de hasta 490 µg/L (Pérez-Moreno et al., 2006). En zonas urbanas de Hermosillo, estado Sonora las concentraciones de flúor se extendieron desde 1.5 a 2.8 mg/L, pero en las fuentes individuales se registró concentraciones de hasta 7.8 mg/L. En Abasolo, estado de Guanajuato, se registró niveles promedios entre 0.9 y 4.5 mg F<sup>-</sup>/L y la más alta concentración puntual fue de 8 mg F<sup>-</sup>/L. En la ciudad de Durango, se ha estimado que casi el 95% de los residentes están expuestos a concentraciones de flúor >2 mg/L (Fawell J. et al., 2006). Hurtado y Gardea-Torresdey (2005) reportó niveles altos de fluoruros en agua potable de la región de Los Altos de Jalisco, donde los pozos de más del 40% de los municipios tuvo >1.5 mg F<sup>-</sup>/L y en Teocaltiche se midió hasta 17.7 mg F<sup>-</sup>/L.



**Figura 2. Estados de México que presentan contaminación por fluoruros y/o arsénico.**

En el estado de Chihuahua, la problemática del arsénico y flúor es crítica debido a que el agua subterránea es el principal recurso para el suministro de agua potable tanto público, como industrial y agrícola. En todo el estado se cuenta con 61 acuíferos, de los cuales 17 se encuentran en condiciones de sobre-explotación (Comisión Nacional del Agua-CONAGUA, 2005). Uno de los más recientes estudios sobre la ocurrencia de arsénico en las fuentes de agua de la zona, reportó niveles máximos de 376  $\mu\text{g As/L}$  en el Municipio de Meoqui, 277  $\mu\text{g As/L}$  en el Municipio de Julimes, 128  $\mu\text{g As/L}$  en el Municipio de Rosales y concentraciones menores a 100  $\mu\text{g As/L}$  pero mayores a 25  $\mu\text{g As/L}$  en el Municipio de Delicias (Espino Valdés, et al., 2009). Por otro lado la problemática del flúor es más crítica aun debido a que tan solo en algunos estados del país (San Luís de Potosí, Aguascalientes y Distrito Federal) se han realizado estudios sobre el grado de exposición de la población a suministros de agua contaminados por fluoruros. Pozos de agua ubicados en el Municipio de Meoqui, presentaron concentraciones entre 4.8 y 5.9  $\text{mg F}^-/\text{L}$  (Armienta M.A. et al., 2008).

## 1.2. Impactos en la salud humana

Los graves impactos a la salud por la ingestión prolongada de agua con altas concentraciones de flúor y arsénico han sido investigados y registrados a lo largo de muchos años y en diversas partes del mundo.

### 1.2.1. Fluoruros

La relación entre el flúor y la salud humana ha sido intensamente estudiada en los últimos años y es ampliamente admitido que pequeñas cantidades de flúor en la dieta puede ayudar a prevenir caries dentales y fortalecer los huesos (Ozsvath David., 2009). Respecto a los daños a la salud que estaría ocasionando la ingestión prolongada de agua contaminada con elevadas dosis de flúor, varían de autor a autor, que en varios de los casos caen en contradicción. Es así que según

---

David Ozsvath, 2009 el exceso de flúor provoca enfermedades como fluorosis dental y fluorosis esquelética, fracturas de hueso, cálculos renales, daños en la función tiroidea y bajos niveles de inteligencia en los niños. Yulin Tang et al., 2009 y S. Kagne et al., 2009 dicen que además de lo antes mencionado también habría daño neurológico. Por otro lado, Paul Harrison, 2005 menciona que las investigaciones actualmente disponibles no permiten estimar el verdadero impacto de la fluoración en los trastornos óseos, al sistema inmune, a los riñones, a la reproducción humana o a la tiroides; sin embargo, si halló evidencia de que altos niveles de flúor en el agua reduce el nivel de inteligencia (IQ) de los niños, esto último concuerda con lo mencionado por David Ozsvath, 2009. Por otro lado, Takaaki Wajima et al., 2009 dice que el flúor es extremadamente tóxico para el cuerpo humano porque su alta electronegatividad le permite adherirse al calcio de los dientes y huesos provocando osteoporosis en niños y adultos.

En general, la mayoría de los expertos ambientales de la salud creen que los efectos perceptibles pero sutiles del flúor deben considerarse “precursores” de efectos más serios, como limitaciones del movimiento articular, calcificación de ligamentos del cuello, deformidades invalidantes de la columna, compresión de la médula espinal y efectos neurológicos (Puche R. et al., 2007).

**Rutas de exposición:** La principal vía de incorporación del flúor en el organismo humano es la digestiva. Se absorbe rápidamente en la mucosa del intestino delgado y del estómago por un simple fenómeno de difusión. El flúor contenido en el agua potable se absorbe casi totalmente (95-97%) y en menor proporción el unido a los alimentos. Una vez absorbido, el flúor pasa a la sangre y difunde a los tejidos, fijándose específicamente en los tejidos calcificados por los que tiene gran afinidad, como son los huesos y los dientes. Se excreta fundamentalmente por la orina (Gladys Gómez et al., 2002). Existen diferentes vías de administración del flúor: fluoración de las aguas de consumo público, aguas de mesa con flúor, fluoración de los alimentos, como sal, leche, harina o cereales, suplementos dietéticos fluorados, geles fluorados, pastas de dientes fluoradas, entre otros.

Un consumo excesivo de flúor (aproximadamente por encima de 1,5 mg/litro) de forma prolongada, durante la formación de los dientes puede provocar fluorosis dental. En su manifestación leve, provoca decoloración y en los casos más graves, el esmalte de los dientes se corroe. También puede provocar fluorosis esquelética, lo cual ocurre cuando el fluoruro debilita la estructura ósea incorporándose a la matriz mineral del hueso. Esa enfermedad se ha observado en la India, en China y en África.

### 1.2.2. Arsénico

La presencia de arsénico en las fuentes de agua para consumo humano es un problema de salud pública mundial por que ocasiona severos daños a la salud, es por ello que la EPA y la OMS lo han clasificado como elemento carcinogénico del grupo A.

La permanente ingestión de aguas con elevadas concentraciones de As puede provocar serias lesiones debido a que tiene la capacidad de depositarse y distribuirse en diferentes órganos, principalmente en la piel, pulmón, hígado,

---

riñón, vejiga, sistema nervioso y corazón. La enfermedad característica es la arsenicosis conocida también como HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico), cuyo cuadro clínico incluye la hiperqueratosis palmoplantar, cáncer de piel y de otros órganos internos, así como efectos neurológicos, problemas cardiacos y daño hepático (M.I. Litter et al., 2010, Espino Valdés et al., 2009, Morgada M. et al., 2009). Los primeros efectos suelen ser los cutáneos y surgen tras una exposición de 5 a 15 años si la dosis es 0.01 mg As/kg por día y de 0.5 a 3 años con dosis mayores a 0.04 mg As/kg por día (Galindo et al., 2005)

Al igual que en el caso del flúor, los estudios epidemiológicos indican que el grado de toxicidad del As depende del tiempo de exposición, hábitos alimenticios de la población expuesta, la presencia de otros elementos en el agua (Se, Zn o Sb) y el grado de asimilación de estos elementos (Fernández, et al., 2005).

**Rutas de exposición:** Es principalmente por vía oral, por inhalación y rara vez por vía cutánea. Si se ingiere arsénico en agua, tierra o alimentos, la mayor parte del arsénico puede pasar rápidamente a la corriente sanguínea. Si se respira aire que contiene polvos de arsénico, muchas de las partículas se depositarán en el interior de los pulmones, y la mayoría del arsénico en estas partículas pasa de los pulmones a la sangre. Si es la piel la que entra en contacto con el suelo o agua contaminada con arsénico, solamente una pequeña cantidad entrará al cuerpo, por lo que este tipo de exposición es de menor incidencia (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR).

El arsénico después de ser absorbido pasa al torrente sanguíneo y es distribuido en los diferentes órganos; se deposita principalmente en la piel, el pulmón, hígado, riñón, sistema nervioso y corazón ocasionando afecciones crónicas. En el cuerpo, el hígado transforma cierta cantidad de arsénico a la forma orgánica, que es menos perjudicial. Tanto la forma inorgánica como la orgánica abandonan el cuerpo en la orina. La mayoría del arsénico abandona el cuerpo en unos días, pero alguna cantidad permanecerá en el cuerpo durante meses o más tiempo por su capacidad de bioacumularse. Otras vías de excreción menos importantes son heces, sudor, leche materna, piel y sus anexos pelos y uñas (Goodman y Gilman, 1991; Bocanegra, et al., 2002). La dosis tóxica de arsénico inorgánico en el adulto es de 0,5 mg/kg y es potencialmente mortal de 2-3 mg/kg. Aunque en promedio la dosis letal en humanos varía entre 500 mg/kg y 1,5 mg/kg de peso corporal (Suárez Solá, et al., 2004). Se estima que los síntomas aparecen tras una exposición de 5 a 15 años para dosis de arsénico inorgánico de 0.01 mg/kg por día y de 0.5 a 3 años para dosis superiores a 0.04 mg/kg por día. (Galindo, et al., 2005).

### **1.3. Origen y especies de arsénico y flúor en el agua**

#### **1.3.1. Arsénico**

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y también como producto de la actividad antropogénica, así mismo dadas sus características químicas se clasifican en arsénico orgánico e inorgánico.

---

La presencia natural del arsénico en el agua se debe al ascenso de fluidos magmáticos e hidrotermales, emisiones volcánicas a la atmósfera y disolución de minerales con arsénico durante la meteorización. (Fernández, et al., 2005). Se ha estimado que la abundancia de arsénico en la corteza terrestre es de 1.8 mg/kg, con 1 mg/kg para la corteza terrestre continental. (Martínez, et al., 2005). Es poco común encontrar arsénico como elemento puro, los minerales naturales más comunes que contienen arsénico son la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), el realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ), el oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y el trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ); (Bocanegra, et al., 2002). La presencia antropogénica del arsénico se debe principalmente a la actividad minera, procesos metalúrgicos como la fundición de minerales, combustión de combustibles fósiles, uso de plaguicidas y preservantes de la madera (Fernández, et al., 2005). El arsénico también está presente en alimentos como peces, frutas y vegetales, se estima que el 90% del arsénico en estos alimentos es orgánico (menos tóxico) y solo el 10% es arsénico inorgánico (altamente tóxico); sin embargo, cuando otros alimentos como la leche, cereales y carne de cerdo están contaminados, la situación es invertida en cuanto a la concentración, es decir contiene un 90% de arsénico inorgánico. (Martínez, et al., 2005).

El carácter químico del arsénico es inestable y cambia fácilmente de estado de oxidación o forma química a través de reacciones químicas o biológicas que son comunes en el medio ambiente. Por ello, la movilidad de arsénico es básicamente controlada por las condiciones REDOX, el pH, la actividad biológica y las reacciones de adsorción y desorción (Fernández, et al., 2005). El arsénico presenta cuatro estados de oxidación bajo condiciones normales siendo las más comunes en estado trivalente (arsenitos) y pentavalente (arsenatos). En aguas naturales de pH 5 a 9 predominan las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . El  $\text{As}_0$  y  $\text{As}_3^-$  son raros en ambientes acuáticos. Las condiciones que favorecen la oxidación química inducen el cambio a especies pentavalentes y aquellas que favorecen la reducción cambian el equilibrio al estado trivalente, siendo los arsenitos  $\text{As}^{+3}$  más tóxicos que los arsenatos  $\text{As}^{+5}$ . (Vance D.B., et al., 2005). La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio donde se encuentre. La escala de toxicidad decrece de la manera siguiente:  $\text{AsH}_3$  Arsina >  $\text{As}^{+3}$  inorgánico >  $\text{As}^{+3}$  orgánico >  $\text{As}^{+5}$  inorgánico >  $\text{As}^{+5}$  orgánico > compuestos arsenicales y As elemental. (Cabrera, et al., 2005).

La figura 3 esquematiza la dinámica del arsénico natural y antropogénico en el medio ambiente (a) y en el agua (b).

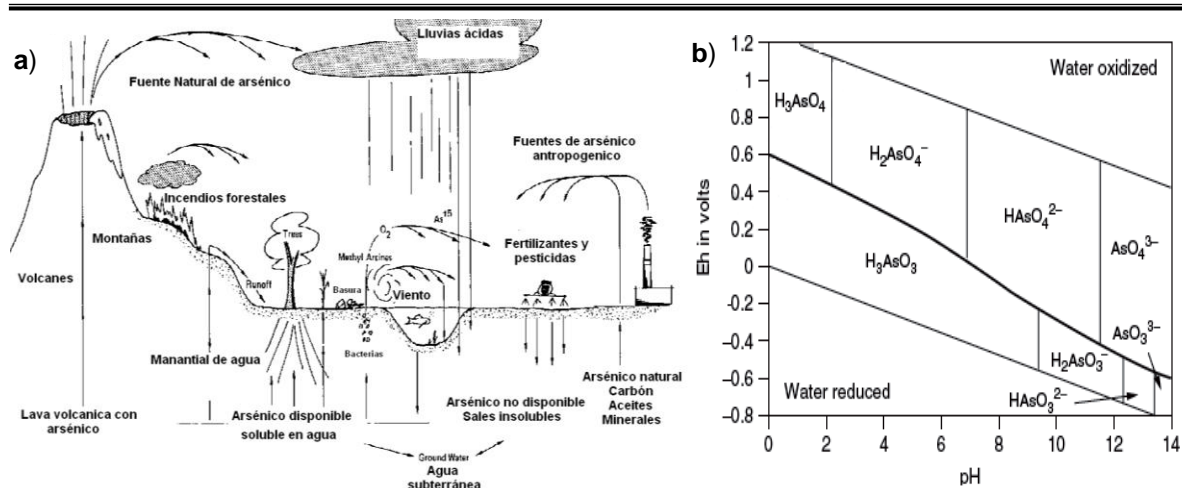


Figura 3. a) Distribución del arsénico en el ambiente (Fuente: ARSENIC: Medical and biologic effects of enviromental pollutants, 1997), b) Evolución de las especies de arsénico en función del Eh y pH ( $10^{-5}$  mol/L de As) (Fuente: Vance, et al., 2005)

### 1.3.2. Fluoruros

Se encuentra en la naturaleza como fluoruro cálcico o fluorita ( $CaF_2$ ), también esta en minerales como la criolita y fluorapatita (Gómez G. et al., 2002). Su principal característica es su gran electronegatividad que lo predispone a combinarse con otros elementos y su solubilidad en el agua es muy alta.

La presencia de fluoruros en agua subterránea está asociada a la del arsénico, ya que provienen de la meteorización de minerales de origen volcánico. Mientras que el flúor antropogenico está presente principalmente en los clorofluorocarbonos (CFC), halocarbonos, cuyo efecto principal es el efecto invernadero. El flúor también se encuentran presente en gran parte de los comestibles ingeridos por el ser humano como peces marinos, te, leche y sal fluoradas, lechuga, espinaca, papas y en dentífricos y medicamentos; sin embargo, el mayor aporte de fluoruros al organismo procede del agua potable.

La figura 4 esquematiza la dinámica del flúor natural y antropogénico en el medio ambiente.

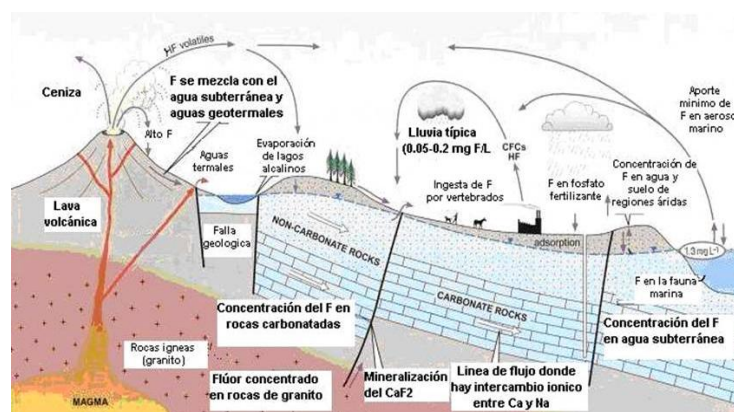


Figura 4. Distribución del flúor en el ambiente

---

#### 1.4. Normatividad

Considerando los casos de millones de personas afectadas en diversas partes del mundo por los efectos tóxicos del arsénico y de fluoruros, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha clasificado al arsénico como carcinogénico del grupo "A" por lo que recomienda como concentración máxima de 10 µg As/L en el agua potable (OMS, 2004).

Respecto del fluoruro se ha admitido que pequeñas cantidades de este elemento en la dieta puede ayudar a prevenir caries dentales y fortalecer los huesos (Ozsvath David., 2009). A la fecha hay controversia respecto a los rangos óptimos de fluoruros en el agua. En trabajos recientes, M. Mohapatra et al. (2009) menciona que niveles de fluoruros menores a 0.5 mg/L trae como consecuencia caries dental, niveles entre 0.5 y 1.5 mg/L garantiza una salud óptima de los dientes y concentraciones mayores a 1.5 mg/L provocaría fluorosis dental y esquelética, así como fractura de hueso. La misma OMS clasifica al fluoruros como un componente químico de significación para salud, por lo que recomienda 1,5 mg F<sup>-</sup>/L como valor guía (OMS, 2004). Por otro lado la Comunidad Económica Europea clasifica al fluoruros como un parámetro indeseable en cantidades excesivas por lo que establece concentraciones máximas de acuerdo a la temperatura de la zona, de 8 a 12°C un valor de 1.5 mg F<sup>-</sup>/L y de 25 a 30°C un valor de 0.7 mg F<sup>-</sup>/L. En México, la modificación a la norma NOM-127-SSA1-1994 establece que la concentración máxima de arsénico en el agua potable debe ser 25 µg/L (2005) y 1.5 mg/L para los fluoruros en agua potable y 0.7 mg/L en agua embotellada. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2003) indica que el nivel máximo de fluoruros en agua potable es 4 mg/L.

Al respecto, a principios de 1990, a petición de la EPA, el Consejo Nacional de Investigación (NRC) revisó la base científica de los efectos en la salud del fluoruro ingerido. En respuesta a la solicitud de la EPA, la NRC convocó a la Comisión de fluoruro en el agua potable, la misma que luego de seis sesiones llevadas a cabo entre agosto de 2003 y junio de 2005, preparó el informe respectivo que contempló la revisión de los efectos toxicológicos, epidemiológicos y clínicos del fluoruro ingerido por vía oral en el agua potable y otras fuentes. El comité no apreció riesgo para la salud por la falta de exposición al fluoruro o la eficacia del fluoruro en la prevención de la caries dental, llegando a la conclusión unánime de que la concentración de 4 mg/L para el fluoruro se debe reducir, sin mencionar una concentración recomendable (Committee on Fluoride in Drinking Water).

En la tabla 2 y 3 se presentan diferentes valores guías para la concentración de arsénico y fluoruros, establecidos por los organismos reguladores de cada país (Litter Marta I. Mansilla H. D.; 2003, EPA 2003, OMS 2004, NOM-127-SSA1-1994).

**Tabla 2. Concentraciones máximas de arsénico fijadas por diferentes países**

País/ Organización	Concentración de As (mg/L)	País/ Organización	Concentración de As (mg/L)
OMS	0.01	India	0.05
EPA (USA)	0.01	China	0.01
Unión Europea	0.01	Bangladesh	0.05
México	0,025	Japón	0.01
Canadá	0.01	Argentina	0.01
Australia	0.007	Sudáfrica	0.01

**Tabla 3. Concentraciones máximas de fluoruros fijadas por diferentes países**

País/ Organización	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	País/ Organización	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)
OMS	1.5	India	1.2
EPA (USA)	4.0	China	1.0
Unión Europea	0.8	Bangladesh	1.0
México	1.5 (agua potable) 0.7 (agua embotellada)	Japón	0.8
Canadá	1.5	Argentina	1.7
Australia	1.5	Sudáfrica	1.0

### 1.5. Alternativas de tratamiento

Para resolver el problema, actualmente existen diversas tecnologías de tratamiento de agua disponibles para lograr los exigentes niveles de remoción de arsénico y fluoruros requeridos para el agua de consumo humano. Hoy en día como parte de las tecnologías emergentes esta el empleo de nano-materiales como medios de adsorción tanto de arsénico como de fluoruros. En el presente trabajo se investigará la viabilidad del uso de nanopartículas para la remoción de arsénico y fluoruros, por procesos de adsorción.



---

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Tecnologías convencionales

Actualmente a nivel mundial, existen diversas tecnologías para la remoción de arsénico y flúor. Entre los procesos más comunes para remover arsénico del agua, se tienen los tratamientos fisicoquímicos como la oxidación, coagulación y precipitación, adsorción, intercambio iónico, filtración por membranas y electrodiálisis inversa. Hoy en día se cuenta también con tratamientos naturales como el tratamiento biológico y nuevos desarrollos como la fitorremediación, electrocoagulación y el tratamiento electrocinético (D'Ambrosio M., 2005). Mientras que para remover el flúor se tiene principalmente el uso de membranas (osmosis inversa y electrodiálisis), los procesos de adsorción (alúmina activada, alúmina modificada, arcillas, huesos, carbón, chitosan, zeolitas y biosorbentes) (Mohapatra M., et al, 2009), la coagulación y precipitación e intercambio iónico (Ma. Teresa Leal Ascencio).

En las tablas 4 y 5 se detallan una amplia gama de tecnologías convencionales para la remoción del arsénico y del flúor respectivamente. En ellas se discuten las ventajas y desventajas de cada tecnología así como las eficiencias reportadas por las mismas. Varias de estas tecnologías han demostrado funcionar adecuadamente a escala de laboratorio o piloto y en algunos casos a nivel domiciliario, y solo el proceso de coagulación-precipitación ha sido implementado a nivel de planta de tratamiento. Sin embargo, para definir la alternativa más adecuada de remoción de flúor y/o arsénico, se debe tener en cuenta la sostenibilidad del proceso en el mediano y largo plazo. Para analizar ello hay que tener en cuenta variables como costos de instalación, operación y mantenimiento, eficiencia de proceso, generación de residuos, insumos químicos que se demanden, entre otros.

Dada la naturaleza superficial y selectiva de los procesos de adsorción, este método ha resultado ser muy eficiente en la remoción de arsénico. En la Tabla 4 se puede observar que los óxidos de hierro son los medios adsorbentes más eficaces y económicamente accesibles, se reportaron eficiencias hasta del 99.95% de  $As^{+5}$  y 98% de  $As^{+3}$ , mientras que los adsorbentes reportados con mayores eficiencias para la remoción de fluoruros (Tabla 5) fueron los hidróxidos de magnesio (L. Feenstra et al., 2007) y la alúmina activada (Trejo R. et al., 2007). Así mismo, la alúmina activada es capaz de remover hasta un 95% de arsenatos pero no es capaz de remover arsenitos, mientras que los óxidos de hierro han sido los mejores sorbentes gracias a la afinidad química que existe entre los hidróxidos de hierro y los iones de arsénico (99.95% de  $As^{+5}$  y 98% de  $As^{+3}$ ) (Petkova S., et al., 1998. Maiti A., et al., 2007). Este proceso es capaz de remover el arsénico en medios muy alcalinos ( $pH > 10.5$ ) y con alta dureza, no se requieren otros productos químicos y es altamente selectivo hacia el  $As^{+5}$  (M.I. Litter et al. 2010). Es una alternativa útil para abastecer de agua a comunidades o al hogar. Pese a que se cuenta con una gran variedad de adsorbentes (óxidos de aluminio, alúmina activada, óxidos e hidróxidos de hierro, dióxido de titanio, óxido de cerio, hierro valencia cero, zeolitas arcillas, biosorbentes) (Ravenscroft et al., 2009), no se han logrado reducir los tiempos ni la cantidad de adsorbente que se demanda, razón por la cual se continúa explorando el desarrollo de nuevos materiales y mejorando la eficiencia de los ya existentes, llegando a enfocar la investigación en el campo de los nanomateriales.

---

Para remover arsénico y flúor del agua de forma conjunta, se tiene la precipitación (sulfato de aluminio), la adsorción (alúmina activada), el uso de membranas (la osmosis inversa), la electrodiálisis y el uso de resinas de intercambio iónico. Por otro lado, procesos como el uso membranas y la electrodiálisis han demostrado ser sumamente eficientes y pueden ser útiles si al mismo tiempo se necesita desmineralizar el agua o reducir otros elementos contaminantes, la gran desventaja son los costos de operación y mantenimiento y los bajos porcentajes de agua de recuperación (normalmente < 54%) (M. Sir. et al., 2012, M.I. Litter et al., 2010, Clido J., et al., 2003). El empleo de resinas de intercambio iónico resulta poco viable porque sigue siendo un proceso costoso que además no es capaz de remover los arsenitos ( $As^{+3}$ ) del agua y la eficiencia de remoción de flúor depende mucho de la calidad de agua a tratar. Mientras que, el proceso de coagulación-precipitación, método más usado a gran escala, ha resultado ser eficiente para remover el flúor (mayor a 90%) y arsenatos ( $As^{+5}$ ) (74%), pero es muy poco eficiente para remover arsenitos ( $As^{+3}$ ); así mismo hay una gran demanda de productos químicos y por ende la generación de cantidades grandes de lodos que requieren de adecuado tratamiento y disposición final.

## **2.2. Tecnologías innovadoras**

Hoy en día se cuenta con diferentes tratamientos en vías de desarrollo para la remoción de arsénico y flúor del agua.

En el campo de la remoción del arsénico, se viene investigando y en varios casos probando con éxito cinco tecnologías innovadoras. La nano-remediación, la bioremediación, la fitoremediación, la remediación in situ y la oxidación fotoquímica. La nano-remediación involucra la aplicación de diversos nanomateriales adsorbentes (nanopartículas magnéticas, nanopartículas de óxido de hierro y de titanio, entre otras), nanomembranas y nanofiltros. Mientras que para la remoción de flúor, recientes investigaciones apuntan a hacer más eficientes procesos como la adsorción (adsorbentes como bauxita, barro rojo, laterita, arcillas, y adsorbentes en base a óxido de magnesio, a carbón como grafito, fullereno y zeolitas), el uso de membranas (diálisis) y la biosorción. En las tablas 6 y 7 se hace una breve descripción de cada uno de los procesos mencionados, una descripción de las ventajas y desventajas de los procesos así como las eficiencias alcanzadas hasta el momento.

Actualmente el uso de superficies adsorbentes tiene un lugar principal en la investigación. Desde la década pasada hasta hoy, el objetivo de muchos investigadores es continuar explorando el desarrollo de nuevos materiales haciéndolos accesibles y mejorando la eficiencia de los ya existentes. Dentro del mundo de los adsorbentes se observa que hay un gran y creciente interés por enfocar la investigación en el campo de la nanotecnología. En las tablas 6 y 7 se pudo observar que remover el arsénico del agua con nanopartículas de óxidos que poseen propiedades magnéticas es un proceso prometedor y atractivo porque se trata de una forma sencilla de abordar el problema al hacer uso de campos magnéticos (imanes), lo cual significaría el poder prescindir de la energía eléctrica, recurso del cual carecen muchas comunidades. Si bien las nanopartículas usadas en experiencias anteriores eran costosas, el objetivo ahora es proponer materiales económicamente accesibles. Otra alternativa interesante

---

es la aplicación de nanopartículas de dióxido de titanio, su uso como agente fotocatalizador (para oxidar el  $\text{As}^{+3}$  en  $\text{As}^{+5}$ ) ha sido ampliamente estudiado (Paritam K. Dutta et al., 2004, Fu-Shen Zhang et al. 2006), sin embargo; hace falta investigar más a fondo los mecanismos que se dan cuando se emplea dicho material como adsorbente para remover arsénico del agua.

En cuanto a las tecnologías para remover flúor del agua, se pudo observar que se han venido desarrollando novedosos nano-adsorbentes que prometen altas capacidades de remoción, sin embargo; varios de estos materiales son aún muy caros para ser considerados en tratamientos a mediana escala. Por lo pronto, la afinidad que existe entre la alúmina activada y el flúor ha llevado a optimizar el proceso mediante la síntesis de nuevos nano-adsorbentes que involucran al aluminio, a los óxidos de hierro y los óxidos de magnesio.

### **2.3. La Nanotecnología en el tratamiento de aguas**

El empleo de la nanotecnología está siendo cada vez más importante tanto en el campo científico, industrial como en la remediación ambiental. En el campo del tratamiento del agua, la nanotecnología ha permitido el diseño de nuevos materiales que se caracterizan por ser más selectivos, más eficientes, inocuos, ser mejores adsorbentes y ofrecer más resistencia química, térmica y mecánica. Suelen tener tamaños menores a 100 nm.

Muchos investigadores sostienen que la nanotecnología podría transformar el agua contaminada en agua apta para consumo humano, saneamiento y riego; pues ofrece alternativas más económicas, eficientes y duraderas, por que podrían mitigar los problemas del agua si se resuelven los retos técnicos que presenta la remoción de contaminantes como bacterias, virus, arsénico, mercurio, flúor, pesticidas, etc. (David Grimshaw, 2009).

Hoy en día ya se encuentran en el mercado una gran variedad de dispositivos que incorporan adelantos nanotecnológicos para el tratamiento de aguas, por ejemplo las membranas de nanofiltración para eliminar sales disueltas y microcontaminantes, pero aun siguen siendo muy costosos. Un equipo de científicos de la India y EE. UU. desarrollaron filtros hechos con nanotubos de carbono que tienen el poder de eliminar bacterias y virus con más eficacia que las membranas de filtración convencionales (Rensselaer, 2004). Las arcillas (attapulgita) y las zeolitas naturales que tienen tamaño nanométrico también son usados en los nanofiltros (Khider K. et al., 2004). Los nanocatalizadores gracias a su diminuto tamaño pueden degradar los contaminantes químicamente. Entre los nanomateriales de mayor impacto en el tratamiento de aguas están las nanopartículas magnéticas, pues tienen grandes superficies en proporción a su volumen y se unen con facilidad a contaminantes como el arsénico que luego pueden ser eliminadas mediante un imán (Cafer T. Yavuz *et al.*, 2006).

Entre las ventajas y desventajas del uso de nanomateriales para el tratamiento del agua se tiene:

#### **Ventajas:**

- 
- La capacidad de adsorción de las nanopartículas es altísima debido a su elevado valor de área superficial
  - Se minimiza el uso de insumos químicos
  - Se reduce drásticamente el volumen de lodos generados.
  - Hay una gran variedad de nanopartículas comercialmente disponibles.

**Desventajas:**

- Son las mismas que se presentan en un proceso de adsorción convencional, es decir la dificultad de separar el material del líquido.
- El reducido tamaño de las nanopartículas podría ser un riesgo a la salud para quien lo manipule, debido a su fácil incorporación en el ser humano.
- Disposición final adecuada para el material agotado.
- Costos aun elevados de nanomateriales comercialmente disponibles.

**¿Cómo separar las nanopartículas del agua?**

Definitivamente la mayor dificultad de trabajar con partículas tan pequeñas es separarlas del medio acuoso, de hecho es casi imposible separarlas por medios convencionales. Recuperar nanopartículas es especialmente difícil por su tamaño y sobretodo porque tienden a formar mezclas con otras sustancias que son complejas y difíciles de separar (Olesya M. et al., 2010). Las nanopartículas (fase dispersa) suspendidas en el agua (fase dispersora) forman un Sistema Coloidal, donde el tamaño de dichas partículas varían entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$  (Myakonkaya et al., 2009). Una suspensión coloidal se caracteriza por que las partículas son tan pequeñas que chocan con las moléculas del medio haciendo que las partículas se mantengan en suspensión, este movimiento al azar se llama movimiento browniano. Lo que se busca en tratamiento de aguas es romper esa suspensión y hacer que las nanopartículas puedan precipitar.

Entre los procesos de separación y/o recuperación de nanopartículas del agua más utilizados están: filtración por membranas, floculación y coagulación, centrifugación, electroforesis capilar, cromatografía en gel y campos magnéticos. Notar que la mayoría de estos procesos son parte de los propuestos como tecnologías convencionales e innovadoras para remover As y F-.

La filtración por membranas no solo sirve para separar nanopartículas, también es utilizada como una alternativa a la adsorción, la floculación y la destilación. Se dividen en microfiltración (0.1-10 $\mu\text{m}$ ), ultrafiltración (2-100nm), nanofiltración (0.5-10 nm) y ósmosis inversa (0.1-5 nm) que se emplean de acuerdo al tamaño de elementos a separar. Se incluye también procesos como la diálisis, la electrodiálisis y electrodiálisis reversible. El proceso está en capacidad de resolver el problema de contaminación por arsénico y fluoruros, puesto que una membrana puede remover desde virus y bacterias hasta sales disueltas del agua.

Similar situación se tiene con la coagulación y floculación, porque al neutralizar las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas se puede quitar turbiedad y otros contaminantes como el arsénico y el flúor. Pero como es muy difícil eliminar nanopartículas a través de procesos convencionales como este, Sirikarn Surawanvijit et al. 2009, sugiere que después de la formación de agregados de nanopartículas (micrones) se utilice la ultrafiltración como un

paso final para tratar el agua. Por lo tanto, este proceso no solo separa y/o recupera el sólido del agua, si no también remueve directamente el arsénico y el flúor del agua.

La centrifugación (método por el cual se pueden separar partículas sólidas insolubles de diferente densidad del agua mediante movimientos de rotación constante y rápido, lo cual hace que las partículas de mayor densidad vayan al fondo y las más livianas queden en la parte superior), la cromatografía (técnica basada en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes) y la electroforesis capilar (técnica utilizada para separar las diferentes moléculas presentes en una disolución de acuerdo a la relación masa/carga de las mismas) son técnicas muy eficientes en la separación de dos fases, pero todas ellas son aplicadas a nivel de laboratorio y en investigaciones muy puntuales. Contemplar uno de estos dispositivos como método de separación de las nanopartículas del agua, resulta técnicamente inviable si se tratara de incorporarlo como parte de un proceso de tratamiento.

Respecto al uso de campos magnéticos se sabe que es un procedimiento de uso limitado por que solo aplica a la separación de materiales magnéticos como los que tienen hierro en su composición. La separación se hace pasando la mezcla de agua mas nanopartículas a través de una columna que está bajo la influencia de un campo magnético, provocando que el nanomaterial magnético se adhiera y quede atrapado en el medio filtrante (<http://www.slideshare.net/guest3b3852/mezclas-presentation>). Yavuz, C. et al., 2006 desarrollo un estudio donde descubrió que las nanopartículas de magnetita podían ser retenidas en una columna rellena de lana metálica, gracias a la aplicación de un campo magnético (Fig. 5).

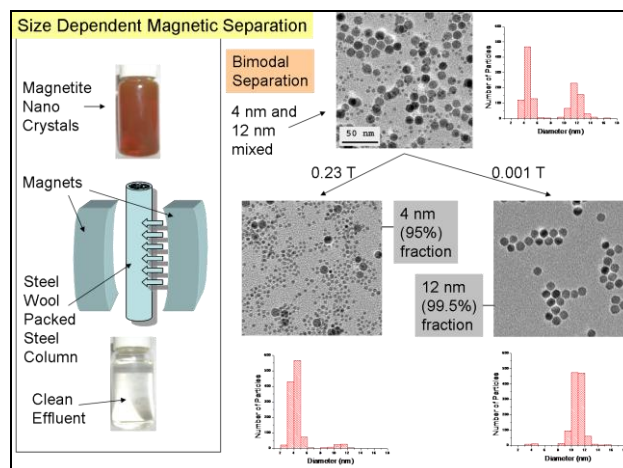


Figura 5. Sistema de recuperación de nanopartículas con propiedades magnéticas (Yavuz, C. et al., 2006)

### 2.3.1. Aplicación de la nanotecnología en la remoción de arsénico

El desarrollo de la nanotecnología ha ampliado la variedad de los adsorbentes disponibles. Es así que la remoción de arsénico con nanopartículas ha mostrado dar prometedores resultados (Ver Tabla 8).

- 
- Kaushik Gupta et al., 2009 investigó la remoción de arsénico usando nano-óxido bimetálico de hierro (III) y titanio (IV) como superficie de adsorción, alcanzando eficiencias de hasta el 100% con dosis de 40 g/L y del 98% con 38 g/L, en ambos casos con tiempos de 4 h y 300 rpm de agitación. El tamaño de partícula fue de 11 nm.
  - Saidur Rahman et al., 2010 empleó nanopartículas de magnetita-maghemita para remover arsénico y cromo. Reporta que la adsorción máxima (99%) de arsénico fue a pH igual a 2 con capacidades de adsorción de 3,69 mg/g para el As (III) y 3,71 mg/g para el As (V), para ambos casos la concentración inicial fue de 1,5 mg/L. Este adsorbente comercial tuvo de 20 a 40 nm de tamaño y 49 m<sup>2</sup>/g. A pH de 7 se reporta un 90% para As<sup>+5</sup> y As<sup>+3</sup>, para una dosis de 0.4 g/L y 1.5 mg As/L.
  - También se han usado nanopartículas de hierro valencia cero, para remover arsénico (V) del agua (Morgada M. et al., 2009). En este ensayo se lograron eficiencias próximas al 90% con dosis de 0.05 a 0.1 g/L, el tiempo de contacto fue de 150 min y 150 rpm de agitación. Por otro lado, al adicionar ácidos húmicos (2 mg/L) y radiación UV (5000 μW/cm<sup>2</sup>) al sistema, obtuvieron eficiencias del 95% y 98% para dosis de 0.01 y 0.025 g/L respectivamente. El tamaño de partícula varió entre 5 y 15 nm.
  - T. Tuutijärvi et al., 2009 llevó a cabo experimentos para adsorber arsénico (V) del agua utilizando tres diferentes tipos de nanopartículas de maghemita (γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): comercialmente disponible (10-26nm), sintetizado por métodos mecano químicos (9-15nm) y el sintetizado por el método sol-gel (3-5nm). Las capacidades de adsorción al equilibrio reportadas para cada tipo de maghemita fueron 16.7 mg/g, 50 mg/g y 25 mg/g respectivamente. Estos resultados se consiguieron con un pH de 3, un tiempo de 50 horas y una agitación de 200 rpm.
  - De entre la gran variedad de adsorbentes, C.A. Martinson et al., 2009 emplearon nanopartículas de óxido cúprico (CuO) para remover As (III) y As (V). Para este caso la remoción de arsenito fue mucho más lento que el arsenato, es así que el 90% de As (III) fue removido en 10 horas y el 99% de As (V) fue removido en tan solo 5 minutos. La concentración de la solución de arsénico para ambos casos fue de 0.9 mg/L y la dosis de adsorbente fue de 2g/L.
  - M.E. Pena et al., 2005 emplearon nanocristales de TiO<sub>2</sub> (material poroso de 6 nm) y TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (material no poroso de 30 nm) para remover As (III) y As (V) del agua. Las eficiencias de remoción reportadas fueron del 38% para TiO<sub>2</sub> P25 y del 90% para nanocristales de TiO<sub>2</sub>. La concentración inicial de la solución fue de 2 mg/L y una dosis de 0.2 g/L, con pH y temperatura ambiente.
  - P.K. Dutta et al., 2004, utilizó dos tipos de TiO<sub>2</sub>, Degussa P25 y Hombikat UV100 para remover arsenatos y arsenitos del agua. El TiO<sub>2</sub> Hombikat UV100 está compuesto por 99% de anatasa, tiene un área superficial de 334 m<sup>2</sup>/g y el tamaño de las partículas resultaron menores a 10 nm. El TiO<sub>2</sub> Degussa P25 está compuesto por 80% de anatasa y 20% de rutilo, tiene un área de 55 m<sup>2</sup>/g y el tamaño de las partículas son en promedio 30 nm. Alcanzan el equilibrio en 2 y 1

---

horas respectivamente. Reportó para la adsorción de As (V) un pH óptimo de 4 y para el As (III) un pH de 9.

- Gautham Jegadeesan et al., 2010 empleó nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas (por síntesis sol-gel y luego calcinadas) y una comercial para remover As<sup>+3</sup> y As<sup>+5</sup>. El estudio concluye que la eficiencia de remoción del TiO<sub>2</sub> sintetizado es significativamente menor al TiO<sub>2</sub> comercial. El área superficial TiO<sub>2</sub> comercial fue 98 m<sup>2</sup>/g. El pH fue de 7. La mayor densidad de sitios de adsorción del TiO<sub>2</sub> comercial hace que se remueva la totalidad del arsénico antes de llegar a la cobertura máxima del adsorbente. Se logró remover el 100% de As<sup>+3</sup> (391 µg/m<sup>2</sup>) y As<sup>+5</sup> (200 µg/m<sup>2</sup>).
- Miriam López et al., 2013 removieron As (III) empleando nanopartículas de dióxido de titanio Degusta P25 comercial. El material tuvo un área superficial de 55.2 m<sup>2</sup>/g y el tamaño de partícula fue de aproximadamente 30 nm. Las condiciones de operación fueron a temperatura ambiente y pH natural del agua (7.6 a 8.7). Se empleó un agitador mecánico de paletas a 150 rpm. Para 2.1 g/L y 2 horas, o 1.5 g/L y 6 horas la eficiencia reportada fue del 99%. Para 1.7 g/L y 0.5 horas se encontró una remoción menor a 92%.
- Por otro lado científicos de la Universidad de Rice, de Estados Unidos, emplearon nanoóxidos para eliminar el arsénico del agua, resultó que la amplia superficie del nanoóxido permite capturar cien veces más arsénico que con óxidos de mayor tamaño, y prevén que se puede tratar un litro de agua con 200 a 500 mg de nanoóxido (David Grimshaw, 2009). Cafer T. Yavuz et al., 2006 y J.T Mayo et al., 2007, removieron arsénico del agua empleando nanocristales de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) las cuales fueron removidas del agua a través de campos magnéticos de baja intensidad. En este ensayo emplearon adsorbentes de 300 nm, 20 nm (comerciales) y 12nm (sintetizado). Los tres sistemas fueron agitados a 4rpm por 24 horas y luego sometidos a centrifugación de 4000 rpm durante 30 minutos. Para separar el adsorbente del agua se emplearon filtros de jeringa para las partículas de 300 y 20 nm y una columna magnética para las de 12nm. Lograron remover el 99.2% de As (III) y el 98.4% de As (V), en ambos casos la eficiencia fue para las partículas de 12 nm, la concentración inicial de la solución fue de 500 µg/L y la dosis empleada fue de 0.5 g/L.

### **2.3.2. Aplicación de la nanotecnología en la remoción de flúor**

La remoción de flúor con nanopartículas es un proceso innovador que promete grandes resultados (Ver Tabla 9).

- B. Nagappa et al., 2007, empleó nanocristales de MgO para remover fluoruro del agua. El material tuvo un tamaño de partícula entre 12-23 nm y área superficial de 107 m<sup>2</sup>/g. Se encontró que con 0,15 g/100 ml de MgO se logró eliminar el 97% de fluoruro de una solución estándar de 10 ppm. El tiempo de agitación magnética fue de 10 min y el tiempo de sedimentación fue de 20 min. Las nanopartículas de MgO+F<sup>-</sup> asentado en la parte inferior del vaso de precipitado se separó por decantación.

- 
- Jianxiong Kang et al., 2010, utilizó un adsorbente sintetizado mediante calcinación de magnesita (MgO) con pululano (polisacárido microbiano soluble en agua) para remover flúor del agua. Se reportó que a 30 °C y pH 7,0, la capacidad de adsorción del material fue de 4.5 mg/g utilizando una concentración inicial de la solución de fluoruro de 100 mg/L. La capacidad de adsorción de MgO calcinado/pululano compuesto se mantuvo estable en el rango de pH 2-10.
  - Xiaoli Zhao et al., 2010 utilizó nanopartículas magnéticas como adsorbente para remover flúor del agua. Este novedoso material está constituido por óxido de aluminio hidratado embebido con nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub>). El área superficial del material fue 147 m<sup>2</sup>/g y el rango de tamaño de partícula varió entre 240 y 340 nm. Se reportó una eficiencia de remoción de 82.2% en 30 minutos de tiempo de contacto, partiendo de una solución de 60 mg/L y una dosis de 1 g/L. El pH del sistema fue de 6.5 y 25° C de temperatura. Para un pH de 5 la eficiencia fue del 90%.
  - Qiong Liu et al., 2010, empleó siderita sintética para remover el flúor del agua. El material está formado por partículas esféricas de aproximadamente 200nm de diámetro. Las eficiencias de remoción de flúor reportadas variaron entre 78% y 91.3%. La eficiencia más baja se obtuvo empleando una dosis de 20 g/L, tiempo de agitación de 8 horas, 25°C y concentración inicial de la solución de flúor de 20 mg/L. La eficiencia más alta se obtuvo empleando una dosis de 20 g/L, tiempo de agitación de 12 horas, 15°C y concentración inicial de la solución de flúor de 3 mg/L. El pH de los experimentos fue de 6.8.
  - Y. Tang et al., 2009; lograron adsorber fluoruros en partículas de hidróxido férrico granular. El rango de pH óptimos fue entre 3 y 6.5. Se alcanzó el 95% de remoción en 5 horas, la dosis de adsorbente empleado fue 10 g/L para una solución de 50 mg/L y un pH de 7, mientras que con 10 g/L, 24 horas y pH de 5, se logró una eficiencia de 85.7%. El tamaño de partícula fue de 1 mm.
  - T. Wajima et al., 2009, probaron la capacidad de remoción de fluoruros que tiene el hidróxido de titanio, el cual fue obtenido como un producto derivado de TiOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O. Para ello usaron agua residual con 5 mg F<sup>-</sup>/L y pH de 3. Después de 1 hora de tratamiento se alcanzó un 96% de eficiencia.
  - Xiaomei Wu et al., 2007 desarrolló un óxido trimetalico compuesto por Fe (II), Al (III) y Ce (IV) para remover flúor por adsorción. Las condiciones óptimas para este proceso fueron logradas empleando una solución de 10 mg/L de flúor, 500 mg/L de dosis de adsorbente y un pH ajustado de 7. La eficiencia de remoción para el adsorbente calcinado a 200°C con área superficial de 109 m<sup>2</sup>/g fue de 95%. La capacidad de adsorción máxima fue de 178 mg/g. El adsorbente fue fabricado en pellets con un diámetro promedio de 1 mm.
  - H. Parham et al (2009) propuso un nuevo método para la determinación de trazas de iones de flúor, para ello uso nanopartículas magnéticas de óxido de hierro como adsorbente. En el proceso obtuvo remociones del 100% para pH de 2.5 empleando 1 g/L de adsorbente y 2 minutos de agitación. Se usó imanes para separar el sólido del agua. Encontró que la dosis óptima fue 0.25 g/L.



- 
- C. Sairam Sundaram et al., 2009 probó la eficiencia de remoción del flúor de un compuesto nanométrico de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) y quitina (polisacarido). Para ello prepararon una solución de 10 mg F<sup>-</sup>/L y usaron dosis de 2 g/L de adsorbente. Se mantuvo un pH neutro y a temperatura ambiente. La eficiencia de remoción reportada fue del 92% en un tiempo de 30 minutos.
  - W. Ma et al., 2007 sintetizó partículas magnéticas de quitosán para remover flúor del agua. Para ello empleo 1g/L como dosis de adsorbente para diferentes concentraciones de solución de flúor (5-140 mg/L). La mezcla fue sometida a agitación para luego ser centrifugados y llevados a análisis. Se trabajó a pH neutro. Las eficiencias reportadas variaron en función a la concentración inicial, para 5mg/L la eficiencia fue del 24%, para 20 mg/L la eficiencia fue del 22%.

De toda la bibliografía investigada, se han reportado las eficiencias y las características de operación de las investigaciones más relevantes (Tablas 8 y 9) publicadas en los últimos cinco años. Se pudo observar que tanto para la remoción del arsénico como para el flúor, se está proponiendo usar una amplia variedad de materiales nuevos, como prometedores adsorbentes. La gran mayoría de ellos tienen como componente principal al óxido de magnesio, al hierro y en otros casos al titanio.

Los adsorbentes eficientes para remover arsénico fueron las nanopartículas de hierro valencia cero, nanopartículas de óxido cúprico, nanocristales de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y nanocristales  $\text{TiO}_2$ . Estos cuatro materiales tienen eficiencias superiores al 90%, requieren de dosis de adsorbente menores a 2 g/L y sus tiempos de operación máximo fueron de 24 horas. De entre los cuales el material capaz de remover hasta un 99% de As (III) fueron las nanopartículas de magnetita y  $\text{TiO}_2$ . Mientras que entre los adsorbentes eficientes para remover flúor se tiene, hidróxido férrico granular y la siderita sintética los cuales resultaron tener eficiencias superiores al 90%; sin embargo, las grandes dosis de material que demandan los hace opciones poco viables (10 y 20 g/L respectivamente). Por otro lado, están las nanopartículas de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), nanopartículas magnéticas  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}(\text{OH})_3$ , y nanopartículas de óxido trimetálico Fe(II), Al(III) y Ce(IV). Los tres adsorbentes tienen eficiencias mayores al 90%, dosis menores a 1g/L y tiempos de retención inferiores a 24 horas.

Conjuntando toda la revisión bibliográfica realizada y analizando las ventajas y desventajas de cada proceso y cada material, se opta por trabajar con materiales nanométricos, donde los fenómenos de superficie como la adsorción son el principal proceso de remoción del arsénico y/o flúor. Entre los adsorbentes que se consideran idóneos para llevar a cabo la presente investigación se tienen los nanomateriales que contengan hierro (pueden ser de origen natural o sintético), el dióxido de titanio y el óxido de magnesio, para el caso especial del flúor.

Para separar y/o recuperar el sólido del agua, se explorará el uso de filtros de nylon y la aplicación de campos magnéticos.

---

## 2.4. Aspectos Básicos

### 2.4.1. Área superficial específica por el método BET

Este método es ampliamente aplicado para conocer el área superficial de diversos materiales. Por otro lado no es tan sencillo clasificar a los sólidos como porosos y no porosos debido a las complicadas geometrías que puedan presentar; sin embargo, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), recomienda clasificar a los sólidos porosos de acuerdo al tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio: Microporos (Menor a 2 nm), Mesoporos (entre 2 y 50 nm) y Macroporos (superiores a 50 nm).

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET), se basa en la adsorción física de un gas inerte (generalmente nitrógeno) sobre una superficie sólida. La teoría de BET dice que para poder determinar el área es necesario estimar el número de moléculas del gas (adsorbato) requeridas para cubrir la superficie del sólido (adsorbente) con una capa muy fina denominada monocapa. Esta condición se logra cuando la cantidad de gas adsorbido alcanzó el equilibrio lo cual usualmente se da en un intervalo de presiones menores a una atmósfera. Los resultados usualmente se presentan como isotermas de adsorción, las que se obtienen graficando los volúmenes de gas adsorbidos a una temperatura constante y para distintas presiones relativas de gas.

Cada material posee propiedades texturales intrínsecas es por ello que reflejan diferentes formas de isotermas de adsorción, las cuales se pueden observar en la figura 6 donde se muestran cinco tipos de isotermas, según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (García Lovera, 2000 y Gregg, *et al.*, 1967). La isoterma tipo I corresponde a materiales que tienen poros extremadamente pequeños (microporos), la tipo II es característico de los sólidos macroporosos o no porosos, la tipo III ocurre cuando las moléculas adsorbidas tienen gran afinidad entre ellas y se forman multicapas, la tipo IV es similar a la tipo II en su etapa inicial, pero a presiones medias se inicia un nuevo proceso de adsorción correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos del material y presenta histéresis. Cabe resaltar que la histéresis es propia de materiales mesoporosos (Tuñón Ignacio, 2007). Según la propuesta de Boer's hay varios casos típicos de histéresis, la tipo A se atribuye a materiales con poros cilíndricos, la tipo B es característica de poros en forma de rendija.

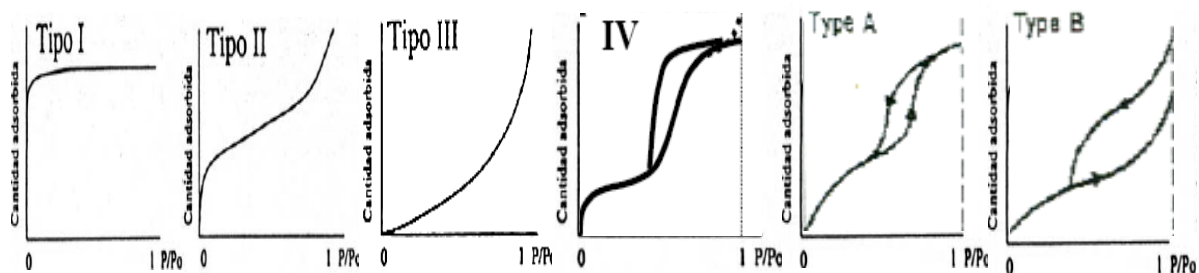


Figura 6. Tipos de isotermas de adsorción e histéresis de Boer's

---

### 2.4.2. Procesos de adsorción

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre la superficie de un sólido, la sustancia que se acumula es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. Las características principales de este proceso son:

- La adsorción es selectiva, es decir la cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.
- Suele ser un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida.
- Es un proceso espontáneo, es decir, que la energía libre de Gibbs es negativa, es generalmente un proceso exotérmico.

De acuerdo a las fuerzas de interacción entre las moléculas del adsorbente y del adsorbato, existen dos tipos fundamentales de adsorción. Cuando predominan las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares entre un átomo o una molécula y la superficie, se usa el término de adsorción física o **fisisorción**. Cuando las fuerzas de atracción son enlaces covalentes, se aplica el término de adsorción química o **quimisorción**.

- **Fisisorción**

- Esta forma de adsorción es la que se lleva a cabo con más frecuencia, sobretodo en la naturaleza.
- Los calores de adsorción son bajos, los valores oscilan entre -8 y -20 kJ/mol, pero en general son numéricamente inferiores a -40 kJ/mol.
- En general, el proceso de adsorción física es reversible, es decir se puede desorber los elementos adsorbidos con facilidad.
- Debido a que las fuerzas de Van der Waals, la capa adsorbida puede variar en espesor pudiéndose extender desde una capa de moléculas a otras.
- No requiere de energía de activación.

- **Quimisorción**

- Los calores de adsorción química son numéricamente mayores a -80 kJ/mol.
- La entalpía de la quimisorción es muy similar a las entalpías encontradas en las reacciones químicas.
- Es un proceso que solo se manifiesta cuando el adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto.
- Es un proceso no reversible y generalmente el proceso es más lento que la fisisorción.
- La quimisorción no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, es posible que existan capas subsiguientes adsorbidas físicamente sobre la primera capa.

---

### 2.4.3. Isotermas de adsorción

La adsorción en un sistema sólido-líquido, es la separación del soluto de la solución y su posterior concentración en la superficie de un sólido hasta que se establece un equilibrio dinámico entre la concentración del soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto. Alcanzado el equilibrio, se dice que existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida. La forma más común de manifestar esta distribución superficial consiste en expresar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido ( $q_e$ ) como una función de la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio ( $C_e$ ) y a una temperatura constante. La relación entre  $q_e$  y  $C_e$ , se conoce como **isoterma de adsorción** (Weber W., 2003).

Existen diversos modelos de adsorción, cada una con diferentes premisas y supuestos, entre los modelos principales se tienen las isotermas de Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmett Teller (BET) y Dubinin-Radushkevich (DR).

#### ▪ **Isoterma de Langmuir**

El modelo de Langmuir (1916), supuso que las capas adsorbidas no deben tener un espesor mayor al de una molécula. Actualmente este supuesto se admite generalmente para procesos de quimisorción y en determinadas condiciones para la adsorción física (presiones bajas y temperaturas moderadamente altas) (Rodríguez J.M., *et al.*, 1998).

El modelo de Langmuir se basa principalmente en tres suposiciones:

- Solo tiene lugar una adsorción monomolecular.
- La adsorción es localizada, no existe interacción entre moléculas vecinas.
- El calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.

La ecuación general de Langmuir en función de las concentraciones y se expresa por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K \cdot C_e}{K C_e + 1} \quad ; \text{ y su forma linealizada } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right)$$

Donde,  $Q_0$  es una constante de la isoterma de Langmuir y representa la capacidad de adsorción del adsorbente, es decir representa a la cantidad de adsorbato que cubriría una monocapa completa,  $K$  es otra constante que esta relacionada con la energía o entalpía de adsorción ( $k \propto e^{-\Delta H/RT}$ ),  $q_e$  es la relación de equilibrio que existe entre la masa de adsorbato y la de adsorbente y  $C_e$  es la concentración de la solución al equilibrio.

#### ▪ **Isoterma de Freundlich**

Este modelo es una expresión empírica (1906) que enuncia que la energía de adsorción disminuye logarítmicamente al aumentar la fracción de la superficie ocupada, es muy útil para describir procesos de adsorción sólido-líquido, en un amplio rango de concentraciones y que la adsorción es siempre de naturaleza física (López Marta A., 2004). Concuerdan bastante bien con las de Langmuir, en un intervalo de grados de recubrimiento, es decir cuando los datos experimentales

---

están dentro de un intervalo de concentración moderado (Izquierdo J.F., et al., 2004).

El modelo de Freundlich se basa en las siguientes suposiciones:

- La adsorción es de naturaleza física
- Si admite la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas lo cual significa que no todos los sitios activos son equivalentes (energías de adsorción heterogéneas).
- No hay ningún cambio en la configuración de la molécula adsorbida.

La ecuación de la isoterma de Freundlich está dada por:

$$q_e = K_f \cdot C^{1/n} ; \text{ y su forma linealizada } \ln(q_e) = 1/n \cdot \ln(C) + \ln(K_f)$$

Donde,  $K_f$  es constante de la isoterma de Freundlich y denota la capacidad de adsorción del adsorbente,  $n$  es otra constante y representa la energía de adsorción,  $C$  es la concentración de la solución al equilibrio.

#### ▪ **Isoterma de BET**

La adsorción en un sistema sólido-líquido, también puede ser representada por la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) el cual refleja un proceso de adsorción aparente de multicapas y asume que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa. BET supone también que no necesita completarse la primera capa para dar inicio a las siguientes (Weber W., et al., 2003). Este modelo se asemeja al de Langmuir cuando el límite de adsorción es una monocapa.

El modelo de BET se basa en las siguientes suposiciones:

- Supone la formación de multicapas
- Dice que el calor de adsorción de la primera capa es diferente al de las demás capas, pero todas las siguientes capas tienen calores de adsorción idénticos.
- Todos los sitios de adsorción de la superficie son equivalentes

La ecuación de la isoterma de BET está dada por:

$$q_e = \frac{B \cdot C_e \cdot Q_m}{(C_o - C_e) [1 + (B - 1)(C_e / C_o)]} ; \text{ y su forma linealizada}$$
$$\frac{C_e}{q_e(C_o - C_e)} = \frac{1}{B \cdot Q_m} + \left(\frac{B - 1}{B \cdot Q_m}\right) \left(\frac{C_e}{C_o}\right)$$

Donde,  $C_o$  y  $C_e$  son la concentración de la solución inicial y en el equilibrio respectivamente.  $Q_m$  es una constante que representa la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente y que forma una monocapa completa en la superficie del adsorbente.  $B$  es una constante que representa la energía de interacción con la superficie.

#### ▪ **Isoterma de Dubinin – Radushkevich (DR)**

Este modelo es ampliamente aplicado por diferentes autores y ayuda a indagar sobre mecanismo de adsorción que se puede estar llevando a cabo (fisisorción,

quimisorción o intercambio iónico). D.R. señala que si se conoce el valor de la energía o calor de adsorción (E), se puede deducir el tipo de adsorción que se está llevando a cabo. Si E es menor de 8 kJ/mol el tipo de adsorción podría ser explicado por una fisorción, si E varía entre 8 y 16 kJ/mol se trataría de un intercambio iónico y si E es mayor a 40 kJ/mol se estaría tratando de una quimisorción.

La ecuación de la isoterma de DR está dada por:

$$q_e = q_{\max} \cdot e^{-k \cdot \varepsilon^2} \quad \ln \cdot q_e = \ln q_{\max} - K \cdot \varepsilon^2 \quad \varepsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_e)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de arsénico adsorbida por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $q_{\max}$  indica la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L),  $K$  está relacionada con la energía de adsorción ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ),  $\varepsilon$  es una constante denominada potencial de Polanyi (kJ/mol) el cual relaciona a la constante universal de los gases (kJ/mol.K), la temperatura (K).

#### 2.4.4. Cinética de adsorción

La mayoría de los procesos de adsorción están limitados por la velocidad de transferencia de masa entre el seno del fluido y la superficie del adsorbente, por ello es importante conocer las etapas que hacen posible que este proceso se lleve a cabo. Entre las etapas que suelen gobernar la cinética de adsorción, se tiene la a) difusión y/o convección (transporte del adsorbato desde el seno de la solución hasta la película líquida que rodea al adsorbente-capa límite), b) transferencia del soluto a través de la película líquida y su adsorción en la superficie del adsorbente (el adsorbato atraviesa la película líquida hasta llegar a la superficie externa del adsorbente), c) difusión porosa (difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente) y d) la adsorción propiamente dicha.

La expresión matemática de la velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie, tiene la misma forma que cualquier otro proceso químico:

$V_{ads} = K \cdot C^n$ , donde n es el orden cinético, k la constante de velocidad y C la concentración del adsorbato. Los órdenes de reacción variarán de acuerdo a los valores que adopte n.

Si la constante k se expresa por la ecuación de Arrhenius la expresión quedaría:

$$K = K_o \cdot e^{-E_A/RT}$$

$V_{ads} = C^n \cdot K_o \cdot e^{-E_A/RT}$ , donde  $E_A$  es la energía de activación para la adsorción, y  $K_o$  el factor pre-exponencial.

La ecuación de Arrhenius expresa que el valor de la constante de velocidad depende de las variaciones de la temperatura, a mayor temperatura mayor será el valor de K. Para el caso del presente estudio, se trabajó a temperatura ambiente cuyo valor permaneció prácticamente constante.

**Tabla 4. Procesos convencionales para la de remoción de arsénico del agua**

Proceso	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
<b>OXIDACION Y REDUCCION</b> - Aireación simple - Agentes oxidantes - Radiación	Se busca convertir $As^{+3}$ a $As^{+5}$ .	- Sencillo de usar en grandes volúmenes de agua - Bajo costo de instalación - Mejora propiedades organolépticas	- Alto costo de los insumos - Posible formación de subproductos carcinogénicos - Necesita un tratamiento adicional de remoción	- 95% con cloro - 50% a 80% con radiación	- Castro de Esparza, 2006. D'Ambrosio, 2005. Rivera H., et al, 2000.
<b>PRECIPITACIÓN Y FILTRACIÓN</b> - Coagulación - Precipitación - Filtración	El material disuelto, suspendido o coloidal se aglomeran por la adición de coagulantes y sedimentan por gravedad o son posibles de filtrar	- Es ideal para aguas con alta turbiedad - Remueve múltiples contaminantes - Emplea químicos comunes y disponibles	- Hay una gran cantidad de lodos generados - La gran demanda de coagulantes eleva los costos - No es apropiado para pequeños sistemas por su alto costo - Requiere de preoxidación	- 98% de $As^{+5}$ y 54% de $As^{+3}$ con sales férricas - 79% de $As^{+5}$ y 25% de $As^{+3}$ con sales de alúmina	- Litter M., et al., 2003
<b>ADSORCION</b> - Alúmina activada - Óxidos de hierro - Zeolitas, Arcillas - Biosorbentes - Carbón activado - $TiO_2$	En un fenómeno de transferencia de masa donde una sustancia pasa de la fase líquida a la superficie de un sólido quedando atrapados por fuerzas químicas y físicas	- Es altamente efectivo para remover As - Hay disponibilidad de materiales baratos - Es rápido	- Hay que regenerar o reemplazar el material - Hay que disponer adecuadamente el sólido agotado - Los caudales son bajos	- 96% de $As^{+5}$ y 0% de $As^{+3}$ con alúmina activada - <u>99.95% de <math>As^{+5}</math> y 98% de <math>As^{+3}</math> con óxidos de hierro</u>	- Petkova S., et al., 1998. Maiti A., et al., 2007
<b>INTERCAMBIO IONICO</b> Resinas de Intercambio iónico	Proceso fisicoquímico reversible en el que los iones de resinas son desplazados por iones en solución. Para remover arsénico usualmente se usa resinas sulfato y nitrato selectivas.	- No demanda gran cantidad de energía - No requiere de ajuste de pH - Es ideal para agua acidas con alto contenido de As	- Hay que tratar o disponer de los líquidos obtenidos al reactivar la resina - El intercambio iónico no es eficiente removiendo $As^{+3}$ . - Es relativamente costoso	De 82% a 99.5% de $As^{+5}$ y 0% de $As^{+3}$	- Clido J., et al., 2004
<b>MEMBRANAS</b> - Osmosis inversa - Nanofiltración - Ultrafiltración - Microfiltración	Se usan membranas semipermeables que permiten el paso del agua y son capaces de retener toda clase de solutos. Las membranas mayormente son de poliamidas o polisulfonas. Sus formas son tubulares, fibra hueca o espiral.	- Remueve el 99% de microorganismos - No requiere de insumos químicos - Hay poca influencia del pH. - Los equipos son automatizados	- No todas las calidades de agua pueden ser tratadas - Baja tasa de recuperación del agua (10-20%) - Opera a altísimas presiones. - Altos costos de operación. - Bajo contenido de micronutrientes importantes para la salud humana. - Agua de rechazo	91% a 98% de $As^{+5}$ 63% a 70% de $As^{+3}$	- Clido J., et al., 2004
<b>ELECTRODIALIS INVERSA</b>	Proceso en el cual los iones son transferidos a través de una membrana selectiva y permeable a cationes y aniones bajo la influencia de un campo eléctrico. Las membranas son adaptadas en electrodos opuestos	- Requiere de operación simple - El mantenimiento es económico	- Alto costo de energía eléctrica - Hay bajas tasas de recuperación del agua (de 20 a 25%) - No es tan eficiente como la osmosis inversa y nanofiltración	80% de $As^{+5}$ y 28% de $As^{+3}$	- Hektor K., et al., 2000. Castro de Esparza, 2006

Proceso	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
<b>TRATAMIENTOS NATURALES</b>  Tratamiento biológico	Dada la afinidad del arsénico y el hierro, se aprovecha la actividad microbiana que se lleva a cabo sobre las especies de hierro, para remover el As. El mecanismo principal es la fijación del $As^{+3}$ en los óxidos de hierro	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Minimiza la demanda de insumos químicos</li> <li>- Operación simple</li> <li>- Es capaz de remover varios contaminantes</li> <li>- Se puede aplicar a cualquier sistema de agua subterránea</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible a cambios climáticos, de pH y de la calidad de agua a tratar</li> <li>- Para aguas con poco hierro habría que añadir sulfato ferroso</li> </ul>	90% solo si hay concentraciones altas de hierro en el agua. 40% si hay concentraciones bajas de hierro en el agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Castro de Esparza, 2006. Katsoyiannis, et al., 2004.</li> </ul>
<b>TRATAMIENTOS NATURALES</b>  Fitorremediación	La remoción de arsénico se da mediante el uso de plantas y los microorganismos asociados a ellos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es de bajo costo de operación</li> <li>- Se pueden instalar en lugares remotos</li> <li>- Es amigable con el medio ambiente</li> <li>- Menos consumo de energía e insumos químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta sensibilidad a agentes tóxicos</li> <li>- Requiere una exhaustiva selección de plantas</li> <li>- Ver como disponer de las plantas</li> <li>- Tiempos de retención altos</li> </ul>	Entre 80 y 97 %	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bustamante C., 2007. Fernández A., 2008</li> <li>- Marta I. Litter, 2012</li> </ul>



**Tabla 5. Procesos convencionales para la remoción de flúor del agua**

Proceso	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
<b>PRECIPITACIÓN</b>					
- Alumbre (sulfato de aluminio)	Requiere grandes cantidades de sulfato de aluminio para reducir los niveles de flúor a valores aceptables	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método sencillo.</li> <li>- Bajo costo.</li> <li>- Productos químicos fáciles de obtener.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poco eficiente para altos valores de flúor en el agua a tratar.</li> <li>- Necesidad de bajar el pH (5.5)</li> <li>- Disposición del barro.</li> </ul>	>90% (150 mg/mg F)	Aliota P. et al., 2008 L. Feenstra et al., 2007
- Mg(OH) <sub>2</sub> y Cal	Remueve el flúor del agua formando un precipitado insoluble y por coprecipitación con hidróxido de Magnesio (Mg(OH) <sub>2</sub> ). Para reducir el nivel de flúor de 5,0 a 1,5 mg/l se requerirían 0.1 g/L de magnesio.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es un método sencillo y de bajo costo.</li> <li>- Los productos químicos son fáciles de obtener.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hay necesidad de subir el pH a valores altos.</li> <li>- Se genera grandes cantidades de lodos.</li> </ul>	>90% (30 mg/mg F)	Aliota P. et al., 2008 L. Feenstra et al., 2007
- Nalgonda	Consiste en agregar aluminio (en forma de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) y cal (en forma de Ca(OH) <sub>2</sub> ) al agua cruda que contiene flúor. Esto da lugar a la coagulación, floculación, adsorción y precipitación del flúor. El proceso es más eficaz bajo condiciones alcalinas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La técnica es relativamente barata y muy artesanal</li> <li>- Es un método simple, es manual y no requiere aparato</li> <li>- Se puede aplicar a nivel domestico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No es eficiente en aguas con altos contenidos de fluor.</li> <li>- Reacciones químicas complejas.</li> <li>- Personal capacitados para dosificar reactivos</li> <li>- Disponer los lodos generados</li> </ul>	70-90% (150 mg alumbre + 7 mg cal/mg F) con pH de 6.5	Trejo et al., 2004 L. Feenstra et al., 2007
- Precipitación por contacto	Se emplean cal y fosfato monosódico como floculantes. La precipitación es ayudada mediante la adición de carbón animal o hueso al agua.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Opera como planta a nivel de pequeña escala.</li> <li>- Los costos son 50% &lt; que la técnica Nalgonda y 75% &lt; a la técnica de hueso molido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La velocidad de filtración es &lt;1 m/h</li> <li>- Hay que monitorear el tiempo de vida del hueso o carbón</li> <li>- Personal capacitados para dosificar reactivos</li> </ul>	> 90%	L. Feenstra et al., 2007
<b>ADSORCION / INTERCAMBIO IONICO</b>					
- Alúmina activada	La capacidad de remoción de fluoruros en alúmina activada depende en gran medida del pH y del tipo de alúmina que se utilice. La remoción óptima de flúor pareciera ocurrir en un rango de pH entre 5 y 8. A pH=5.5, se logra remover 6 a 7 g de F por kg. de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se opera de acuerdo a la demanda de agua.</li> <li>- Es altamente selectiva para flúor y arsénico.</li> <li>- pueden ser regenerados con NaOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hay necesidad de bajar el pH del agua para ser eficientes.</li> <li>- Se requiere una base y un ácido para su regeneración</li> <li>- Disposición del residuo.</li> <li>- Puede haber sabor desagradable por solubilización del aluminio</li> </ul>	85-95% (100 mg alumina / mg F (1200 g F/m <sup>3</sup> ) a un pH de 5.5	M. Mohapatra et al., 2009 L. Feenstra et al., 2007
- Hueso molido	Existe una afinidad natural del flúor por los huesos. La técnica es por filtración y el proceso es un intercambio iónico. La eficiencia de remoción y la calidad de agua tratada dependen en gran medida del proceso de elaboración del hueso (res, cerdo, pollo o pescado).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- En un método sencillo, barato</li> <li>- Se regeneran con NaOH.</li> <li>- Hay plantas experimentales</li> <li>- Se puede remover color, olor y algunos metales pesados</li> <li>- Sirve como mejorador de suelos al terminar su vida útil</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El hueso requiere de tratamientos adecuados para el desengrasado y evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada (térmico o con soda cáustica)</li> <li>- Hay que tratar los residuos de la regeneración</li> </ul>	Menor al 80% (900 g F/m <sup>3</sup> )	Trejo et al., 2004 L. Feenstra et al., 2007

Proceso	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
- Intercambio iónico	Dado que el flúor en medio acuoso está en forma de ión fluoruro, una forma de eliminarlo es mediante el uso de resinas de intercambio iónico, estas resinas intercambiarán el F- por OH-, por lo que dejarán un medio alcalino.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Técnica selectiva de iones.</li> <li>- Operación de acuerdo a la demanda.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mediano costo de tratamiento.</li> <li>- Hay que regenerar las resinas.</li> <li>- Disposición final del residuo</li> <li>- Adecuar el pH final del agua tratada</li> </ul>	Menor al 80% (depende de la calidad del agua)	L. Feenstra et al., 2007
<b>MEMBRANAS</b> - Ósmosis inversa (OI)	Es el paso espontáneo de moléculas de agua a través de una membrana semipermeable que permite el paso del agua pero no de las sales disueltas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produce agua extremadamente pura.</li> <li>- Las membranas pueden ser completamente regeneradas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pre-acondicionamiento del agua a tratar.</li> <li>- Alto costo de producción</li> <li>- Cambio frecuente de membranas.</li> <li>- Disponer del agua de rechazo.</li> </ul>	Entre un 85 y 95% (Incluyen eliminación de fluor, sodio, calcio y metales pesados)	L. Feenstra et al., 2007
- Electrodialisis	El proceso es similar a la (OI), solo que utiliza una corriente eléctrica en lugar de presión. Es de uso frecuente en el tratamiento de agua salobre.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Puede suministrar de agua a una pequeña comunidad</li> <li>- Es de fácil manejo</li> <li>- Se puede remover As</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es un proceso costoso</li> <li>- Perdida de agua (20-30%)</li> <li>- Requiere mucha energía</li> </ul>	85-95%	Castro de Esparza, 2006 L. Feenstra et al., 2007

**Tabla 6. Procesos innovadores para la de remoción de arsénico del agua**

Tecnologías	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
<b>NANO-REMEDIACION</b>					
<u>NANOMATERIALES (Adsorción)</u>					
- Nanopartículas magnéticas	Se trata de nanopartículas de óxidos que poseen propiedades magnéticas, como los óxidos de hierro. Dada la afinidad natural que existe entre el hierro y el arsénico, este último se une al hierro por mecanismos de adsorción, para luego ambos ser removidos a través de la aplicación de un campo magnético.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No requiere electricidad, por lo que es ideal para comunidades rurales</li> <li>- Demanda menor cantidad del adsorbente</li> <li>- Remociones altas de As</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requiere un profundo estudio de las propiedades magnéticas del material</li> <li>- Pequeñas variaciones en el tamaño de las partículas altera la eficiencia del proceso</li> </ul>	Al emplear Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> se obtuvo: 99.2% de As (III) y 98.4% de As (V)	J.T Mayo et al. (2007)
- Nanopartículas de hierro valencia cero	El uso de hierro valencia cero (ZVI) es un método prometedor para la eliminación de arsénico, remueve también compuestos organoclorados, nitrato, iones metálicos, nitroaromáticos, colorantes azo. La remoción de As se lleva a cabo por adsorción.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiene valores altos de área superficial y alta densidad de sitios activos</li> <li>- Requiere del uso de menor cantidad del sólido</li> <li>- Puede remover As<sup>+3</sup> y As<sup>+5</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La síntesis del material es compleja</li> <li>- Separar el material del agua es aun complejo</li> </ul>	≈ 90% para As (V)	Morgada M. et al.(2009)
- Nanopartículas de óxido de titanio	Las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> son uno de los mejores adsorbentes de arsénico. Esta comercialmente disponible o es sintetizado por método sol-gel y otros métodos químicos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiene valores altos de área superficial y alta densidad de sitios activos</li> <li>- No requiere de proceso de preoxidación del arsénico</li> <li>- Fácil de obtener</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Separar el material del agua es aun complejo</li> <li>- Su eficiencia en comparación con los óxidos de hierro es menor</li> </ul>	100% As <sup>+3</sup> (nanopartículas de TiO <sub>2</sub> preparados por metodo sol-gel)	Jegadeesan G. et al. (2010)
- Materiales geológicos (suelos o sedimentos)	Esta propuesta nace como solución emergente para las zonas rurales remotas. Se probó que el uso de hematita, goetita, laterita, arena, greensand, como adsorbentes resultó ser una alternativa viable para pequeños volúmenes de agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>- En un proceso viable en los países en desarrollo</li> <li>- Los materiales están disponibles de forma natural</li> <li>- Es barato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solo es para volúmenes pequeños</li> <li>- Hay posible crecimiento de microorganismos.</li> <li>- Requiere de capacitación</li> </ul>	De 92 a 96% para pH=5	Hanson A. et al (1999)
NANOMEMBRANAS Y NANOFILTROS	Las nanomembranas ya se están aplicando para la extracción de sales disueltas en el agua salada, extracción de microcontaminantes, ablandamiento de agua y tratamiento de aguas residuales. Respecto a los nanofiltros, se ha logrado manipular a nivel nanoescala materiales naturales como zeolita y atapulgitite, también se están desarrollando nuevos y más efectivos materiales poliméricos nanoporosos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mayor disponibilidad de nuevas tecnologías</li> <li>- Ideal para tratar aguas con una aplicación específica</li> <li>- Utiliza zeolita y atapulgitite como materia prima para su elaboración</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El actual impedimento para adoptar estas tecnologías es el alto costo</li> </ul>	98.4% para As (V)	Mellado R. et al (2010) Alberto Figoli et al (2010)

Tecnologías	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
<b>BIOREMEDIACION</b> - Bioadsorción	La actividad microbiana puede quitar, movilizar y fijar el arsénico a través de diferentes procesos como oxidación-reducción, sorción, biometilación. Para la bioadsorción de contaminantes se puede emplear organismos vivos o muertos como algas, bacterias, plantas acuáticas o biopolímeros.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es económicamente viable</li> <li>- Es compatible con el ambiente</li> <li>- Puede ser aplicado in situ o ex situ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es necesario que haya mucho mas investigación del tema</li> </ul>	Biomasa de óxido de hierro recubierto por hongos <i>Aspergillus niger</i> 95% de As(V) y 75% of As(III) (pH 6)	Wang Suiling et al (2009)
<b>FITOREMEDIACION</b> - Fitofiltración - Rizofiltración	Consiste en el uso de plantas terrestres y acuáticas para absorber, concentrar y precipitar contaminantes de medios acuáticos. La fitofiltración es la categoría donde se utiliza partes de la plantas como filtros o bioabsorbentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Puede ser aplicado in situ o ex situ</li> <li>- Es barato</li> <li>- No requiere insumos químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- En muy sensible a los cambios de pH</li> <li>- Control de interacciones entre especies</li> <li>- Funciona como un biorreactor, y requiere mantenimiento intensivo.</li> </ul>	98% ( <i>P. vitata</i> )	Litter M. et al (2010)
<b>REMEDIACIÓN IN SITU</b> - BRPs o barreras reactivas permeables	Los BRP son barreras que intercepta el paso del agua subterránea para eliminar los contaminantes de la misma mediante procesos físicos, químicos o biológicos. Se construyen bajo la superficie del terreno y aprovechan el flujo natural de las aguas subterráneas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mecánicamente simples</li> <li>- Son menos costosas que las tecnologías convencionales</li> <li>- Costos de operación mínimos</li> <li>- No requiere energía</li> <li>- Se pueden usar materiales locales de bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto impacto de los procesos microbiológicos y geoquímicos del sitio</li> <li>- Alta corrosión de los materiales</li> <li>- La permeabilidad disminuye por la precipitación de sulfuros, óxidos y carbonatos.</li> </ul>		García Ferreras et al (2004)
<b>OXIDACIÓN FOTOQUIMICA</b> - SORAS - Oxidación fotocatalítica (TiO <sub>2</sub> )	En un proceso que emplea la luz solar para oxidar el As+3 a As+5, el cual es mas fácil de remover del agua. Para acelerar el proceso se pueden usar reactivos como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , jugo de limón y hierro en el caso del Soras. Mientras que en la fotocatalisis heterogénea se emplea TiO <sub>2</sub> para oxidar el arsénico y su posterior eliminación.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es tecnología amigable y no costosa para poblaciones aisladas</li> <li>- Hace uso de la luz solar y materiales no costosos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- En necesario añadir dosis de hierro antes y después del tratamiento</li> </ul>	Con TiO <sub>2</sub> de 15nm se logro oxidar el 85% de As(III) a As(V)	Zhonghou Xu et al (2009)

**Tabla 7. Procesos innovadores para la de remoción de flúor del agua**

Proceso	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Autor
<b>ADSORCION / Nano-adsorbentes</b>					
Nanotubos de carbón	Son fibras huecas de carbono. Sus propiedades físico químicas son únicas lo cual permite filtrar el agua mientras que los contaminantes quedan atrapados entre las fibras.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se puede remover arsénico, flúor, metales pesados tóxicos y bacterias.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El proceso de fabricación de los nanotubos aun es costoso y de poco volumen</li> <li>- En proceso de investigación</li> </ul>	3.0 mg/g (nanotubos de carbón alineados)	Yan-Hui Li (2003)
Nano-adsorbentes	Actualmente se viene probando la capacidad de remoción de fluor de diversos materiales nanometricos: nano-adsorbente de Fe-Al-Ce, nano-adsorbentes superparamagnético de aluminio, nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con Al (OH) <sub>3</sub> .	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se requiere usar poca cantidad de adsorbente</li> <li>- El proceso es rápido</li> <li>- Alta área superficial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los materiales aun están siendo investigados</li> <li>- Requiere de un proceso de síntesis</li> <li>- Separar el sólidos del agua</li> </ul>	82.2% (nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Xiaoli Zhao et al (2010)
<b>ADSORCION / Otros adsorbentes</b>					
Alúmina / aluminio modificados	La alúmina activada ha resultado ser un buen removedor de fluor, y en busca se optimizar el proceso se están sintetizando nuevos adsorbentes: hidróxido de magnesio impregnado con alúmina, alúmina activada modificada con óxidos de hierro o minerales de calcio.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es altamente selectiva para flúor y arsénico.</li> <li>- pueden ser regenerados con NaOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requiere de un proceso de síntesis</li> <li>- Demanda reactivos para su preparación</li> </ul>	95% (hidróxido de magnesio impregnado con alúmina)	Maliyekkal S. et al (2008)
Carbón activado	Este material esta siendo ampliamente probado para remover fluor, se pueden obtener a partir de hojas de plantas, cáscara de arroz, procesos de síntesis, entre otros. En el mercado ya se comercializan como filtros para uso domiciliario.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se puede aplicar a nivel domiciliario</li> <li>- Ya se comercializan como filtros</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los cartuchos de los filtros no son regenerables</li> <li>- Volumen pequeño de tratamiento</li> </ul>	68% Carbón de hojas de <i>Azadirachta indica</i> y <i>Acacia arabica</i>	Kumar S. et al (2008)
Zeolitas	La capacidad de adsorción de la zeolita natural es baja, por lo que debe ser activado con el fin de lograr una mayor capacidad de adsorción. Actualmente se investiga zeolitas modificadas con óxidos de hierro, aluminio, silicio o surfactantes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- También remueve arsénico y otros contaminantes</li> <li>- Es fácil de conseguir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La mayoría de las zeolitas modificadas tienen el potencia zeta negativo por ello hay repulsión entre la superficie y el contaminante.</li> </ul>	0.25 mg F / g zeolita modificada con AlCl <sub>3</sub>	Sun Xingbin et al (2007)
Arcillas	La arcilla es un material terroso sedimentario compuesto principalmente por partículas finas de silicatos de aluminio hidratado y otros minerales e impurezas. Tanto la arcilla cocida o en polvo son capaces de adsorber fluoruros, así como otros contaminantes del agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se puede aplicar a nivel domiciliario</li> <li>- Se comercializan como filtros</li> <li>- Es de bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiene baja capacidad de remoción, es lento, es poco higiénico por la arcilla</li> <li>- En la mayoría de los casos hay que modificarlas</li> </ul>	72%(kaolin modificado c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 95%(bentonita modificada c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	M. Mohapatra et al., 2009
<b>MEMBRANAS</b>					
Diálisis	Es un proceso usado para separar las moléculas de una solución por la diferencia en sus índices de difusión a través de una membrana semipermeable. El principio del estudio para remover fluoruros del agua es la aplicación de la diálisis de Donnan (Donnan dialysis – DD).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- De acuerdo a la bibliografía disponible promete ser un proceso efectivo en la remoción de iones metálicos y flúor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta mineralización del agua por la difusión de electrolitos propio del proceso</li> <li>- Aun es un proceso caro</li> <li>- Técnica en estudio</li> </ul>	> 85% (<1,5 mg/L)	Mustapha Hichour et al (2000)
<b>BIOSORCION</b>					
Biosorbentes	Se están probando diferentes especies de algas tiene la habilidad de adsorber el fluor donde la eficiencia depende del pH del medio y la adsorción de fluor parece ser mayor a pHs bajos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Como todo proceso natural es barato</li> <li>- No requiere insumos químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Esta aun en proceso de investigación. Se requiere explorar otras especies</li> <li>- Susceptible al clima</li> </ul>	64% (algas <i>Spirogyra</i> )	S. Venkata Mohan et al (2007)

**Tabla 8. Condiciones de trabajo y eficiencias remoción de arsénico reportadas por varios autores**

Autor	Condiciones de operación								Resultados	
	Tipo de adsorbente	Tamaño de partícula (nm)	Área Sup. (m <sup>2</sup> /g)	Dosis de adsorbente (g/L)	Tiempo de retención (horas)	pH	T (°C)	Mecanismo remoción/separación	Eficiencia remoción	Tipo de As removido
Saidur Rahman et al. (2010)	Nanopartículas de magnetita-maghemita	20-40	49	0.4	24	2	25	Agitación (28 rpm)/centrifugado 5000rpm	96 - 99%	As (III) As (V)
Jegadeesan G. et al.(2010)	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	No indica	98	0.2	72	7	25	Centrifugado/ Filtro 0.45µm	100%	As (III) As (V)
Kaushik Gupta et al.(2009)	Nano-oxido bimetalico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub> )	11 ± 2.0	78	40 38	4	7±0.1	15, 30, 45	Agitación (300 rpm) / Filtro 0.45µm	100% 98%	As (III)
Morgada M. et al.(2009)	Nanopartículas de hierro valencia cero	5 a 15	55-63	0.05 a 0.1	2.5	7.8	< 30	Agitación (150 rpm) / Filtro 0.45µm	≈ 90%	As (V)
T. Tuutijärvi et al. (2009)	Maghemita: comercial sintética sol-gel	10-26 9-15 3-5	51.0 203.2 90.4	0.25 0.06 0.10	10 (tiempo de equili=50)	5	23	Agitación (200 rpm)/ campo magnético	45% 47% 36%	As (V)
Martinson et al. (2009)	Nanopartículas de óxido cúprico	12-18	85	2	10 5 min	8	21-25	Agitación (250 rpm) / Filtro 0.45µm	90% 99%	As (III) As (V)
Miriam Z. Lopez et al (2013)	Óxidos de titanio (78.9% anatasa y 21.1% rutilo)	≈30	55.2	2.1 1.5 1.7	2 6 0.5	7.6 - 8.7 (nat.)	26±1	Agitación (150 rpm) / Filtro 0.45µm	99% 99% >92%	As (III)
Cafer T. Yavuz et al. (2006) y J.T Mayo et al. (2007)	Nanocristales de magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	12	98.8	0.5	24h (agitación) 30 min (Centrifug)	8	22	Agitación (4rpm)/ Columna Magnética	99.2% 98.4%	As (III) As (V)
M.E. Pena et al. (2005)	Nanocristales TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> Degussa P25	6 30	330 55	0.2	4 1	7±0.1	21-25	Agitación magnética / Filtro 0.45µm	90% 38%	As (III)
P.K. Dutta et al. (2004)	TiO <sub>2</sub> Degussa P25 y Hombikat UV100	30 <10	55 334	No indica	1 2	9 4	22±3	Agitación magnética / Filtro 0.45µm	85% (As <sup>+5</sup> )	As (III) As (V)

**Tabla 9. Condiciones de trabajo y eficiencias remoción de flúor reportadas por varios autores**

Autor	Condiciones de operación								Resultados
	Tipo de adsorbente	Tamaño de partícula	Área Sup. (m <sup>2</sup> /g)	Dosis de adsorbente (g/L)	Tiempo de retención (horas)	pH	T (°C)	Mecanismo remoción/separación	Eficiencia remoción
B. Nagappa et al., 2007	Nanocristales de MgO	12-23 nm	107	1.5	0.5	-	25	Agitación magnética/decantación	97%
Jianxiong Kang et al., 2010	Nanopartículas de MgO/polisacárido	29	33	2	1	7	30	Agitación magnética	90%
Xiaoli Zhao et al (2010)	Nanopartículas magnéticas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Al(OH) <sub>3</sub>	240 y 340 nm	147	1	0.5	5	25±1	Agitación magnética/campo magnético	90%
Qiong Liu <i>et al</i> (2010)	Siderita sintética	200 nm	No indica	20 20	8 12	6.8	25 15	Agitación (150 rpm)/decantado, centrifugado y filtrado 0.45 µm	78.0% 91.3%
Y. Tang et al. (2009)	Hidróxido férrico granular	1 mm	206	10 10	5 24	7 5	25±1	Agitación (180 rpm)/ Filtro 0.45µm	95% 85.7%
T. Wajima et al. (2009)	Hidróxido de titanio	No indica	96.8	0.78	1	3	25	Agitación/filtrado	96%
H. Parham et al (2009)	nanopartículas de oxido de hierro magnético	80 nm	No indica	1	2 min	2.5	25	Agitación / campo magnético	100%
C. Sairam et al (2009)	Nano hydroxiapatita/ quitina	No indica	No indica	2	0.5	7	25	Agitación (200 rpm)/ Filtro	92%
Y. Zhao et al (2008)	Fe(III) ligado a celulosa de algodón	0.43-0.85 mm	2.23	7	0.25	5.6	25	Agitación (105 rpm)/ Filtro 0.45µm	100%
Xiaomei Wu et al (2007)	Oxido trimetálico Fe(II), Al(III) y Ce(IV)	1 mm	109	0.5	24	7	25	Agitación (180 rpm)/ Filtro 0.45µm	95%
W. Ma et al (2007)	Partículas magnéticas de quitosán	4.5 µm	No indica	1	1.5	7	25	Agitación / centrifugado	24% (para Co:5mg/L)

---

### **3. JUSTIFICACIÓN**

En diferentes partes del mundo existen poblaciones afectadas por la escasez de agua. Factores naturales como antropogénicos han impactado principalmente la mayor o menor disponibilidad de este recurso, del cual dependen las condiciones de salubridad de la población y la continuidad de las actividades económicas.

Obtener agua de calidad, sobretodo en zonas donde la principal fuente de agua proviene del subsuelo, es todo un reto. Usualmente el agua subterránea disponible está expuesta a diversos factores que afectan su calidad como el abatimiento de los mantos freáticos (frecuente en zonas con sequías recurrentes), infiltración de contaminantes desde la superficie (aguas residuales, basura, fertilizantes, etc.) y la contaminación por disolución de rocas ricos en metales pesados.

Dentro de este último grupo, uno de los problemas más importantes es contaminación por arsénico y flúor en el agua, lo cual ya es un problema mundial de salud pública debido a las afecciones de salud crónicas con las que se le relaciona. Actualmente existen diversos procesos para remover el arsénico y flúor del agua; sin embargo, las tecnologías más eficientes tienen costos de inversión, operación y mantenimiento elevados. En muchos de los casos la tecnología y/o materias primas tienen que ser de importación. Por todo ello es preciso plantear soluciones de bajo costo, que sean innovadoras y eficientes, siempre buscando cumplir con los exigentes niveles de calidad que indican las normas locales e internacionales.

El proceso de adsorción empleando nanopartículas es una tecnología innovadora que ofrece muchas ventajas puesto que es una alternativa intermedia entre los tratamientos convencionales que son los grandes sistemas que abastecen de agua a ciudades enteras y los sistemas pequeños de tratamiento como la osmosis inversa y la microfiltración. Así mismo se cuenta con una gran variedad de materia prima que ha demostrado tener afinidad química por el arsénico y el flúor. En el presente trabajo de investigación, toda experimentación será llevada a cabo bajo condiciones ambientales naturales, con la finalidad de evitar proponer procedimientos complejos de tratamiento, haciendo de nuestra propuesta una alternativa con probabilidades altas de aplicación en tratamientos a nivel piloto o a gran escala.

### **4. HIPOTESIS**

La remoción de arsenito y fluoruros del agua subterránea empleando nanopartículas, constituye una alternativa eficiente para el tratamiento de agua destinada al consumo humano



---

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. General

El propósito del presente estudio es evaluar el potencial que tienen las nanopartículas para remover el arsenito y fluoruros de aguas subterráneas, y proponer una alternativa de separación de dichas nanopartículas del medio acuoso.

### 5.2. Específicos

- Obtener adsorbentes nanométricos de origen natural y/o sintético.
- Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes seleccionados por diferentes técnicas.
- Propuesta de un proceso de separación de nanopartículas del agua.
- Determinación de la viabilidad técnica de la remoción de arsenito y fluoruros con nanopartículas.
- Identificación de los mecanismos de interacción entre los contaminantes ( $\text{As}^{+3}$  y  $\text{F}^-$ ) y el nanomaterial.

## 6. APORTE INNOVADOR Y ORIGINALIDAD

Contribución al conocimiento mediante la determinación de la viabilidad de la aplicación de nanopartículas naturales y sintéticas como medios de adsorción para la remoción de arsénico y/o flúor del agua, proponiendo además una forma sencilla y económica de separación del nanomaterial del agua.

## 7. METODOLOGÍA

La metodología bajo la cual se realizó el trabajo de laboratorio es el siguiente:

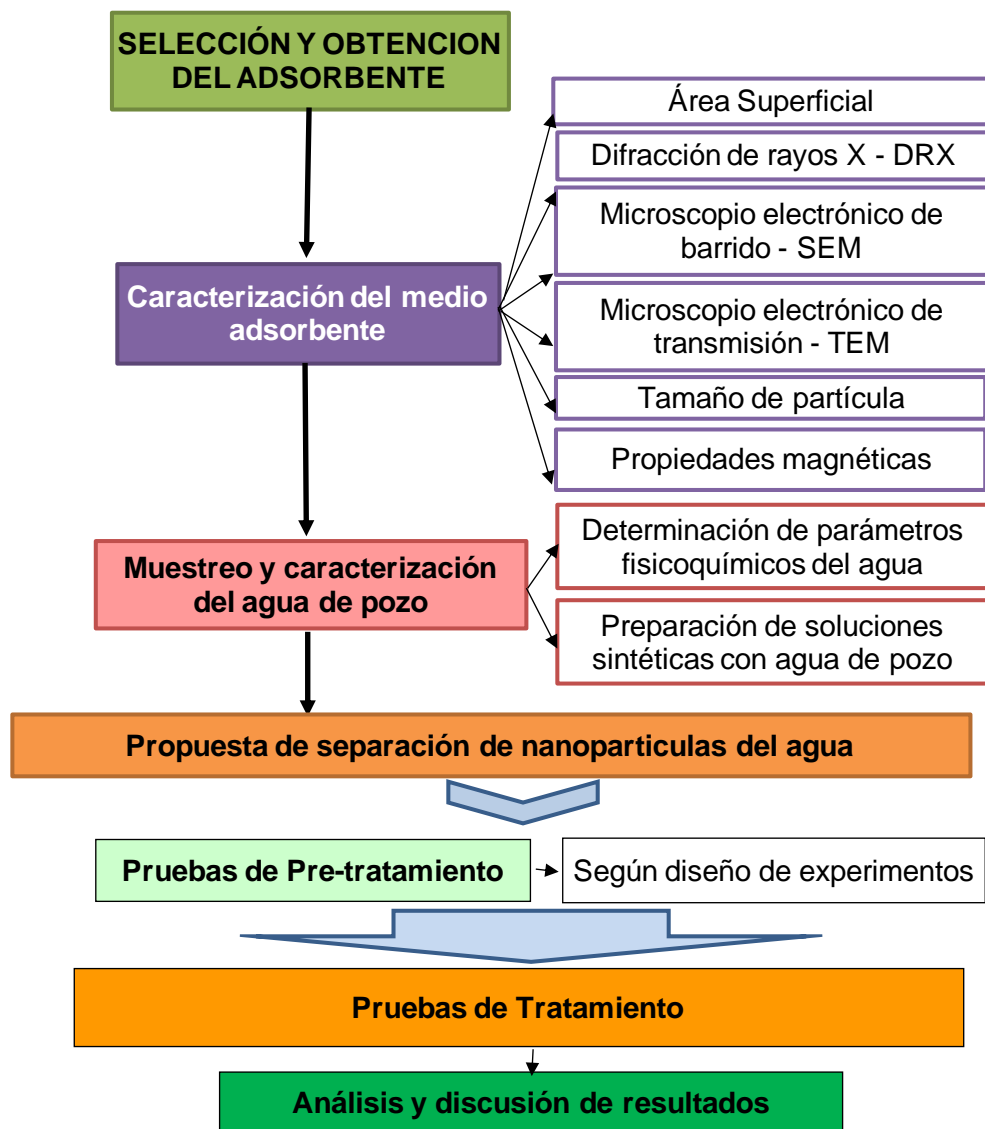


Figura 7. Esquema de la metodología de trabajo propuesta para la presente investigación

### 7.1. Selección y obtención de los adsorbentes

Se seleccionó trabajar con 4 materiales: dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) ambos disponibles de forma comercial, óxido de hierro de origen natural y nanopartículas obtenidas mediante la corrosión de lana metálica industrialmente utilizada como abrasivo para pulir superficies y quitar manchas (Fig.8).



**Figura 8.** Representación grafica de los adsorbentes seleccionados para llevar a cabo la presente investigación

#### 7.1.1. Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

Para el estudio se utilizó dióxido de titanio de grado industrial, disponible comercialmente como Degussa P25. El adsorbente fue proporcionado por Degussa México, S.A. de C.V.

#### 7.1.2. Óxido de Magnesio (MgO)

Para el presente estudio se utilizó las nanopartículas de óxido de magnesio de grado reactivo (MgO) fabricados por Faga Lab según especificaciones ACS y comercializado por Favela Pro, S.A. de C.V.

#### 7.1.3. Óxidos de hierro

Se seleccionó trabajar con un material natural, comercializado por Químicos, Reactivos y Minerales, S.A. de C.V. – QRM. Para obtener tamaños de grano nanométricos, el material natural fue cribado empleando tamices normalizados (#140 (106 µm), #200 (75 µm), #270 (53 µm), #325 (45 µm)). La fracción de material inferior a la malla #325 (45 µm) fue sometido a un tratamiento mecánico en un molino de bolas Spex modelo 8000M de Mixer Mill. Se utilizaron dos recipientes de acero inoxidable de 50 cm<sup>3</sup>, con seis bolas de acero inoxidable, tres de 14 mm y tres de 10 mm de diámetro. La relación de masa bolas/polvo fue de 5:1. Las moliendas se realizaron en seco (en aire) y en metanol (10 mL). Se consideraron diferentes tiempos de molienda (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 12 horas) con intervalos de 30 minutos de tiempos de reposo por cada hora de molienda. Las moliendas se realizaron en recipientes cerrados a presión atmosférica y a temperatura ambiente (20 °C). Se realizaron moliendas adicionales con la finalidad de corroborar la repetibilidad de las características del material obtenido.

#### 7.1.4. Nanopartículas obtenidas por la corrosión de restos de lana de metálica

Usualmente, la industria utiliza lana de acero como un abrasivo para pulir superficies y eliminar las manchas. En el presente estudio, dicha lana metálica es empleada para producir nanopartículas con altos contenidos de hierro y propiedades magnéticas. La lana metálica fue sometida a un proceso de lavado y secado, luego fue periódicamente

humedecido con agua para provocar su oxidación a temperatura ambiente. Las partículas oxidadas se recolectaron y luego se tamizaron con malla #400 (<math><37\ \mu\text{m}</math>) para retirar el posible material grueso. Se obtuvo un polvo seco de color naranja oscuro el cual fue utilizado para la remoción de arsénico y flúor.

Las nanopartículas de óxido de hierro y de la lana metálica fueron obtenidas en laboratorio bajo los siguientes procedimientos:

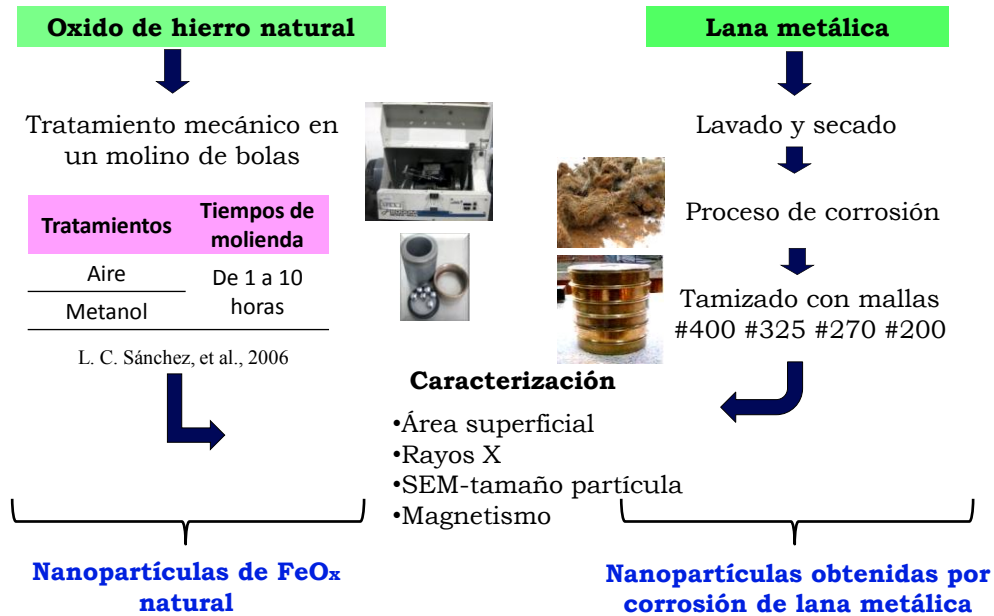


Figura 9. Diagrama de flujo para la obtención de nanopartículas

## 7.2. Caracterización de los adsorbentes

Las características físicas del adsorbente influyen en gran medida en la eficiencia de los procesos de adsorción, por ello se utilizarán diferentes técnicas analíticas de caracterización para determinar la composición de los medios adsorbentes.

### 7.2.1. Área superficial específica por el método BET

El área superficial se determinó por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo Quantachrome Nova Corporation (serie 1000) (Figura 10). Las muestras fueron desgasificadas en vacío a 150 °C durante tres horas. El BET permite determinar el área superficial, la porosidad, el tamaño de poro y su distribución.



**Figura 10. Caracterizador superficial de sólidos por el método BET**

### **7.2.2. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información estructural detallada; todos los sólidos cristalinos poseen un único difractograma característico. Para conocer la estructura sólida de los adsorbentes se empleó un difractómetro de rayos X marca PANalytical, modelo X'Pert PRO equipado con un detector X'celerator (Figura 11). Se utilizó un paso de  $0.0167^\circ$  con  $2\theta$  de  $10$  a  $100^\circ$ , a  $200$  segundos por paso. El equipo fue operado con longitud de onda de  $1.54056 \text{ \AA}$ , corriente de  $40 \text{ kV}$  e intensidad de  $30 \text{ mA}$ . El límite de detección del equipo es de  $0.1\%$ .



**Figura 11. Imagen del equipo de difracción de rayos X**

### **7.2.3. Microscópio electrónico de transmisión (TEM)**

El análisis elemental y el tamaño de partícula se determinó utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL, modelo JEM-2200FS + STEM Cs corrector (Fig. 12). La resolución del equipo es de  $0,187 \text{ nm}$ .



**Figura 12. Imagen del TEM**

#### **7.2.4. Microscópio electrónico de barrido (SEM)**

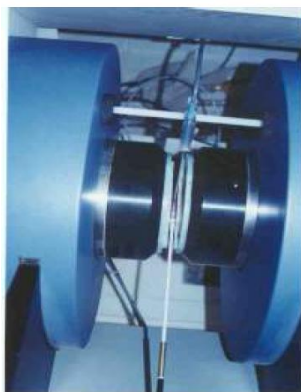
La caracterización de los materiales por esta técnica permite obtener imágenes de apariencia tridimensional (micrográficas) y la composición inorgánica (microanálisis) de forma semicuantitativa, de los materiales analizados. El análisis elemental se realizó con un microscopio electrónico de barrido-SEM, marca JEOL, modelo JSM 5800-LV (Figura 13). El análisis se realizó a diferentes magnificaciones. El límite de detección del equipo es de 0.1%.



**Figura 13. Imagen del SEM**

#### **7.2.5. Magnetómetro de fuerza vibrante**

Las características magnéticas de los materiales (lazo de histéresis, curva inicial de magnetización, campo coercitivo, magnetización de saturación) fueron determinadas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca LDJ, modelo 9600 (Fig. 14). La caracterización se llevo a cabo a temperatura ambiente.



**Figura 14. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)**

### **7.3. Muestreo y caracterización del agua de pozo y preparación de soluciones de arsénico y flúor**

Se decidió emplear como fuente de agua el pozo que abastece al CIMAV, por su disponibilidad en el sitio de estudio. Se determinó los diferentes parámetros físico-químicos del agua subterránea como: alcalinidad, dureza, pH, cloro libre, flúor, arsénico, hierro, entre otros. Así mismo se realizó un balance iónico del agua considerando los iones mayoritarios (aniones:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ; cationes:  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Finalmente se evaluó las características del agua de pozo según el diagrama de Piper-Hill-Langelier.

#### **7.3.1. Solución de arsénico**

La solución de As (III) fue preparada a partir de  $\text{NaAsO}_2$  al 100% (Laboratorios Fisher Scientific). Con la finalidad de trabajar bajo condiciones lo más cercano a la realidad se empleó agua de pozo para preparar las soluciones. La concentración final de arsénico de las soluciones preparadas fueron 113, 313, 513, 613, 713 y 913  $\mu\text{g/L}$ .

#### **7.3.2. Solución de flúor**

Se preparó diferentes soluciones de  $\text{F}^-$  cuyas concentraciones finales fueron de 12.3, 33.4 y 52.3  $\text{mg/L}$ . Para preparar dicha solución se utilizó fluoruro de sodio ( $\text{NaF}$ ) en polvo de J.T. Baker, la cual fue disuelta en agua de la llave.

### **7.4. Alternativas de separación y/o recuperación del sólido del agua**

Se plantea aprovechar las propiedades físicas de las nanopartículas. Los materiales como el óxido de hierro natural y el polvo de lana metálica oxidada, poseen propiedades magnéticas, esto se presta para emplear campos magnéticos como medio de separación. Otras nanopartículas como el dióxido de titanio y el óxido de magnesio tienden a precipitar y aglomerarse lo cual permite incorporarlo en el proceso filtros de celulosa o nylon.

---

#### 7.4.1. Columna de filtración magnética

El campo magnético generado por un electroimán, afecta directamente a una columna de filtración por donde se hizo circular la suspensión adsorbente+contaminante. La matriz de la columna de filtración magnética estuvo compuesta por lana fina de acero inoxidable de grado magnético comercializada por SoBo Distribution Inc. Las dimensiones de la columna de vidrio fueron 3.6 cm x  $\Phi$ 6 mm. El peso aproximado de lana fina fue de 0.7 g. La filtración magnética se llevo a cabo a diferentes flujos para la etapa de pre-tratamiento y a flujo constante en la etapa de tratamiento final (valor óptimo del flujo determinado en la etapa de pre-tratamiento). Para generar el flujo se empleó una bomba peristáltica Masterflex Compact/Low flow (Fig. 15).



Figura 15. Electroimán, fuente de corriente y columna de filtración

#### 7.4.2. Filtración/precipitación

Otra alternativa de separación del adsorbente del agua es la filtración empleando filtros de nylon. Este método fue implementado luego de aprovechar la capacidad de precipitación y aglomeración del adsorbente por periodos entre 24 y 48 horas de reposo. El sobrenadante fue sometido a filtración, empleando para ello Nylon membrane filters de 0.2  $\mu$ m y  $\Phi$ 90 mm marca Wathman.

### 7.5. Equipamiento requerido

#### 7.5.1. Electroimán

El proceso de separación o filtración magnética se llevo a cabo empleando un electroimán del Laboratorio de Pruebas Electromagnéticas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (Fig. 16), a diferentes intensidades de campo magnético. El electroimán de 0.4 teslas de capacidad magnética máxima con 8 mm de separación entre sus tapas cilíndricas polares fue calibrado haciendo uso de un gaussímetro Walker Scientific MG-3DP. El rango de corriente varió entre 0 y 25 voltios (0 y 0.16 Amper) y fue suministrado por una fuente de poder marca Hewlett Packard modelo E3631A (Fig. 16). Se eligió trabajar en un rango de campo magnético inferior a lo reportado en la literatura (0.3 Teslas) (Cafer T. Yavuz, et al., 2006) con la finalidad de disminuir el requerimiento



---

energético del proceso y ver la posibilidad de reemplazar el sistema de electroimán a uno de imanes permanentes.



**Figura 16. Electroimán y fuente de poder**

### **7.5.2. Limpiador ultrasónico**

Uno de los métodos utilizados para propiciar la interacción entre los iones contaminantes y el adsorbente, se utilizó las ondas de sonido generadas a una frecuencia de 40 kHz por un limpiador ultrasónico (Branson 2510 Ultrasonic Cleaner) (Fig. 17). Las ondas acústicas generadas por el equipo se propagan en el líquido a la velocidad del sonido (aproximadamente 1.5 metros por segundo en el agua) provocando una vibración de las moléculas del líquido y que a su vez provocan otros desplazamientos de las moléculas de las muestras introducidas en el líquido. Es decir, la agitación ultrasónica origina vibraciones que proporcionan agitación a la muestra mediante la generación de burbujas microscópicas que se contraen y expanden.



**Figura 17. Imagen del ultrasonic cleaner**

### **7.5.3. Agitador magnético**

Otro mecanismo de agitación utilizado fue la agitación magnética. Para ello se empleó un equipo modelo Cimarec Stirring Hot Plates de Thermo Scientific (Fig. 18). El agitador fue operado a velocidades de agitación de 100 rpm hasta 1200 rpm.



**Figura 18. Agitador magnético modelo Cimarec de Thermo Sc.**

#### **7.5.4. Sistema de prueba de jarras**

El sistema compuesto por seis jarras y un sistema de agitación por paletas permitió propiciar el contacto entre los contaminantes y los adsorbentes, a diferentes intensidades de agitación (100, 150 ó 200 rpm). Esta prueba fue utilizada exclusivamente para los óxidos de hierro natural y óxido de titanio, por su disponibilidad de gran cantidad del adsorbente (Fig. 19).



**Figura 19. Sistema de Prueba de Jarras (Lab. Calidad del Agua)**

### **7.6. PRE-TRATAMIENTOS**

El planteamiento inicial de los ensayos llevados a cabo como parte de la etapa de Pre-tratamiento, fue encontrar la técnica más adecuada y eficiente para propiciar el contacto entre el adsorbente y el adsorbato, así como identificar el o los adsorbentes más eficientes en la remoción de As y/o F<sup>-</sup>. El propósito también fue verificar si los métodos de separación propuestos son viables. En la siguiente tabla 10 se detalla la secuencia de los pre-tratamientos propuestos.

**Tabla 10. Cuadro resumen de los pre-tratamientos realizados**

Adsorbente	Contaminante a remover	Tipo de agitación		
		Jar test	Ultrasonido	Magnético
Óxido de hierro natural	As	Pretrat As-1	Pretrat As-2	-
	F	Pretrat F-1	Pretrat F-2	-
TiO <sub>2</sub>	As	Pretrat As-3	Pretrat As-4	
	F	-		Pretrat F-5
Nanopartículas por corrosión de lana metálica	As	-	Pretrat As-5	-
	F	-	Pretrat F-3	-
MgO	As	-	-	-
	F	-	Pretrat F-4	Pretrat F-6

El grado de adsorción del arsénico y flúor del agua en la superficie de los adsorbentes, está altamente influenciado por el tipo y la dosis de adsorbente y el tiempo de agitación, razón por la cual es preciso determinar las condiciones óptimas de ambos parámetros. Para ello se llevaron a cabo diferentes pre-tratamientos que se describen a continuación:

#### 7.6.1. Pre-Tratamientos para remover Arsénico

- **Pretratamiento As-1:** Se exploró la remoción de arsénico utilizando óxido de hierro natural sometido a molienda de 4 horas en seco. El equipo empleado para poner en contacto adsorbato y adsorbente fue un equipo de prueba de jarras. Las dosis de adsorbente empleados fueron 1, 1.5, 2, 3, 4 y 4.5 g/L. Los tiempos de muestreo fueron de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. La concentración inicial de la solución de arsénico fue de 112 µg/L. Para separar el material se empleó filtración magnética.
- **Pretratamiento As-2:** Se exploró la remoción de arsénico utilizando óxido de hierro natural sometido a molienda de 4 horas en seco. El equipo empleado para poner en contacto adsorbato y adsorbente fue un limpiador ultrasónico. Las dosis de adsorbente empleados fueron 1, 1.5, 2 g/L. Los tiempos de muestreo fueron de 10, 20, 30, y 40 minutos. La concentración inicial de la solución de arsénico de 112 µg/L. El volumen de cada muestra fue de 50 mL. Para separar el material se empleó filtración magnética.
- **Pretratamiento As-3:** Se exploró la remoción de arsénico utilizando nanopartículas de óxido de titanio. Para poner en contacto adsorbato y adsorbente se empleo un equipo de prueba de jarras. Las dosis de adsorbente empleados fueron 0.1, 0.5, 0.9, 1.3, 1.5, 1.7 g/L. Los tiempos de muestreo fueron cada 30 minutos en un periodo de 180 minutos. La concentración inicial de la solución de arsénico de 127 µg/L.
- **Pretratamiento As-4:** Se exploró la remoción de arsénico utilizando nanopartículas de óxido de titanio. Para poner en contacto adsorbato y adsorbente se empleo un limpiador ultrasonico. Las dosis de adsorbente empleados fueron 0.1, 0.5 y 1 g/L. Los tiempos de muestreo fueron de 5, 10,

---

15, 20 y 30 minutos. La concentración inicial de la solución de arsénico de 127 µg/L. El volumen de cada muestra fue de 50 mL.

- **Pretratamiento As-5:** Se probó la remoción de arsénico utilizando nanopartículas obtenidas de la oxidación de lana metálica (lavatrastos). El equipo empleado para poner en contacto adsorbato y adsorbente fue un limpiador ultrasónico. Las dosis de adsorbente empleados fueron 0.5, 1 y 1.5 g/L. Los tiempos de muestreo fueron de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos. El material empleado para capturar las partículas de hierro fue lana de acero inoxidable. Todas las muestras fueron filtradas dos veces.

### **7.6.2. Influencia de la velocidad de flujo en la filtración magnética**

Para optimizar al máximo el proceso de remoción de As, se analizó el impacto que tiene la velocidad de la filtración magnética en la eficiencia del proceso. Para ello se filtró 4 soluciones de arsénico con diferente concentración de material adsorbente (lana metálica corroída). Las cuatro muestras fueron filtradas (1, 2, 3 y 4.5 g/L a 3 horas) a diferentes flujos (0.5, 1.0 1.5 y 2.0 ml/min). Los filtrados serán llevados a digestión para su posterior cuantificación de arsénico y hierro.

### **7.6.3. Posible presencia de cromo en el efluente**

Dado que la matriz de la columna de filtración es lana de acero inoxidable, existe la posibilidad que parte del cromo presente en la fibra pueda pasar a formar parte de los iones solubles del agua tratada. Para ello se plantea analizar cinco muestras obtenidas al emplear óxido de hierro y lana oxidada de hierro. Las concentraciones fueron determinadas con un ICP óptico.

### **7.6.4. Pre-Tratamientos para remover Flúor**

#### **▪ Pretratamiento F-1**

Se tomó un valor de dosis de adsorbente (óxido de hierro) mínimo (1 g/L) y un máximo (4.0 g/L) a dos diferentes tiempos de retención (0.5 y 5 horas). La concentración inicial de la solución de flúor fue de 5 mg/L. la agitación en el sistema de prueba de jarras fue de 200 y 300 rpm. Las condiciones de trabajo fueron a condiciones naturales de pH (7-8) y temperatura (18-20°C).

#### **▪ Pretratamiento F-2**

Remoción de flúor empleando óxidos de hierro en medios acuosos con diferentes pHs. Para ajustar los Phs se añadió a la solución de flúor un volumen conocido de ácido clorhídrico de tal manera que los pHs quedaran alrededor de 3, 4, 5 y 6. La dosis fue de 1g/L y los tiempos de muestreo fueron de 0.5, 1.5 y 3 horas. La agitación se realizó por ultrasonido.

#### **▪ Pretratamiento F-3 y 4**

Se llevo a cabo la remoción de flúor por ultrasonido, empleando lana oxidada y óxido de magnesio. La concentración inicial de la solución fue de 12.3 mg/L, las dosis establecidas fueron 1 y 2 g/L, el sistema fue agitado por máximo 30 minutos y el volumen de cada muestra fue de 50 ml.

---

---

- **Pretratamiento F- 5 y 6**

Se empleo  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  para la remoción de flúor por agitación magnética. La concentración inicial de la solución fue de 13 mg/L, las dosis establecidas fueron 1 y 2 g/L, mientras que los tiempos fueron de 10 y 20 minutos para el  $\text{TiO}_2$  y de 5 y 30 minutos para el  $\text{MgO}$ . El sistema fue agitado a 150 rpm y el volumen de cada muestra fue de 50 ml.

## 7.7. TRATAMIENTOS

### 7.7.1. Remoción de Arsénico

- **Tratamiento 1:** Para conocer la influencia de la cantidad de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  y el tiempo en la eficiencia de remoción de As (III) se llevo a cabo el siguiente ensayo, bajo las siguientes condiciones experimentales: Se preparó una solución de 113  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{As}^{+3}$ , las dosis de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  empleadas fueron 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, el tiempo total de agitación fue de 10 minutos con tiempos de muestreo cada 0.5 minutos durante los dos primeros minutos y cada 2 minutos durante los restantes 8 minutos. Todas las muestras fueron filtradas magnéticamente.
- **Tratamiento 2:** Para conocer la influencia de la concentración inicial de la solución de arsénico en la remoción de arsénico se llevo a cabo el siguiente ensayo: Se preparó soluciones de arsénico con concentraciones de 300, 500, 600, 700 y 900  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{As}^{+3}$ , la dosis de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  empleada fue 0.5 g/L, el tiempo total de agitación fue de 30 minutos con tiempos de muestreo cada 5 minutos.
- **Tratamiento 3:** Con el objetivo de conocer la influencia del pH, se realizó el siguiente ensayo: Se preparó una solución de 100  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{As}^{+3}$ , las dosis de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  empleada fueron 0.5 y 1.0 g/L, el tiempo de agitación fue de 10 minutos. Los pHs fueron 4, 6, 7, 8 y 9.
- **Tratamiento 4:** Para conocer la influencia de la intensidad del campo magnético en la capacidad de retención de partículas del medio filtrante se realizo el siguiente ensayo: Se preparó una solución de 100  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{As}^{+3}$ , las dosis de  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  empleadas fueron 0.4, 0.5 y 1.0 g/L, el tiempo de agitación fue de 10 minutos y el campo magnético varió entre 0.04 y 0.24 teslas.
- **Tratamiento 5 y 6:** Con la finalidad de monitorear la calidad del agua tratada, y obtener información acerca de la capacidad de retención de nanopartículas de la columna empacada con fibra de acero, se realizaron dos ensayos: Se preparó dos soluciones de arsénico con concentraciones de 100 y 500  $\mu\text{g/L}$ , las dosis e material fueron 1 y 2 g/L respectivamente, el tiempo de agitación fue de 10 minutos y el tiempo total de filtración fue de 6 horas con muestreos a cada hora.

---

### 7.7.2. Remoción de Flúor

- **Tratamiento 1F:** Se llevo a cabo un ensayo para conocer la influencia de la cantidad de MgO en la remoción de flúor. Para ello se preparo una solución de 10 mg/L, y se puso en contacto con 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 g/L de MgO. Los tiempos de muestreo fueron a 2, 4, 6, 8, 10 minutos. La intensidad de la agitación magnética fue de 125 rpm. Todas las muestras fueron llevadas a precipitación y filtración.
- **Tratamiento 2F:** Ensayo para conocer la influencia de la concentración inicial de la solución de flúor en la remoción del mismo, empleando MgO. Para ello se preparó cinco soluciones con concentraciones de 5, 10, 15, 20 y 30 mg F<sup>-</sup>/L y se puso en contacto con 0.5 1.0 g/l de MgO mediante agitación magnética (125 rpm). El tiempo total de agitación fue de 2 minutos.
- **Tratamiento 3F:** Ensayo para conocer la influencia del pH en la remoción de flúor empleando MgO. Para ello se preparo una solución de 10 mg/L, y se puso en contacto con 0.5 y 1.0 g/L de MgO. Los tiempos de muestreo fueron a 2, 6 y 10 minutos. La intensidad de la agitación magnética fue de 125 rpm. Los pHs del experimento fueron 4, 6, 7, 8 y 10.
- **Tratamiento 4F:** Ensayo para conocer la influencia del grado de agitación magnética. Para ello se preparo dos soluciones con 5 y 10 mg F<sup>-</sup>/L, y se puso en contacto con 0.5 g/L de MgO por un tiempo total de 2 minutos. Las intensidades de la agitación magnética fueron de 60, 125, 230, 350, 500, 700, 880, 1100 rpm.
- **Tratamiento 5F:** Se llevo a cabo un ensayo para conocer el instante en el cual el sistema alcanza el equilibrio. Para ello se puso en contacto 30 y 50 mg/L de concentración inicial de flúor con 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 g/L de MgO a 125 rpm, por un tiempo total de 3 minutos.
- **Tratamiento 6F:** Se cuantificó la alcalinidad de todas las muestras obtenidas como resultado de los tratamientos 1 al 5. El cálculo se realizó por titulación de HCl 0.1N. Así mismo se determino los pHs de todas las muestras obtenidas y se llevo a cabo procesos de remoción de carbonatos y bicarbonatos del agua tratada empleando Ca(OH)<sub>2</sub>.
- **Tratamiento 7F:** Se llevaron a cabo digestiones de las muestras previamente filtradas para la cuantificación de los iones como Mg<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>. Los resultados nos permitirán analizar las posibles inferencias de estos iones en el proceso de remoción. No ha sido posible cuantificar los fosfatos, parámetro de considerable importancia en procesos como el nuestro.

## 7.8. Grafico de secuencias experimentales

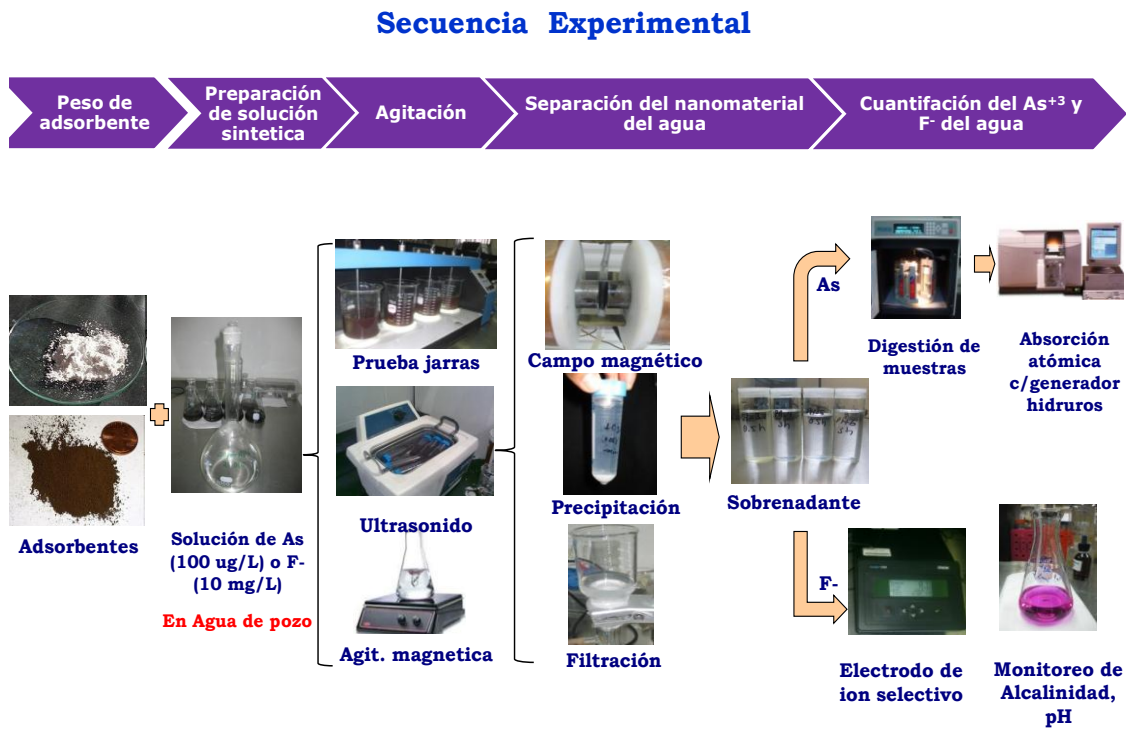


Figura 20. Secuencia experimental de los ensayos de pre-tratamiento y del tratamiento final

## 7.9. Análisis realizados

### 7.9.1. Digestión de muestras

Para poder determinar la cantidad de arsénico total en las muestras a analizar, se requiere poner el analito (arsénico) en solución. Esto se lleva a cabo a través del proceso de digestión asistido por microondas, cuya finalidad es convertir las muestras sólidas y líquidas en soluciones acuosas obteniendo los analitos de interés en solución a concentraciones detectables. Así mismo, ayuda a destruir toda la materia orgánica y por último, ajusta la viscosidad de las muestras para un análisis óptimo. El digestor empleado fue de Marca Marsx de CEM Corporation, Modelo 3100.

Para la digestión de muestras líquidas, se tomarón 45 mL del volumen filtrado el cual fue acidificado con 5 mL de HNO<sub>3</sub> de grado reactivo. Esta preparación fue llevada a digestión a 170°C y 115 psi, dicho proceso se llevó a cabo en 20 minutos y 2 horas de enfriamiento. Las muestras digeridas fueron aforadas en matraces de 50 o 100 mL, dependiendo de la dilución deseada.

### 7.9.2. Determinación de arsénico

El arsénico fue cuantificado por espectrofotometría de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros (HG-AAS). En el presente proyecto se

---

requiere determinar valores a niveles traza para lo cual es necesario concentrar el arsénico de la muestra a través del generador de hidruros, el cual le aporta al equipo la sensibilidad requerida lográndose reducir con éxito los límites de detección. La técnica consta de tres etapas principales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo para su descomposición térmica y su posterior lectura (Operation & Service Manual of A.A. Hydride System HG 3000).

Algunos de los elementos de la tabla periódica como el As, Bi, Sb, Se, Sn, y Te (la mayoría de los cuales se encuentran como contaminantes ambientales) tienden a formar hidruros volátiles a temperatura ambiente en condiciones reductoras, y es la volatilidad de los hidruros formados la que permite que éstos sean separados de la solución donde se encuentran y puedan ser captados en forma concentrada. En el laboratorio, la generación del hidruro gaseoso se consiguió tratando la muestra que contiene arsénico, con una solución ácida (HCl) de Borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) (Operation & Service Manual of A.A. Hydride System HG 3000). Los hidruros gaseosos formados fueron impulsados por un gas inerte de arrastre (argón) hasta el tubo de cuarzo caliente donde se lleva a cabo la descomposición térmica o atomización del hidruro. El tubo de cuarzo calentado por la llama, aumenta el tiempo de residencia de los átomos y evita la dispersión de los mismos y el ruido de fondo. Finalmente las señales detectadas por el amplificador es reportada por un computador (Miranda S. et al; 2007).

Las concentraciones totales de arsénico se determinaron usando un espectrofotómetro de absorción atómica GBC (modelo Avanta Sigma) acoplado a un generador de hidruros (HG-AAS). Este equipo fue calibrado con soluciones estándar de referencia (High Purity Standards) trazable por The U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). El porcentaje promedio de recuperación de la cantidad de analito fue de 99.8% ±1.8%. El límite inferior de detección del equipo fue de 5 µg/L. Para la determinación de la desviación estándar de los resultados se realizó determinados ensayos por duplicado.

### **7.9.3. Determinación de Hierro y Cromo**

Para poder cuantificar el hierro total, se empleó un espectrómetro de emisión por plasma con detector de masas (ICP-MS), marca Thermo Electron. El equipo fue calibrado usando soluciones estándar con concentraciones conocidas de hierro de 0.2, 0.5, 1 y 5 mg/L. Se trabajó con un ajuste lineal de  $r^2=0.999$ .

Mientras que, para poder cuantificar concentraciones de cromo total, se empleó un Espectrómetro de Emisión por Plasma (ICP-OES), Thermo Jarrell Ash, IRIS AP/Duo. El equipo fue calibrado usando soluciones estándar con concentraciones conocidas de Cromo de 2, 4 y 6 µg/L.

Estos equipos fueron calibrados con soluciones estándar de referencia (High Purity Standards) trazable por The U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Los resultados de estos análisis han servido como un control de calidad en todo el proceso de tratamiento, razón por la cual se consideró no necesaria la medición de muestras por duplicado.



---

#### 7.9.4. Determinación de Flúor

Para la determinación de la concentración del ion flúor en agua potable se empleó el método potenciométrico, lo cual se lleva a cabo usando un electrodo de ion selectivo específico para fluoruro y un medidor de iones que proporciona una concentración directa en la escala del ión fluoruro. El electrodo de fluoruro tiene una membrana cristalina de fluoruro de lantano, ( $\text{LaF}_3$ ). El mecanismo del desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana es el siguiente: la ionización crea una carga en la superficie de la membrana, en las dos interfases. La magnitud de la carga depende de la concentración de ión fluoruro en la disolución. Así, el lado de la membrana que encuentra una concentración de ión fluoruro más baja se vuelve positivo con respecto a la otra superficie; es esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de fluoruro en las dos disoluciones. El único ión que interfiere directamente con las medidas de fluoruro es el ion hidróxilo y esta interferencia empieza a ser importante a valores de pH superiores a ocho. A pH menores a cinco, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total; en este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no tiene respuesta (NMX-AA-077-SCFI-2001).

Debido a que el total de las muestras trabajadas poseen un pH superior a 8, el manual del electrodo de ion selectivo empleado provee determinadas instrucciones para la determinación de fluoruro en soluciones alcalinas, las cuales consisten en:

En soluciones básicas que contienen bajo contenido de flúor (menos de  $10^{-4}$  M a un pH de 9,5 o más), el electrodo cuantifica el ion hidróxido, como a ion fluoruro. Por lo tanto para eliminar dichas interferencias se sugiere ajustar el pH entre 5-6 con una solución buffer de acetato de potasio 4,0 M. Para prepara la solución buffer, se requiere de:

1. Diluir 2 partes de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 6,0 M con una parte agua destilada. Añadir una solución de KOH al 50% al preparado de ácido acético lentamente, agitando constantemente, hasta que se alcanza un pH de 5. Preparar suficientemente cantidad para diluir todas las muestras y estándares en una relación de 10:01 (9 partes de buffer y 1 parte de muestra). Finalmente la determinación de iones fluoruro se puede determinar de la manera habitual.

Para la cuantificación del ion fluoruro, se empleó un electrodo de ion selectivo (marca Thermo Electron corporation) adaptado a un aparato lector marca Orión, modelo 1260. Para calibrar el equipo se tuvo que preparar dos soluciones estándar, una de 1 mg F<sup>-</sup>/L y 10 mg F<sup>-</sup>/L, rango en el cual oscilaron los valores de las muestras resultantes de los experimentos.

Este equipo fue calibrado con soluciones estándar de referencia (High Purity Standars) trazable por The U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Para la determinación de la desviación estándar de los resultados se realizó determinados ensayos por duplicado.

---

- Determinación de la alcalinidad total

La alcalinidad total y la concentración de iones de bicarbonato se midieron mediante valoraciones volumétricas utilizando 0.02 N de HCl (normalidad valorada a 0,01866 N). Para identificar los puntos de cambio se utilizaron un medidor de pH y un indicador como la fenolftaleína al 0.25%.

Alcalinidad total (meq/L)=V. N / Vs,

Donde: V es el volumen del ácido añadido hasta alcanzar el punto de vire (ml), N es la normalidad del ácido, Vs es el volumen de la muestra (ml).

Para expresar la alcalinidad total como mg CaCO<sub>3</sub>/L, las alcalinidades en meq/L, fueron multiplicadas por el factor de conversión universal de 50.

- Disminución de la alcalinidad total y el pH del agua tratada

La disminución de las elevadas concentración de carbonatos y bicarbonatos en el agua tratada obtenida como resultado del proceso de remoción de F<sup>-</sup> con MgO, se logró mediante la adición de Ca(OH)<sub>2</sub> durante el proceso de remoción de F<sup>-</sup> por MgO. Para explorar la influencia de la forma de incorporar el Ca(OH)<sub>2</sub> en el proceso de remoción de fluoruros, se estableció tres modos:

- a) Se añadió luego del proceso de remoción de fluoruros por MgO<sub>2</sub>
- b) Se añadió después del proceso de agitación del sistema MgO-F<sup>-</sup>
- c) Se añadió de forma conjunta con el MgO

Se seleccionará, el método bajo el cual se obtenga mayor remoción de fluoruros y de carbonatos. Finalmente, se contempla realizar un ajuste del pH del agua tratada, mediante la adición de gotas de HCl, en caso de ser necesario.

### **7.9.5. Control de parámetros físicos**

Para medir el pH, temperatura y conductividad de las soluciones preparadas y muestras obtenidas, se usó un pHmetro y un conductímetro marca Orión, modelo 1260.

### **7.9.6. Software para la determinación del tamaño de partícula: Analizador de imágenes Image Pro-Plus**

Esta aplicación de este software fue exclusivamente para determinar la distribución estadística de los tamaños de partícula de los adsorbentes obtenidos luego de diversos tratamientos mecánicos (óxido de hierro natural). El procedimiento consistió en procesar las imágenes obtenidas con el SEM mediante el software Image Pro-Plus.

Existen muchos tipos de diámetros estadísticos dependiendo de la orientación y forma de la partícula. Por ejemplo, están el diámetro de Ferret es la distancia

---

promedia entre dos tangentes paralelas respecto al perímetro proyectado de la partícula, otro es el diámetro de Martin que es la longitud de la cuerda media del perímetro de partícula. Para efectos de este análisis se usaron los principios del diámetro de Martin (Harry G. Brittain, 2001).

---

## 8. RESULTADOS Y DISCUSION

### 8.1. Características fisicoquímicas de los adsorbentes

#### 8.1.1. Lana metálica oxidada

Las características fisicoquímicas de las nanopartículas se presentan en la tabla 11. El área superficial específica fue  $88,30 \text{ m}^2/\text{g}$ . De acuerdo a la isoterma BET obtenida y de acuerdo a la clasificación de isotermas de Brunauer, Deming, Deming y Teller, la curva de adsorción es muy semejante a una del tipo IV (Ver Cap. II: Antecedentes, Ítem 2.2 Aspectos Básicos). La presencia del ciclo de histéresis en la isoterma, indica la presencia de poros en el material. La distribución de tamaño de poro obtenidas por lo métodos de Dubinin Astakhov y BJH (Barret-Joyner-Halenda) sugiere que el material es principalmente microporoso. Según la clasificación IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), el diámetro de poro sería en su mayoría, inferior a 2 nm.

El análisis de difracción de rayos X muestra que el adsorbente esta principalmente compuesto por oxihidróxido de hierro (III) denominado lepidocrocita  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 21a). La composición inorgánica del material fue Fe (50,7%), O (42,5%), Na (4.3%), Cl (0.9%) y Mn (1.6%).

Las micrografías (Fig. (22a) y (22b)), muestran partículas similares a escamas aplastadas y ligeramente alargadas con los extremos puntiagudos. Se observa que los agregados de cristales forman grupos con forma plumosa. Las fibras tienen aproximadamente entre 5 y 20 nm de espesor y entre 100 y 150 nm de longitud. El ciclo de histéresis obtenido (Fig. 26) es característico de un material ferromagnético; sin embargo, el hecho de que el ciclo no se sature, estaría indicando la presencia de una componente paramagnética (Clara Saux, et al., 2011). La magnetización remanente fue de 45.4 emu, mientras que la coercitividad fue de 76.3 Oersted. Estos dos últimos parámetros permiten conocer el magnetismo remanente y el campo que se requiere para desmagnetizar dicho material. Este proceso es de importancia en caso se desee recuperar y reciclar las nanopartículas.

#### 8.1.2. Óxido de Magnesio (MgO)

El área superficial del material fue de  $13.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . De acuerdo a la clasificación de isotermas de Brunauer, Deming, Deming and Teller (BET) (Gregg, et al., 1967), la curva de adsorción es muy semejante a una del tipo II. El ciclo de histéresis de la isoterma, indica que el material carece de poros. El análisis de difracción de rayos X mostró que el adsorbente es un material cristalino conformado por un 100% de MgO (Fig. 21b). El análisis con microscopia de transmisión (TEM) arrojó que el material está compuesto por O (51.2%), Mg (48%), con trazas de Si (0.6%) y S (0.2%). Las micrografías tomadas con el TEM/SEM muestran un material completamente cristalino, de forma ovalada y bordes bien definidos, semejante a capsulas con dimensiones de 100 x 150 nm aproximadamente (Fig. 23a y 23b). Las características fisicoquímicas de las nanopartículas se presentan en la tabla 11.

---

### 8.1.3. Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El área de superficie específica fue 55.2 m<sup>2</sup>/g. Se trata de un material no poroso de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BET). El análisis de difracción de rayos X mostró que el adsorbente contiene 78.9% de anatasa y 21.1% de rutilo. Resultados similares fueron reportados por P.K. Dutta (80% de anatasa y 20% de rutilo). La figura 21c muestra el difractograma de rayos X de TiO<sub>2</sub>. La composición inorgánica del material mediante microscopía electrónica de transmisión fue Ti (61.4%) y O (38.6%). Las micrografías (Fig. 47a, y 24b) muestran partículas cristalinas con bordes uniformes, con partículas de 35 nm aproximadamente. Las características físico-químicas del adsorbente se presentan en la Tabla 11.

### 8.1.4. Óxidos de hierro de origen natural

Antes de tratar mecánicamente al óxido de hierro natural, el material precursor fue cribado obteniendo la siguiente distribución: 20.64% del material se retuvo en la malla #140 (106 μm), el 9.72% en la malla #200 (75 μm), el 7.42% en la malla #270 (53 μm), el 32.72% se retuvo en al tamiz #325 (45 μm) y el 28.24% fue inferior a 45 μm. Para efectos de llevar a cabo la molienda se utilizó el material retenido entre las mallas #325 y #270. (Ver Cap. VII, ítem 7.1.3).

En la figura 27 se muestra el resultado de los tratamientos mecánicos en función del área superficial obtenida para cada molienda, esto en función de que a mayor área menor es el tamaño de partícula obtenido, sabiendo que el material precursor es mesoporoso. Se observa (Fig.27) que a mayor tiempo de molienda mayor es el área superficial obtenida; sin embargo, luego de 4 horas de tiempo de molienda en aire y 6 horas de molienda en metanol, las áreas ya no varían de forma significativa. Por lo tanto, el tiempo óptimo de molienda en seco fue 4 horas y para molienda en metanol de 6 horas. Para determinar el error de medición del molino de bolas, se utilizó un estándar de medición de área superficial con área igual a 28.89 m<sup>2</sup>/g. El área leída por el equipo fue de 26.75% registrando un error del 7.4%. Los valores obtenidos para las muestras tratadas fueron afectados por este error de medición.

El área superficial obtenida para el tratamiento de cuatro horas en seco fue de 8.9 m<sup>2</sup>/g, mientras que para el tratamiento de seis horas en metanol fue de 8.8 m<sup>2</sup>/g. De acuerdo a las isothermas obtenidas y en concordancia con la clasificación de isothermas de Brunauer, Deming, Deming y Teller, las curvas de adsorción presentan una pequeña histéresis, similar a una isoterma del tipo IV (Ver Cap. II: Antecedentes, Ítem 2.2 Aspectos Básicos). Cabe recordar que el material original tenía mesoporos, tal igual como el material tratado mecánicamente. Según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) los poros varían entre 2 y 50 nm. El análisis de rayos X, indicó que el material precursor contiene aproximadamente 56.50% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25.20% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 14.80% de FeO y 3.50% de hierro metálico (Fe). La figura 21d muestra el difractograma de rayos X de los polvos obtenidos luego de moliendas en comparación con el material original. Se observa que los picos aparecen en los mismos ángulos, sin embargo, varían los

anchos e intensidades de los mismos picos. Esto significa que el material no ha cambiado en lo absoluto su composición pese a haber sufrido la fractura de sus granos tanto en medio húmedo (metanol) como en medio seco (aire). Tampoco se observa posibles cambios de fase del hierro, por lo tanto se podría considerar que la composición y proporción original de las fases de hierro se mantienen. El ensanchamiento en los picos, también estaría indicando la presencia de tamaños de granos nanométricos (Sánchez et al., 2006). La composición inorgánica del material tratado dió un promedio de 76% de Fe y 24% de O. En la figura 25a, 25b y 25c se muestran las micrografías del material original, del material molido a 4 horas en seco y a 6 horas en metanol, respectivamente. En dichas micrografías se puede observar un claro cambio en el tamaño de las partículas más no en la forma y estructura del material. Las partículas siguen manteniendo su forma irregular, siempre tienden a aglomerarse y el rango de tamaños de partícula es bastante heterogéneo. Luego de realizar un análisis a 18 micrografías tomadas con el SEM con el analizador de imágenes Imagen Pro-Plus, se estima que el tamaño de partícula para el tratamiento de 4 horas en seco, varió entre 300-900nm. Respecto a las moliendas en metanol el tamaño predominante varió entre 0.5 y 1.0  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 11. Características fisicoquímicas de las nanopartículas**

Característica	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	MgO	TiO <sub>2</sub>	Oxidos de hierro
Area superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	88.30	13.80	55.2	8.9 (seco)
Tamaño medio de partículas (nm)	5x150	100x150	30-40	300-900
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.96	3.65	3.0	3.60
Porosidad	Microporoso	No poroso	No poroso	Mesoporoso
Tamaño de poro (nm)	< 2.0	-	-	2 y 50 nm
pH pzc	7 $\pm$ 0.3 (*)	10 $\pm$ 2.5(**)	6.40	3.50
Composición	$\gamma\text{-FeO(OH)}$ , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnMoO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	MgO	78.9% anatase 21.1% rutilo	76% de Fe 24% de O
(*) Tomado de la Ref. (Wei Wan et al., 2011 y P. Lakshmi pathiraj et al., 2010)				
(**) Tomado de la Ref. (Jianxion et al., 2011, McDonald R. et al., 2006, Sonia Rocha et al., 2004)				

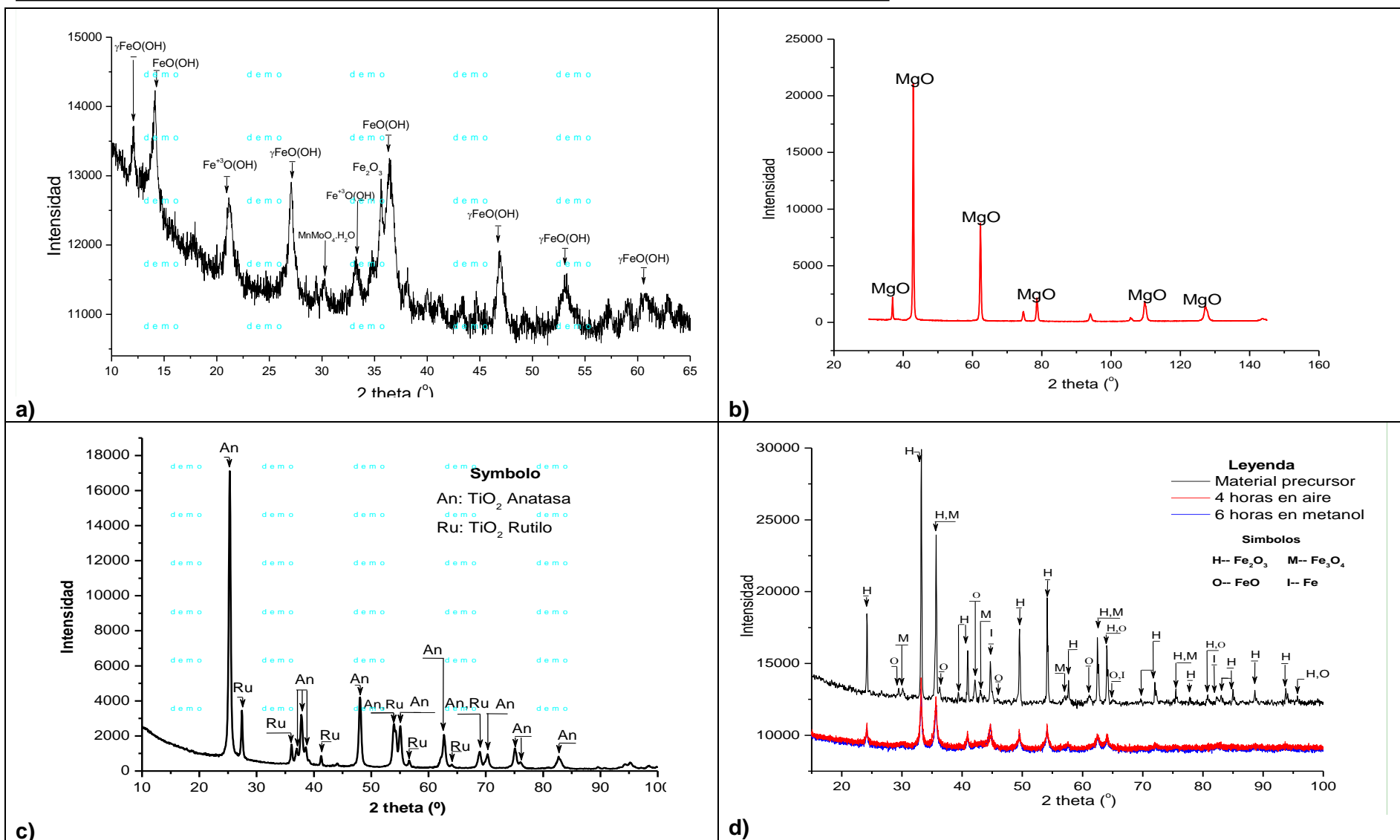


Figura 21. Difracción de rayos X de nanopartículas de a)  $\gamma$ -FeO(OH), b) MgO, c) TiO<sub>2</sub>, d) óxidos de hierro de origen natural

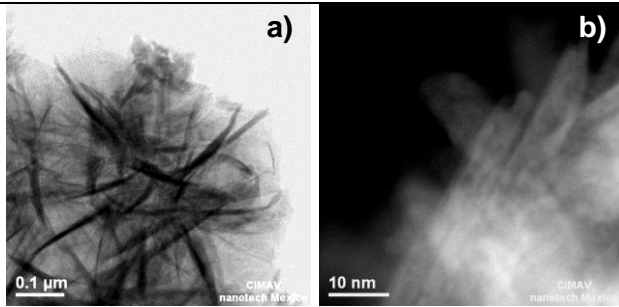


Figura 22. Micrografías de nano  $\gamma$ -FeO(OH)

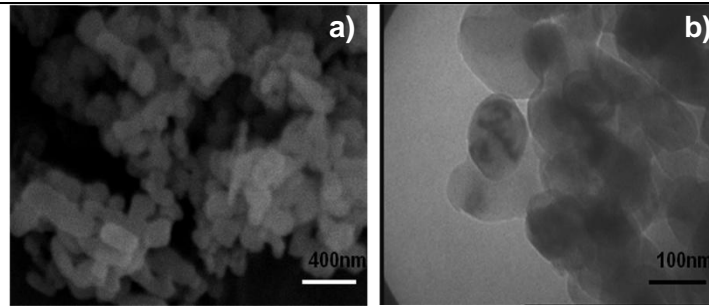


Figura 23. Micrografías de nano MgO

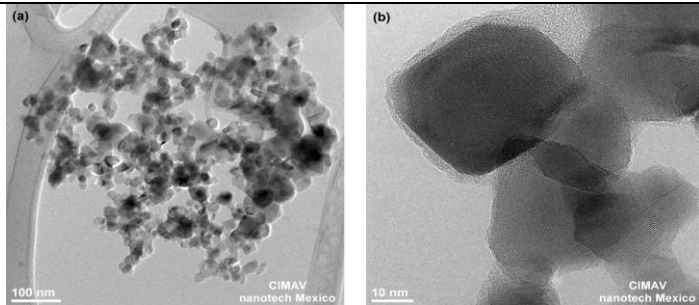


Figura 24. Micrografías de nano TiO<sub>2</sub>

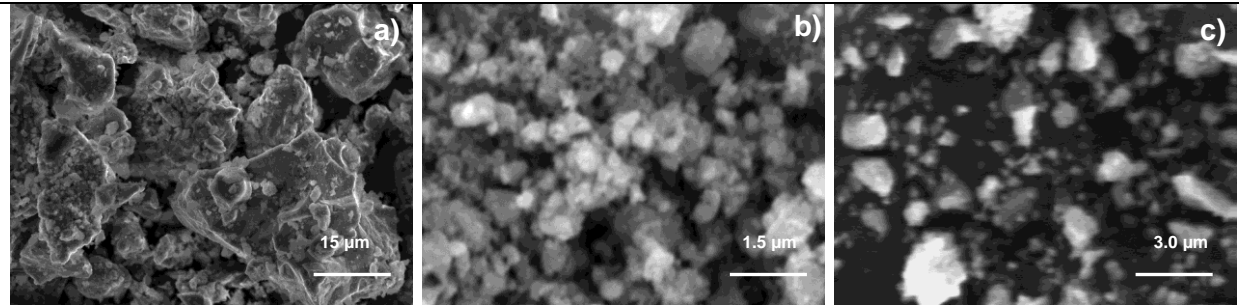


Figura 25. Nano Óxido de hierro a) natural, b) 4 horas en seco, c) 6 horas en metanol

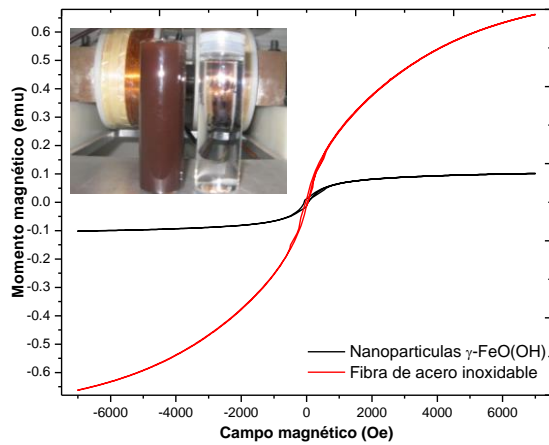


Figura 1. a) Curva de histéresis de nanopartículas de  $\gamma$ -FeO(OH) y del medio filtrante, b) Muestras antes y después de filtración magnética.

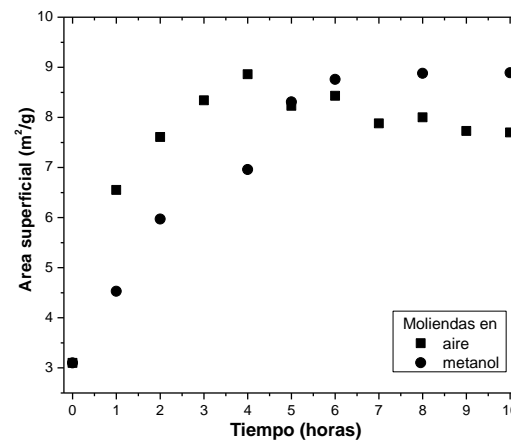
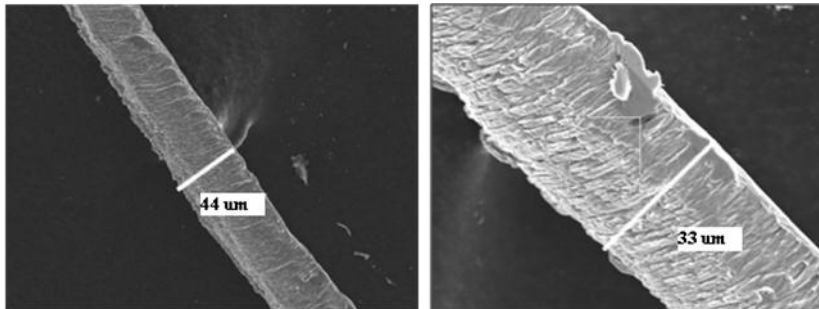


Figura 27. Tratamientos mecánicos en función del área superficial.



## 8.2. Caracterización del medio filtrante

De acuerdo a lo sugerido en la literatura (Cafer T. Yavuz et al., 2006; J.T. Mayo et al., 2007; Xiaoli Zhao et al., 2010) lo ideal para las filtraciones magnéticas es utilizar un material sumamente delgado, capaz de magnetizarse y que sea inoxidable. En la Fig. 26a se puede observar la curva de histéresis de la lana fina de acero inoxidable. Comercialmente se les conoce como lana metálica, en este caso se adquirió un tipo de lana metálica (Fine #434 stainless), cuyas características se detallan a continuación (Fig. 28):



Composición inorgánica

Elemento	Wt%	At%
C	5.73	21.85
Si	0.37	0.61
Mo	1.03	0.49
Cr	15.41	13.57
Mn	0.99	0.83
Fe	76.45	62.65

Figura 28. Características fisicoquímicas de la fibra-matriz de la columna de filtración

## 8.3. Calibración del electroimán

El electroimán fue calibrado en un rango de 0 a 0.16 Amper (0 a 25 voltios). El campo magnético generado fue medido en la parte central de los dipolos (Fig. 29). Existe una relación lineal entre la corriente y el campo magnético. Para un rango superior a 0.02A, el ajuste de correlación lineal fue de  $R^2=1$ . El electroimán presentó una magnetización remanente de 0.024 T.

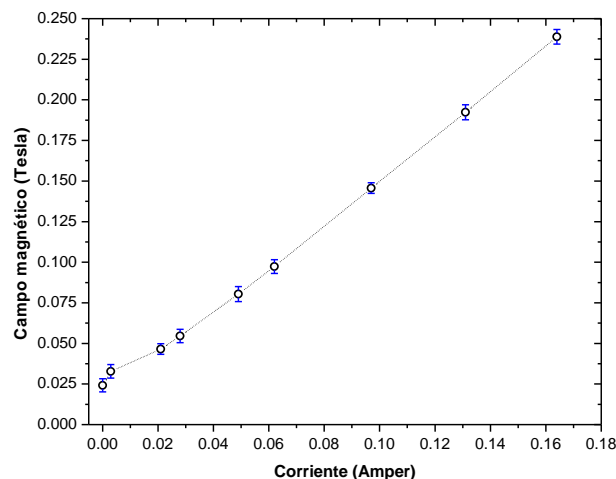


Figura 29. Calibración del electroimán a diferentes valores de corriente eléctrica

## 8.4. Caracterización del agua de pozo

Se analizó las características fisicoquímicas del agua subterránea que sirvió de matriz para la preparación de las soluciones de arsénico. Solo los parámetros de alcalinidad (140 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ) y fluoruros (2.7-3.3 mg/L) superaron el rango

establecido por la Norma Mexicana de Agua Potable (NOM 127, 1994) (alcalinidad: 120 mg/L como CaCO<sub>3</sub> y fluoruros: 1.5 mg/L). La concentración de arsénico total en el agua subterránea fue de 13 µg/L. Se realizó un balance iónico del agua considerando los iones mayoritarios (aniones: Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, cationes: Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) obteniendo un error del 1.72%. Según el diagrama de Piper-Hill-Langelie el agua subterránea corresponde a un agua bicarbonatada sódica. En la tabla 12 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del agua de pozo.

**Tabla 12. Análisis del agua de la llave que abastece Cimav**

Parámetro	Método	Unidad	Rango	NOM-127-SSA1-1994
Color	Comparación visual	Color verdadero	sin color	20
Olor	Umbral del olor	s/u*	sin olor	Agradable
Sabor	Umbral del sabor	s/u*	sin sabor	Agradable
Turbiedad	Turbidímetro	UTN	0	5
Conductividad	Conductimétrico	µs/cm	496-502	-
pH	Potenciométrico	Unidad de pH	7.8±0.3	8.5
Temperatura	Termómetro	°C	23-26	-
Alcalinidad Total (CaCO <sub>3</sub> )	Por titulación	mg/L	160.7	120 (según OMS)
Dureza Total (CaCO <sub>3</sub> )	Por titulación	mg/L	144-158	500
Cloruros	Por titulación	mg/L	10.0	250
Fluoruros	Método ión selectivo	mg/L	2.7-3.3	1.5
Sulfatos	Espectrofotómetro	mg/L	90.0	400
Nitratos	Espectrofotómetro	mg/L	0.4	10
Cromo total	ICP-OES	µg/L	5.8	50
Hierro (Fe)	ICP-MS	mg/L	0.058	0.30
Arsénico total	Absorción atómica	µg/L	13-29	25

\*s/u : sin unidad

## 8.5. Resultados de los ensayos de Pre-Tratamiento

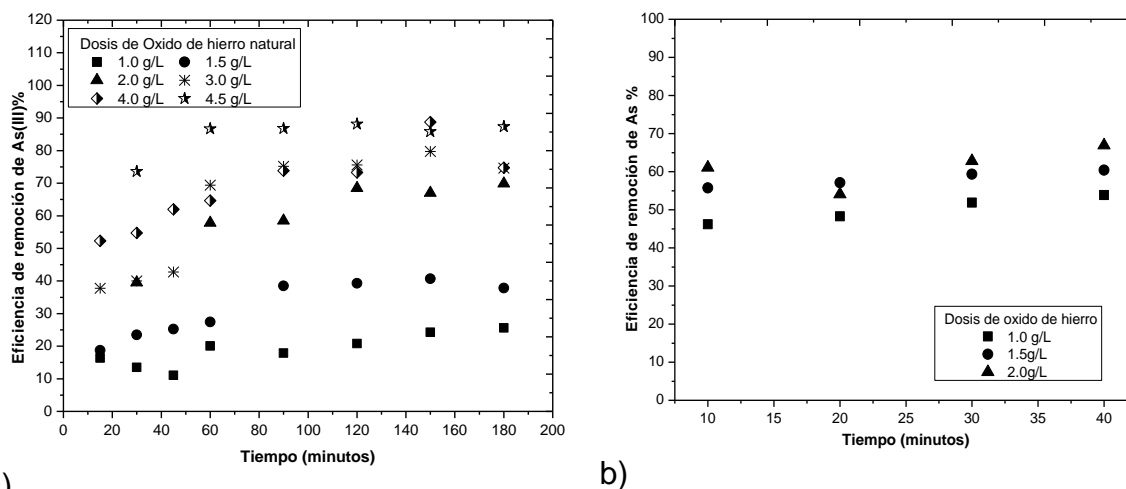
### 8.5.1. Remoción de Arsénico

El planteamiento inicial de los ensayos llevados a cabo como parte de la etapa de Pre-tratamiento, fue identificar el adsorbente más eficiente así como el método más adecuado para propiciar el contacto entre el adsorbente y el adsorbato. Para ello se llevaron a cabo cinco experimentos, dos con óxidos de hierro natural, dos óxidos de titanio y uno con lepidocrocita. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 30, 31 y 32.

- Pre-tratamientos As-1 y As-2

Se observa que entre las pruebas de jarras y la agitación por ondas ultrasónicas, es con esta última con la cual se han obtenido mejores resultados. Para 1g/L de óxido de hierro natural, se logró remociones de hasta 20% con las pruebas de jarras (Fig. 30a) y hasta un 50% con ondas ultrasónicas (Fig. 30b). Mayores dosis incrementan la eficiencia de remoción, sin embargo, no se logra obtener la calidad

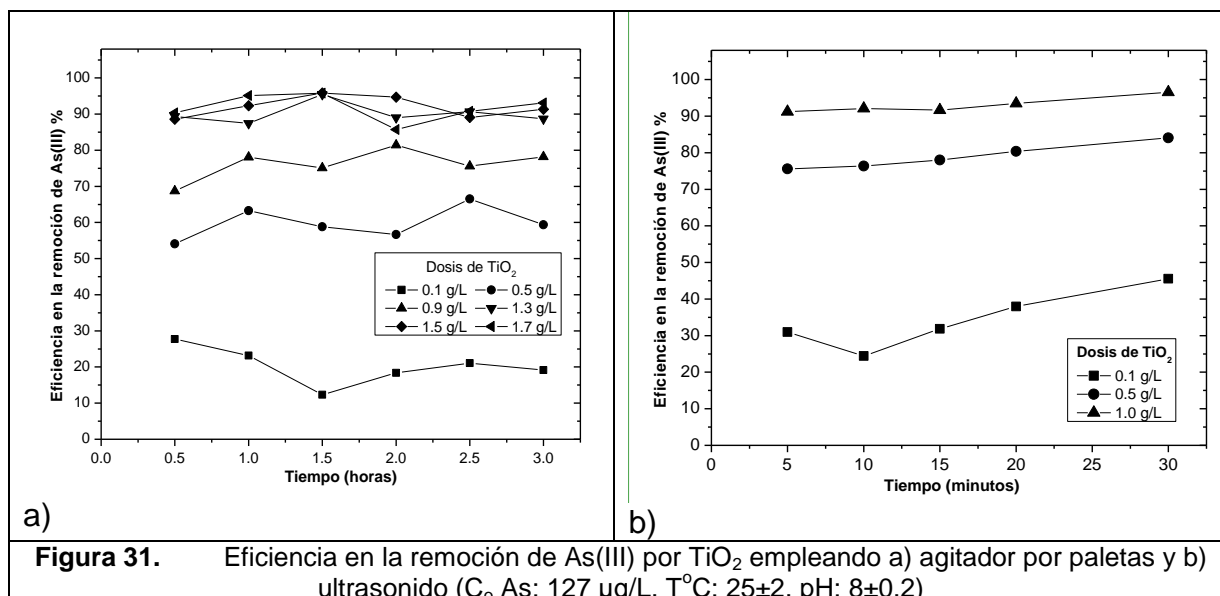
de agua requerida por los estándares nacionales e internacionales de calidad (<10 µg/L o superior al 91% de remoción).



a) **Figura 30.** Eficiencia en la remoción de As(III) por óxido de hierro natural empleando a) agitador por paletas y b) ondas de ultrasonido ( $C_o$  As: 112 µg/L,  $T^\circ C$ : 25±2, pH: 8±0.2)

■ Pre-tratamientos As-3 y As-4

La remoción de arsenito con  $TiO_2$  resultó ser mejor que con los óxidos de hierro; sin embargo, las cantidades de adsorbente y los tiempos de operación aun siguen siendo altos. Es así que con 1.5 g/L y 1.5 horas de tiempo de contacto, se alcanzó una eficiencia máxima de remoción del 96% (prueba de jarras) (Fig. 31a). Mientras que en 30 minutos y con 1g/L de  $TiO_2$  (agitación por ondas ultrasónicas) se obtuvo un 96% de remoción de arsénico (Fig. 31b). La diferencia entre ambos métodos radica en el tiempo de contacto, siendo mucho menor para la agitación por ultrasonido, las eficiencias obtenidas fueron relativamente similares.

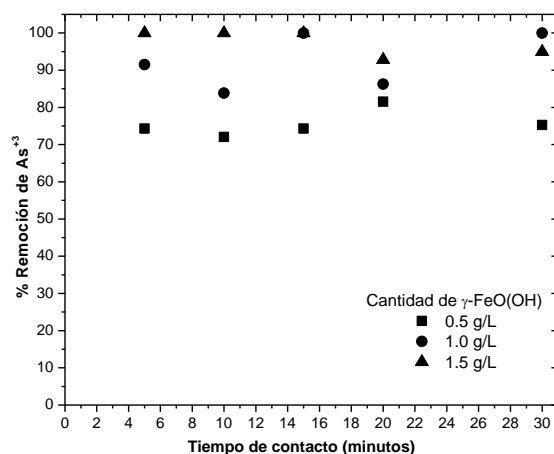


a) **Figura 31.** Eficiencia en la remoción de As(III) por  $TiO_2$  empleando a) agitador por paletas y b) ultrasonido ( $C_o$  As: 127 µg/L,  $T^\circ C$ : 25±2, pH: 8±0.2)

---

- Pre-tratamientos As-5

La remoción de  $\text{As}^{+3}$  empleando  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  ha resultado bastante satisfactoria. En la Fig. 32 se observa que en 4 minutos el sistema alcanza el equilibrio, es decir se satura y así se incrementa el tiempo de contacto, ya no se logra incrementar la remoción de  $\text{As}^{+3}$ . Con 1.5 g/L se logró remover el 100% de arsenito.



**Figura 32.** Eficiencia en la remoción de  $\text{As(III)}$  por  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  empleando ondas de ultrasonido ( $C_0$  As:  $127 \mu\text{g/L}$ ,  $T^\circ\text{C}$ :  $25\pm 2$ ,  $\text{pH}$ :  $8\pm 0.2$ )

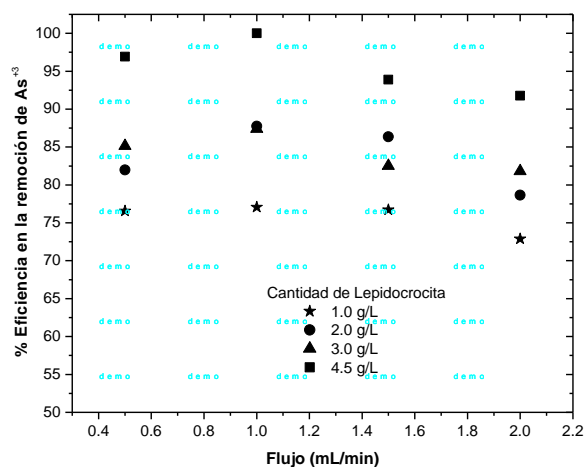
- 
- En resumen, el óxido de hierro natural, pese al tratamiento mecánico previo, es el menos eficiente en comparación al óxido de titanio y la lepidocrocita, siendo esta última la más eficiente entre los tres adsorbentes trabajados, los tiempos de operación fueron del orden de 5 minutos y las eficiencias de remoción fueron hasta de un 100%. El mejor método para poner en contacto adsorbente con adsorbato fue emplear las ondas ultrasónicas.

### 8.5.2. Influencia de la velocidad de flujo en la filtración magnética

Los resultados se muestran en la figura 33. Se observa que cuanto mayor es la cantidad de material en la solución, mayor es la eficiencia de retención de nanopartículas para cualquier flujo. Esto hace suponer que la matriz del filtro (la lana de acero inoxidable) que está bajo la influencia de un campo magnético externo es capaz de retener en su superficie las nanopartículas magnéticas, estas a su vez quedan cargadas magnéticamente creando así una superficie más extensa en donde las demás partículas se siguen depositando, es por ello que a mayor cantidad de material mayor es la remoción de partículas que a su vez tienen enlazadas al arsénico.

Por otro lado, si analizamos cómo se comporta una sola muestra a diferentes flujos se puede observar que a 1.5 ml/min la eficiencia de retención de nanopartículas+As empieza a disminuir ligeramente y se hace más notorio a 2 ml/min. Es lógico pensar que cuanto mayor es el flujo mayor es la fuerza de arrastre de partículas, es por ello que a determinado flujo esta fuerza supera a la fuerza magnética bajo la cual las partículas del adsorbente se encuentran

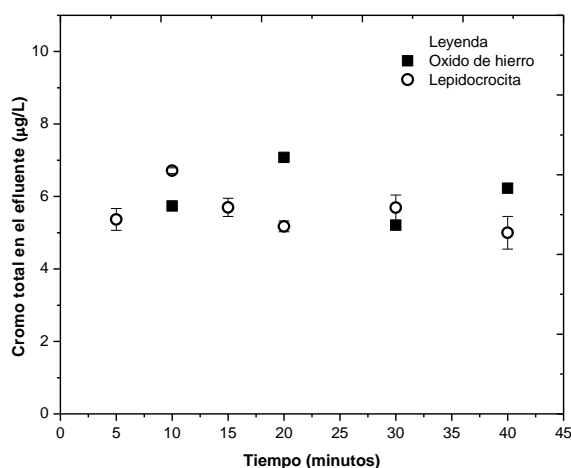
impregnadas en la lana de acero. Por lo tanto, 1 ml/min es el flujo con el cual se está consiguiendo mayor retención de partículas sin generar arrastre. Este valor será considerado para llevar a cabo los siguientes ensayos.



**Figura 33.** Influencia de la velocidad del flujo en la filtración magnética monitoreada a través de la concentración final de  $As^{+3}$  en el efluente ( $C_o$  As: 127  $\mu$ g/L,  $T$  °C: 25±2, pH: 8±0.2, Campo magnético: 0.24 T)

### 8.5.3. Posible presencia de cromo total en el efluente

Existen concentraciones traza de cromo total en el efluente tratado inferiores a 0.007 mg/L (Fig. 34). La Norma Mexicana de calidad del agua (NOM-127) señala como límite máximo permisible, una concentración de cromo total de 0.05 mg/L en el agua potable. La concentración inicial de Cr total en el agua de pozo que sirvió de matriz para la preparación de las soluciones fue de 0.006 mg/L.



**Figura 34.** Presencia de cromo en el efluente ( $C_o$  As: 127  $\mu$ g/L,  $T$  °C: 25±2, pH: 8±0.2, Campo magnético: 0.24 T)

### 8.5.4. Remoción de Fluoruros:

#### ▪ Pretratamiento F-1

En la tabla 13 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que la remoción de flúor empleando óxidos de hierro natural a condiciones ambientales naturales de pH (8) y temperatura (20°C), es un método poco eficiente, debido a que

prácticamente no existe remoción de fluoruros. Dichos porcentajes de remoción variaron entre 3 y 13%.

**Tabla 13. Eficiencia en la remoción de fluoruros con óxidos de hierro natural (%)**

Dosis de adsorbente	Grado de agitación (sistema de jarras)			
	200 rpm		300 rpm	
	0.5 horas	5 horas	0.5 horas	5 horas
1 g/L	6.2	13.1	3.2	3.8
4 g/L	13.5	13.4	10.1	0.0

(C<sub>0</sub> de F<sup>-</sup>: 7.7 mg/L, pH: 8, T: 20±2 °C)

▪ **Pretratamiento F-2**

En la tabla 14 se muestran los resultados de la remoción de fluoruros con óxido de hierro pero a diferentes pHs y empleando las ondas ultrasónicas como medio de agitación. De acuerdo a lo reportado por H. Parham et al., 2009, medios con pHs ácidos son propicios para remover fluoruros con nanopartículas de óxido de hierro; sin embargo, pese a haber trabajado en rangos de pHs bajos, no se ha logrado remover más del 20% de la concentración inicial de fluoruros (12.0 mg/L).

**Tabla 14. Eficiencia en la remoción de fluoruros con óxidos de hierro natural (%) a diferentes pHs**

pH	F <sup>-</sup> (mg/L)		
	Tiempo		
	0.5 horas	1.5 horas	3 horas
5.0	8.3	8.3	3.3
4.5	2.5	0.0	8.3
4.0	0.0	0.0	6.7
3.2	12.5	16.7	20.8

(C<sub>0</sub> solución de F<sup>-</sup>: 12.0 mg/L, pH: varios, T: 20±2 °C)

Los resultados obtenidos no son compatibles con lo reportado por otros autores. Y. Tang et al., 2009 empleó hidróxido férrico granular y Qiong Liu et al., 2010 emplea siderita sintética; los cuales resultaron tener eficiencias superiores al 90%; a pHs 5 y 6 respectivamente; sin embargo, las grandes dosis de material que demandan los hace opciones poco viables (10 y 20 g/L respectivamente). Por otro lado, están las nanopartículas magnéticas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> (Xiaoli Zhao et al., 2010), y el óxido trimetálico Fe(II), Al(III) y Ce(IV) (Xiaomei Wu et al., 2007), estos adsorbentes tienen eficiencias mayores al 90%, empleando dosis menores inferiores a 1g/L, en tiempos de retención inferiores a 24 horas y pH de 5.

▪ **Pre-tratamientos F-3 y F-4**

En la siguiente tabla 15 se reporta la remoción de flúor con lana metálica oxidada. Se observa que a pH de 7.9 (pH natural del agua de pozo con la cual se preparó la solución de flúor) no hay remoción alguna de flúor, sin importar el tiempo de contacto. Sin embargo, cuando hay una dramática disminución en el pH a un rango ácido, se logró remover 51%, aun así no ha sido posible adsorber el flúor a una concentración inferior a lo exigido por la norma 127 que indica un máximo de 1.5 mg/L de F<sup>-</sup> en el agua (>88%).

**Tabla 15. Eficiencia en la remoción de fluoruros con lepidocrocita (%) a diferentes pHs**

pH	Tiempo de contacto (min)	1 g/L	2 g/L	T °C
7.9	10	0.8	11.7	26.1
7.9	15	2.3	14.1	26.4
2.1	20	51.2	53.4	25.5
C <sub>0</sub> de F <sup>-</sup> : 12.8 mg/L				

Mejores resultados se obtuvieron empleando nanopartículas de óxido de magnesio. Se trabajó a dos pHs (6 y 7). Se observa que bajo las condiciones de trabajo se logró remover el flúor a concentraciones inferiores de 1.5 mg/L en 5 minutos. Con 1 g/L y 5 minutos (pH 6), se logra remover hasta el 94.2% de flúor del agua (Tabla 16).

**Tabla 16. Eficiencia en la remoción de fluoruros con MgO (%)**

Dosis	Tiempo de contacto			
	5 min		30 min	
	pH=6	pH=7	pH=6	pH=7
1g/L	94.2	92.6	87.5	86.2
2g/L	91.6	90.8	92.7	86.6
C <sub>0</sub> de F <sup>-</sup> : 12.8 mg/L				

▪ **Pre-tratamientos F-5 y F-6**

En la tabla 17 se reportan las remociones de fluoruro obtenidas con TiO<sub>2</sub> y MgO (agitación magnética). Se ha encontrado que para el TiO<sub>2</sub> existe remoción superior al 30%, se observa que la eficiencia tiende a incrementarse; sin embargo, la cantidad de material y los tiempos de operación no satisfacen los objetivos del presente trabajo. Por otro lado, con el MgO, se encontró que para las mismas cantidades de adsorbente y casi con los mismos tiempos, las remociones son superiores al 90%.

**Tabla 17. Eficiencia en la remoción de fluoruros con TiO<sub>2</sub> y MgO (%)**

TiO <sub>2</sub> (g/L)	Tiempo	
	10 min	20 min
1	30.0	30.8
2	38.4	42.3
C <sub>0</sub> F <sup>-</sup> : 13.0 mg/L, pH: 7		

MgO (g/L)	Tiempo	
	5 min	30 min
1	92.7	96.4
2	96.8	90.9
C <sub>0</sub> F <sup>-</sup> : 13.0 mg/L, pH: 7		

**Tabla 18. Resultados de los Pre-Tratamientos expresados como Eficiencias de remoción de As<sup>+3</sup> y fluoruros (%)**

Adsorbente	Contaminante a remover	Tipo de agitación		
		Prueba de jarras	Ultrasonido	Magnético
FeOx	As <sup>+3</sup>	20%	50%	-
	F <sup>-</sup>	3 y 13%	20% a pH 3	-
TiO <sub>2</sub>	As <sup>+3</sup>	90%	96%	
	F <sup>-</sup>	-		38.4%
γ-FeO(OH)	As <sup>+3</sup>	-	<b>Aprox.100%</b>	-
	F <sup>-</sup>	-	51%	-
MgO	As <sup>+3</sup>	-	-	-
	F <sup>-</sup>	-	94.2%	<b>96.8%</b>

**En resumen** (Tabla 18), bajo las condiciones trabajadas, los materiales como óxido de hierro natural, lepidocrocita y TiO<sub>2</sub> fueron probados sin éxito en la remoción de fluoruros del agua, mientras que el MgO resultó ser un buen adsorbente para dicho propósito encontrando eficiencias superiores al 90% utilizando agitación magnética. La lepidocrocita resultó ser un buen adsorbente para remover arsenito del agua, alcanzando aproximadamente el 100% de remoción. Por lo tanto, los experimentos finales serán llevados a cabo empleando MgO para remover fluoruros y γ-FeO(OH) para remover As<sup>+3</sup>, el tipo de agitación a emplear será agitación magnética y agitación por ondas ultrasónicas respectivamente. La finalidad de llevar a cabo los siguientes tratamientos son conocer la influencia de parámetros como intensidad de agitación magnética, concentración inicial, periodos de tiempo, variaciones de pH, entre otros.



---

---

## TRATAMIENTOS

### 8.6. ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO USANDO LEPIDOCROCITA ( $\gamma$ -FeO(OH))

#### 8.6.1. EFICIENCIAS DE REMOCIÓN

- **Efectos de la variación de dosis y tiempos de retención (Tratamiento 1)**

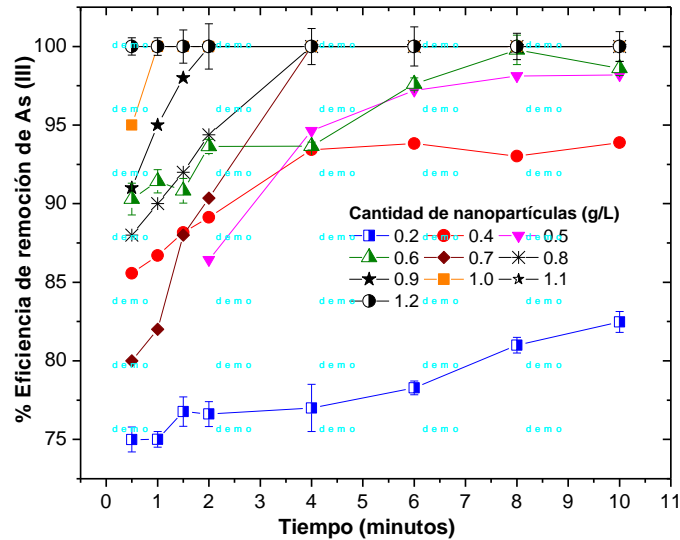
Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 35. Se observa que la eficiencia de remoción se incrementa gradualmente en relación al paso del tiempo. Con dosis igual o superior a 0.7 g/L, se alcanza a remover el 100% de arsénico en menos de 4 minutos. De 0,4 a 0,6 g/L, la tasa de adsorción es moderada, donde las moléculas de arsénico cubren la superficie del adsorbente hasta alcanzar el estado de equilibrio. El tiempo de equilibrio varía en función a la cantidad de adsorbente utilizado, a mayor cantidad mayor es el tiempo requerido para lograr el equilibrio. Con 0.35 g/L y 4 minutos se alcanza a obtener agua con la calidad requerida por las normas internacionales (<10  $\mu$ g As/L). Empleando 0.2 g/L la remoción de arsénico es muy lenta; sin embargo, con tiempos superiores a 10 minutos hay tendencia a seguir incrementando la remoción. En la Tabla 19 se muestran las eficiencias de remoción obtenidas en comparación con lo reportado por otros autores.

J. T. Mayo et al., 2007, realizó un trabajo similar empleando nanocristales de  $Fe_3O_4$  para remover As (III) y As (V) del agua, obteniendo hasta un 99.2% de remoción de As (III) con 0.5 g/L en 24 horas de agitación y pH de 8. Por su parte, Saidur Rahman et al., 2010, empleo nanopartículas de magnetita y maghemita para remover As (III), As (V) y Cr (VI) del agua, reportando remociones de hasta 96% de As (III) con 0.4g/L de adsorbente en 24 horas y a un pH de 2. Las cantidades de adsorbente utilizados por los autores son similares a lo utilizado en este estudio, sin embargo; sus tiempos de operación son técnicamente inviables desde el punto de vista de un proceso de tratamiento de agua.

Tabla 19. **Condiciones de remoción As (III) reportados de otros autores**

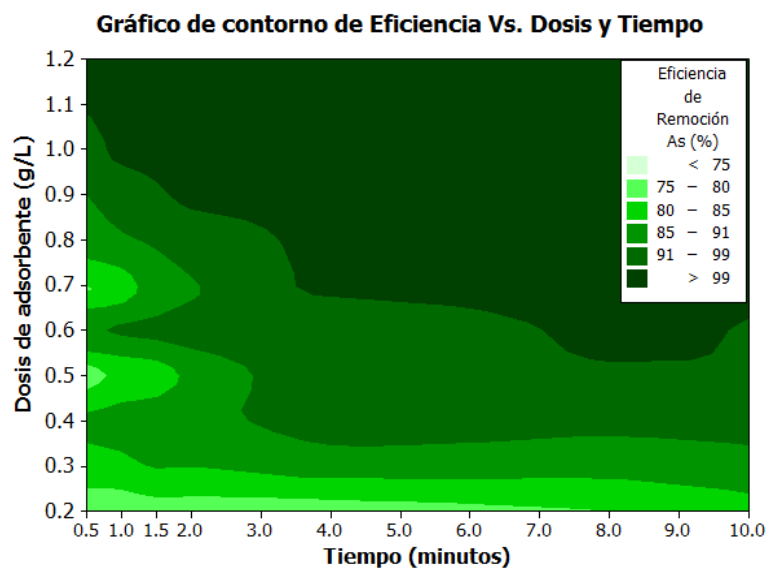
Autor	Adsorbente	Dosis (g/L)	Tiempo (hora)	pH	Eficiencia
J.T Mayo et al. (2007)	Magnetite nanoparticles ( $Fe_3O_4$ )	0.5	24	8	99.2% As (III) 98.4% As (V)
Saidur Rahman et al. (2010)	Nanopartículas de magnetita- maghemita	0.4	24	2	96% As (III)
Sen Lin et al.(2012)	Magnetic $\gamma Fe_2O_3$ nanoparticles	0.8	0.5	6	61.2% As (III)
Kyungsun Song et al. 2013	Nanopartículas de óxido de hierro	1.0	24	6	2.9 mg/g de As(III)
Presente investigación	Nanoparticles of $\gamma FeO(OH)$	0.55	0.12	7.8	100% As (III)

Sen Lin et al., 2012, sintetizó nanopartículas de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  y evaluó su capacidad de remoción de As (III) y As (V), reportando un 61.2% de remoción de arsenito en 30 minutos y pH 6 a 30°C. Por su parte, Kyungsun Song et al., 2013, empleo 1 g/L de nanopartículas de óxido de hierro, 1 a 7 mg/L de solución de arsénico y tiempos de agitación de 24 horas. La máxima capacidad de adsorción encontrada fue de 2.9 mg/g de As (III).



**Figura 35.** Remoción de As (III) empleando diferentes cantidades de nanopartículas ( $C_0$ : 113  $\mu\text{g/L}$ , pH:  $7.8 \pm 0.2$ ,  $T$  °C:  $23 \pm 3$ , tiempo máximo: 10 min)

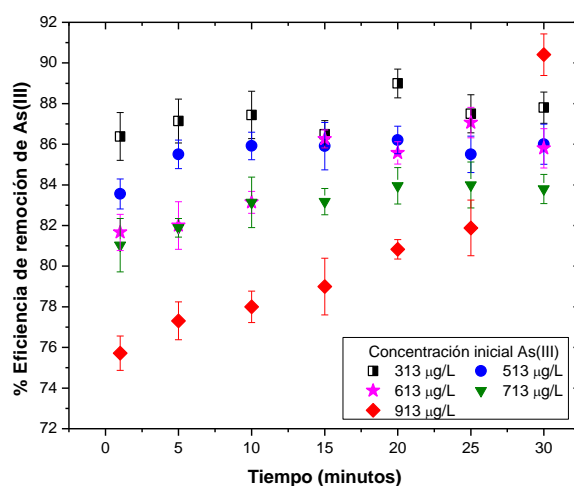
En la figura 36 se muestra el resultado del análisis estadístico realizado mediante el programa de computadora Minitab 16. Se aprecia seis rangos de eficiencia de remoción de As (III). De esta gráfica, es posible seleccionar diferentes opciones de tratamiento: con eficiencias superiores al 91% se logra obtener agua de consumo humano con concentraciones inferiores a  $10 \mu\text{g}$  ( $\text{As}^{+3}$ )/L. El tratamiento óptimo para el presente estudio se logra empleando 0.35g/L de adsorbente y 4 minutos de tiempo de contacto.



**Figura 36.** Gráfico del contorno de la superficie formada por la Eficiencia de remoción vs. Adorbente y Tiempo (Minitab 16 statistical software English)

### ▪ Efecto de la concentración inicial de arsenito

En la figura 37 se observa como la eficiencia de remoción disminuye a medida que la concentración inicial de la solución de arsenito aumenta. Se observa que aproximadamente entre 10 y 20 minutos de tiempo de contacto, los sistemas de  $C_0$ : 313 a 713  $\mu\text{g/L}$  alcanzan el estado de equilibrio dinámico. El sistema sólido-líquido logra el equilibrio dinámico entre la concentración de soluto que permanece en la solución y la concentración de soluto adsorbido en la superficie del sólido. El sistema de  $C_0$ : 913  $\mu\text{g/L}$  requiere de tiempos superiores a 30 minutos para alcanzar el estado de equilibrio.



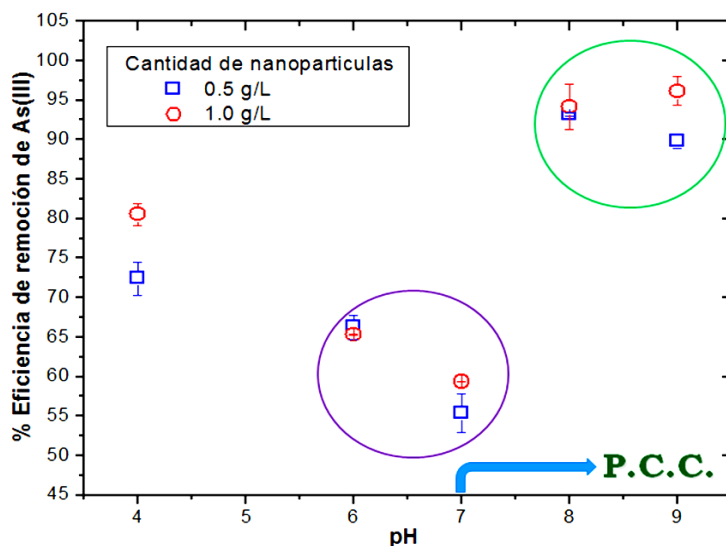
**Figura 37.** Remoción de As (III) a diferentes concentraciones iniciales (Adsorbente: 0.5g/L, pH:  $7.8 \pm 0.2$ ; tiempo: 30 min, T:  $23 \pm 3$  °C)

### ▪ Efecto del pH inicial

Se evaluó los efectos de la variación del pH (4 a 9) en el proceso de adsorción de arsenito por nanopartículas magnéticas, con la finalidad de determinar el pH óptimo de remoción. Para aumentar y disminuir el pH se utilizó NaOH 0.1 M y HCl 0.1, 1.0 M, respectivamente. En la figura 38 se observa que entre pHs 6 y 7, el proceso de adsorción alcanza sus niveles más bajos de remoción de arsenito, mientras que entre pHs 8 y 9 se obtuvo eficiencias de remoción superiores al 93%.

La tendencia de la curva de remoción de As (III) está relacionado con la carga superficial del adsorbente. Existen pocas investigaciones que han reportado las características superficiales del  $\gamma\text{FeO}(\text{OH})$  (estudios del potencial zeta). Wei Wan et al., 2011, determinó que la lepidocrocita producida por electrocoagulación tuvo un pH isoelectrico de aproximadamente 7.0 (p.c.c), valores similares fueron reportados por P. Lakshmi pathiraj et al., 2010 and Peacock et al., 2004. En el punto de carga cero (p.c.c) las actividades superficiales positivas y negativas se igualan de forma que la densidad de carga superficial es nula. Asumiendo, en función a los antecedentes bibliográficos, que el p.c.c de la lepidocrocita del presente estudio se da a pH 7, se podría concluir lo siguiente: La carga neta superficial de la lepidocrocita, en el rango de pH de la experimentación (7.6 y 8.0) fue negativa, , mientras que de acuerdo con el diagrama Eh-pH (Christopher T. Parsons, et al., 2013), la especie predominante de arsénico a pH 7 es  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , esta forma neutra sería otra posible razón para la disminución significativa de la eficiencia en este pH. Contrario a lo obtenido en la presente investigación,

Eveliina Repo et al., 2012, reportó que el efecto del pH no fue significativo para el caso de adsorción de As (III) con lepidocrocita obtenida bajo diferentes tratamientos térmicos, encontrando eficiencias de remoción casi constantes entre 2 y 10 de pH. De un estudio de adsorción de arsénico en minerales de arcilla, Kevin Henke, 2009, concluyó que la adsorción de As (V) disminuyó a pH 7.5, mientras que el As (III) aumentó a pH 7.5. Atribuyendo esta diferencia a la deprotonación del  $H_3AsO_3$  y  $H_3AsO_4$ , fenómeno que también estaría ocurriendo el proceso actual.



**Figura 38.** Efecto del pH en la eficiencia de remoción de As (III) (Co: 113  $\mu\text{g/L}$ ; pH:  $7.8 \pm 0.2$ ; adsorbente: 0.5 and 1.0 g/L, Tiempo: 10 min, T:  $23 \pm 3$  °C)

La interacción de iones sobre la superficie cargada del adsorbente se debe principalmente a atracciones electrostáticas; sin embargo, es posible que los iones o moléculas experimenten una adsorción más intensa en la superficie, denominada adsorción específica, lo cual hace posible la adsorción de iones o moléculas que carecen de carga (p. ej.,  $H_3AsO_3$ ) e influyen en el potencial del sistema (Aulton Michael E., 2004). En el rango de pH 7.6 a 8.0, rango en el cual se llevo a cabo la presente experimentación, la especie predominante de arsénico es el  $H_3AsO_3$  el cual representa el 98% del arsénico total, mientras que a pH 10 la cantidad de  $H_3AsO_3$  disminuye hasta un 30% y la cantidad de las otras especies de arsénico ( $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ) aumentan (H.S. Altundogan *et al.*, 2000). En este sentido, el arsénico podría estar siendo adsorbido a través de mecanismos de atracción de especies neutras y especies negativas sobre una superficie cuya carga resultante es negativa. Este mecanismo de adsorción a pHs elevados puede ser explicado por la existencia de enlaces entre las especies negativas y la superficie cargada de forma parcialmente positiva; es decir, que en condiciones básicas no todos los sitios son negativos pero la densidad de carga total o potencial zeta si lo es (H.S. Altundogan *et al.*, 2000). Mientras que la posible explicación para la adsorción de iones o moléculas que carecen de carga es que pudieran sufrir una *adsorción específica*, que no es más que una adsorción más intensa y directamente en la superficie del sólido (Aulton Michael E., 2004). Dzioba *et al.*, 2000, dice que los iones adsorbidos en la capa Stern están sujetos a interacciones específicas y electrostáticas, si se da el caso en que las fuerzas específicas superan a las fuerzas electrostáticas, es posible una adsorción de

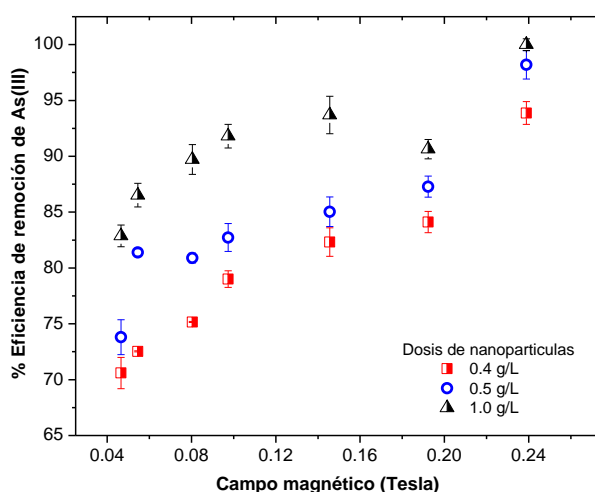
---

iones en contra del campo eléctrico, lo cual hace posible la adsorción de aniones sobre superficies negativas.

▪ **Influencia del campo magnético**

En la figura 39 se presenta la influencia de la intensidad del campo magnético en la filtración magnética. Este comportamiento fue monitoreado a través de la cuantificación de la eficiencia de remoción de As (III), esto partiendo de la siguiente premisa: si el arsénico pudo adsorberse en los iones hidratados de hierro y estos a su vez lograron fijarse en las fibras de acero inoxidable de la matriz del filtro magnético, entonces el efluente contendrá solo el arsénico y hierro remanentes. Se observa que a mayor intensidad del campo magnético mayor es la eficiencia de remoción de As (III) debido a que a mayor campo, mayor es el incremento en la retención del nanomaterial en la columna de filtración. Bajo las condiciones de trabajo realizadas, se logró obtener agua tratada con la calidad requerida por las normas internacionales ( $As < 10 \mu\text{g/L}$ ), a 0.24 T. En la sección 8.6.7, en la Fig. 50 se presenta la variación de la concentración de hierro en el efluente en relación con la intensidad de campo magnético, en el se observara que las concentraciones de hierro total son inferiores a 0.028 mg/L.

Así mismo a mayor cantidad de adsorbente empleado, mayor fue la eficiencia de remoción, siendo superior al 93% a 0.24 T, para las dosis de 0.4, 0.5 y 1.0 g/L. Yiran Li et al., 2010, investigó la remoción de As (V) empleando una mezcla de magnetita y sulfato férrico polimérico y filtración magnética para la separación del adsorbente del agua. Reportó que la remoción de As (V) disminuye a medida que aumenta el campo magnético. Para 0.6 T logró alcanzar un 82% de remoción de As (V) ( $C_0 = 200 \mu\text{g/L}$ , dosis = 0.1 g/L).



**Figura 39.** Influencia de la variación del campo magnético durante la filtración magnética ( $C_0$ :  $113 \mu\text{g/L}$ , pH:  $7.8 \pm 0.2$ , tiempo de agitación: 10 min, tiempo de filtración: 40 min, T:  $23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## 8.6.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

▪ **Etapas de la cinética de adsorción**

En todo proceso de adsorción existen diferentes etapas antes de que un elemento se adsorba, de las cuales es importante conocer la etapa que controla o gobierna

---

la cinética de adsorción. Usualmente ocurren tres etapas consecutivas (1era. Difusión y/o convección, 2da. Transferencia del soluto a través de la película líquida y 3ra. Difusión porosa) (Seoáñez et al., 2005; W. Rudzinski et al., 2007).

**Difusión y/o convección:** En esta etapa se lleva a cabo el transporte del adsorbato desde el seno de la solución hasta la película líquida que rodea al adsorbente (capa límite). El transporte se puede llevar a cabo por convección (movimiento de la masa líquida por medios físicos como la agitación), difusión (por gradientes de concentración) y/o migración (por atracción o repulsión entre el adsorbato y la superficie cargada). En este estudio, el transporte se llevo a cabo principalmente por convección (agitación) y difusión (gradientes de concentración).

**Transferencia del soluto a través de la película líquida y su adsorción en la superficie del adsorbente:** En esta etapa el adsorbato atraviesa la película líquida (capa límite) hasta llegar a la superficie externa del adsorbente. La constante de velocidad que caracteriza a este mecanismo se denomina coeficiente de transferencia de masa externa ( $\beta$ ). Aplicando los resultados experimentales, al modelo matemático propuesto por Gordon McKay et al., 1980 y Seunghuan Lee, 2001, es posible conocer el coeficiente de transferencia de masa ( $\beta$ ) cuyo valor da idea de la rapidez a la cual se está llevando a cabo el proceso de adsorción. La ecuación del modelo bajo condiciones de equilibrio es:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1+mK} + \frac{mK}{1+mK} \exp\left(-\left(\frac{1+mK}{mK}\right) \cdot \beta \cdot S_s \cdot t\right); \text{ Linealizando la ecuación}$$

$$\text{Ln}\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1+mK}\right) = \text{Ln}\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \frac{1+mK}{mK} \cdot \beta \cdot S_s \cdot t$$

Donde:  $C_o$  y  $C_t$  son las concentraciones de arsénico inicial y en un tiempo ( $t$ ) respectivamente ( $\mu\text{g/L}$ ),  $m$  es la masa del adsorbente por unidad de volumen ( $\text{g/L}$ ),  $K$  es el producto de las constantes de Langmuir ( $\text{L/g}$ ),  $\beta$  es el coeficiente de transferencia de masa ( $\text{cm/s}$ ) y  $S_s$  es el área de la superficie externa del adsorbente por unidad de volumen de las partículas ( $1/\text{cm}$ ).

Los valores de  $\beta$  del sistema  $\text{As-}\gamma\text{FeO(OH)}$ , fueron determinados a partir de los ajustes lineales de los datos experimentales al modelo Static, Physical, Non-equilibrium Sorption Model (SPMSN) (Fig. 40). Los valores de  $\beta$  fueron  $22.8 \times 10^{-3}$ ,  $14.2 \times 10^{-3}$  y  $4.9 \times 10^{-3}$   $\text{cm/s}$  para soluciones de arsénico con concentraciones de 313, 613 y 713  $\mu\text{g/L}$  respectivamente. Dichos valores sugieren que la velocidad de transferencia de masa del arsenito sobre la superficie del  $\gamma\text{FeO(OH)}$ , es lo suficientemente rápida como para considerar a este material como una opción viable en el tratamiento de agua.

Recientes investigaciones aun no han logrado profundizar el análisis del proceso en lo concerniente a la cinética de adsorción con nanopartículas, como si se hizo en el caso de las macro y micropartículas. Como valor referencial, se tiene lo reportado por Tony Sarvinder et al., 2004, quienes estudiaron la remoción de

arsénico empleando alúmina activada (2.2 mm de  $\varnothing$  partícula), donde el  $\beta$  cuantificado fue de  $7.2 \times 10^{-3}$  cm/s.

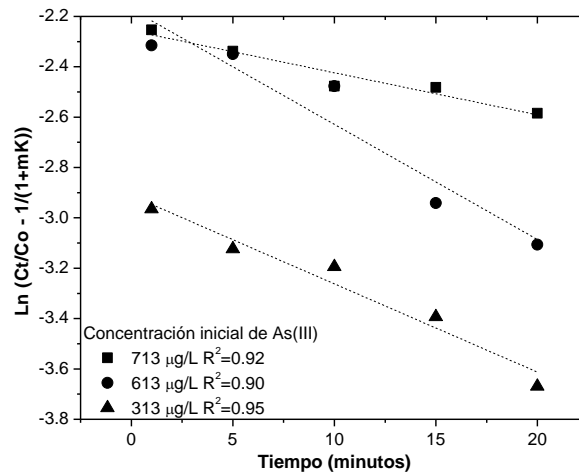
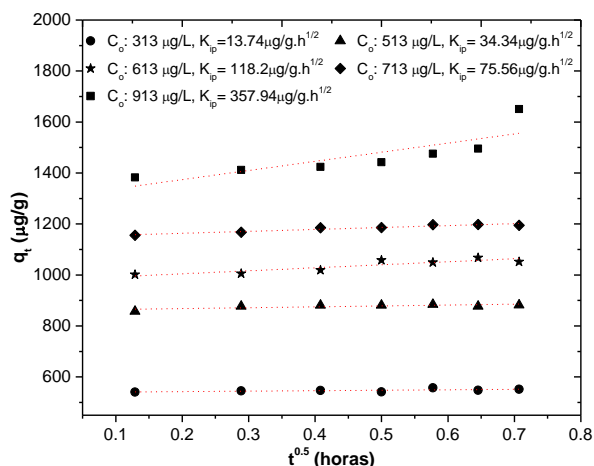


Figura 40. Estimación del coeficiente de transferencia de masa para la adsorción de As (III) con lepidocrocita (Co: 313, 613, 713 µg/L, pH:  $7.8 \pm 0.2$ , T:  $23 \pm 3^\circ\text{C}$ , tiempo de equilibrio: 20 min)

**Difusión porosa:** Esta etapa ocurre cuando el adsorbato se difunde dentro de los poros del adsorbente (Weber W. et al., 2003). Existen diversos modelos teóricos con ecuaciones matemáticas complejas, ya que hay que tomarse en cuenta la geometría de los poros (Kaushik Gupta et al., 2009); sin embargo, autores como Gordon McKay et al., 1980; M. Mahramanlioglu et al., 2002; Zhenhu Hu et al 2010; Wenjun Jiang et al 2013, entre otros, proponen una ecuación de aplicación general, donde la constante correspondiente a la difusión intraparticular puede ser calculada usando el modelo de Weber-Morris:

$q_t = K_{ip} \cdot t^{1/2} + C$ , donde  $K_{ip}$  es la constante de difusión intraparticular ( $\mu\text{g/g} \cdot \text{h}^{1/2}$ ),  $q_t$  es la cantidad de arsénico adsorbida por gramo de adsorbente en un tiempo  $t$  (horas),  $C$  es el intercepto cuyo valor da una idea acerca de espesor de la capa límite.

Dicho modelo menciona que, para una mayor intercepción, la influencia de la capa límite en la velocidad de adsorción es mayor también., es decir, cuanto más grande es el intercepto, mayor es la influencia de la capa limite en la velocidad del proceso de adsorción (I.D. Mall et al., 2005). Si los datos experimentales se ajustan a esta ecuación lineal y la ordenada al origen es 0, la velocidad de adsorción es controlada exclusivamente por la difusión porosa (etapa lenta).



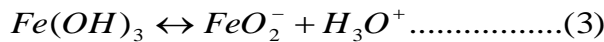
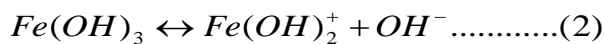
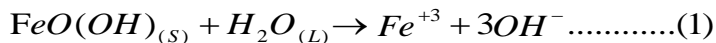
**Figura 41. Difusión intraparticular de la cinética de adsorción de arsénico (Dosis: 0.5 g/L, tiempo: 30 minutos, pH: 7.8±0.2, T: 23±3 °C)**

En la figura 41 se observa que las intersecciones no pasan por el origen, los ajustes lineales son casi paralelos al eje X. Los ajustes lineales ( $R^2$ ) variaron entre 0,5 y 0,9. Debido a que los datos experimentales no se ajustan al modelo de Weber Morris, podría llegarse a la conclusión de que la etapa de difusión de poros no tiene mucha influencia en la cinética del proceso de adsorción de la presente investigación. Siendo las etapas con mayor influencia en la cinética de adsorción, la difusión y la convección pero principalmente la transferencia de masa. Usualmente, los sistemas de adsorción se llevan a cabo durante muchas horas con la finalidad de llegar a saturar los poros del adsorbente, para el caso de la lepidocrocita, tiempos largos de tratamiento no es una buena opción debido a que la adsorción en los poros es mínimo comparado con la adsorción en la superficie del material. E. Repo et al., 2012, realizó un trabajo similar empleando lepidocrocita sintética y reportó que el proceso de adsorción de arsénico se estaría llevando a cabo a través de varias etapas donde la difusión intraparticular podría haber sido importante, sin llegar a afirmarlo. Autores como H. Scott Fogler, 2001 afirman de que, en la mayoría de los procesos de adsorción, la transferencia de masa constituye la etapa limitante, lo cual es congruente con los resultados obtenidos en el presente estudio.

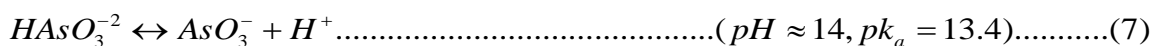
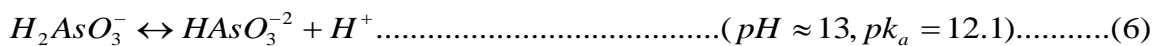
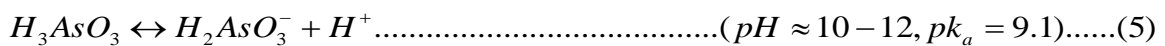
### 8.6.3. ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

Cuando el oxihidróxido férrico ( $\gamma\text{-FeO (OH)}$ ) está en contacto con el agua, se lleva a cabo la activación de la superficie del adsorbente, causando la hidrólisis (disociación de las moléculas en el agua), debido al carácter básico de los óxidos de hierro. Cuando el agua esta disociada, usualmente los iones  $\text{OH}^-$  se unen al metal (Fe) y los iones  $\text{H}^+$  se unen al oxígeno (hidroxilación), provocando la aparición de una carga superficial en la superficie del adsorbente en función del pH. La reacción (1) representa la superficie hidratada de las nanopartículas magnéticas más abundantes del adsorbente utilizado (Domenech X. et al., 2006). Dependiendo del pH, la superficie del adsorbente puede cargarse positiva o negativamente (reacción (2) en medio básico y reacción (3) en medio ácido).



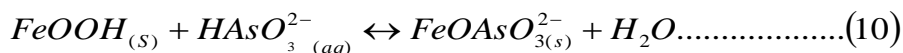
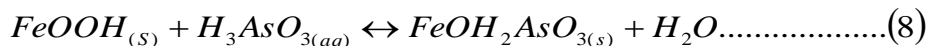


Las soluciones sintéticas de arsénico fueron preparadas empleando sal de meta arsenito de sodio (NaAsO<sub>2</sub>), sal de sodio que permitirá enriquecer el agua sintética con abundantes iones de ácido arsenioso (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>). Cabe recordar que todos los tratamientos del presente estudio fueron llevados a cabo en medio básico (pH: 7.8±0.2). De acuerdo a los diagramas de evolución de las especies de arsénico (Eh y pH) (Vance D.B., 2005), en este rango de pH, las especies de arsénico que predominan en medio acuoso son mayoritariamente H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> y un poco menor HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Las siguientes reacciones (4 al 7) representan la coexistencia de diversos iones.



(J.C. Hsu *et al.*, 2008).

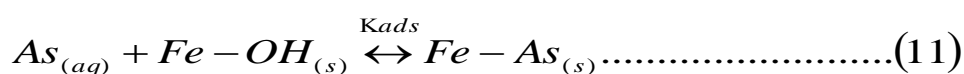
Autores como A. Maiti *et al.*, 2007; 31. Kashi Banerjee *et al.*, 2008, P. Lakshmi pathiraj *et al.*, 2010, entre otros han tratado de expresar la compleja interacción superficial que se da entre las especies solubles de arsénico y los hidróxidos de hierro. Este último (P. Lakshmi pathiraj *et al.*, 2010), es el que mejor representa las posibles reacciones que se estarían llevando a cabo (8 al 10):



Con el fin de llevar a cabo las reacciones entre oxihidróxido hierro y especies de arsénico, el último estaría cediendo un catión hidrógeno (H<sup>+</sup>) (Lakshmi pathiraj P. *et al.*, 2010), tal como se muestra en las ecuaciones (8-10).

#### 8.6.4. ORDEN DE LA REACCIÓN

La forma general de representar la reacción a partir de la cual se podrá determinar la constante de la velocidad de reacción y el orden de reacción es:



Donde: As<sub>(aq)</sub> es la solución de arsénico en la solución, Fe-OH<sub>(s)</sub> es el reactivo disponible en la superficie para la adsorción del arsénico, Fe-As<sub>(s)</sub> es la

concentración de arsénico en el sólido y  $K_{ads}$  es la constante de la velocidad de reacción. Esta constante se puede expresar de la siguiente manera (Kashi Banerjee *et al.*, 2008):

$$-r_A = \frac{d[As_{(aq)}]}{d_t} = -K_{ads} \cdot [As_{(aq)}]^n \cdot [Fe - OH_{(s)}]^m \dots\dots\dots(12)$$

Donde n y m son los grados u órdenes de reacción.

Los experimentos de la cinética de adsorción se llevaron a cabo con 0.5 g/L de nanoadsorbente, a una concentración inicial de arsénico de 713 µg/L y 30 minutos de tiempo de contacto. Los resultados experimentales fueron analizados mediante la aplicación de cuatro modelos cinéticos (S.K. Maji *et al.*, 2008, Z. Guo *et al.*, 2007, Y. S. Ho *et al.*, 2006, W. Jiang *et al.*, 2013).

▪ **Reacción de primer orden:**

La ecuación de este modelo toma en cuenta las variaciones de la concentración de la solución en función del tiempo, se deduce y representa como:

$$-r_A = \frac{d[C_t]}{dt} = -K \cdot C_t^n ; \text{ para } n=1$$

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{d[C_t]}{C_t} = \int_0^t -K \cdot dt$$

$$\ln C_t = \ln C_o - Kt ;$$

Donde  $C_t$  (µg/L) es la concentración de la solución en un tiempo t (horas),  $C_o$  (µg/L) es la concentración inicial de la solución y K (1/h) es la constante de velocidad de adsorción.

La figura 42 representa el ajuste lineal a este modelo. Se obtuvo un valor de  $K = 0.0056$  1/min. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue de 0.78, lo cual refleja un ajuste pobre. La desviación estándar del modelo fue obtenida con el origen (SD=0.03).

▪ **Pseudo reacción de primer orden o ecuación de Lagergren:**

La ecuación de este modelo se basa en la capacidad de adsorción del sólido y se representa como:

$$-r_A = \frac{d[q_t]}{d_t} = -K \cdot q_t^n ; \text{ para } n=1 \text{ y haciendo el arreglo de Lagergren}$$

$$\frac{d[q_t]}{d_t} = K \cdot (q_e - q_t)$$

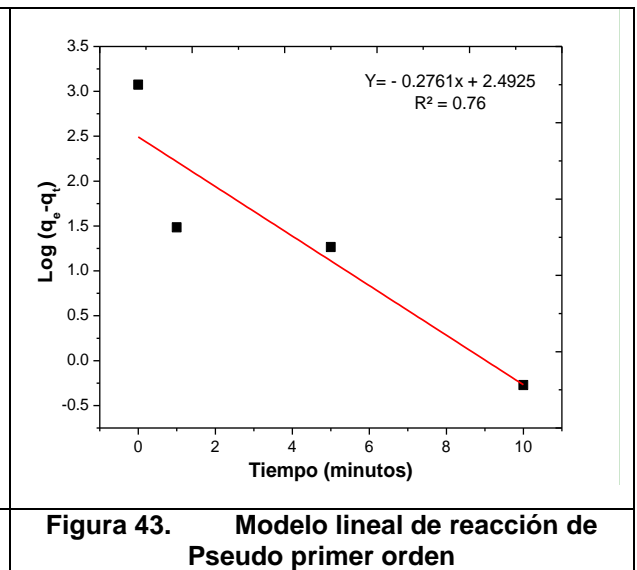
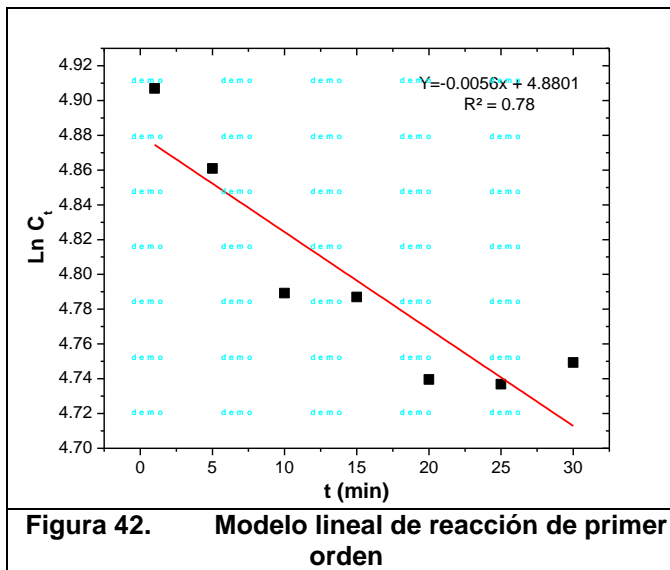
$$\int_0^{q_t} \frac{d[q_t]}{(q_e - q_t)} = \int_0^t K \cdot dt$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) ; \text{ linealizando la ecuación tenemos,}$$

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - K.t/2.303$$

Donde  $q_e$  ( $\mu\text{g/g}$ ) es la capacidad de adsorción al equilibrio,  $q_t$  ( $\mu\text{g/g}$ ) es la capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  (minutos) y  $K$  (1/min) es la constante de velocidad de adsorción. La figura 43 representa el ajuste lineal de los datos experimentales a este modelo.

El valor de  $K$  obtenido del ajuste lineal fue de 0.64 1/min y el coeficiente de regresión lineal  $R^2$  fue de 0.76. El ajuste lineal es bastante bajo y se asemeja mucho al ajuste obtenido con el modelo anterior. La desviación estándar fue de 0.667.



▪ **Reacción de segundo orden**

La ecuación de este modelo es ampliamente aplicado para adsorbentes metálicos y basa sus cálculos en las concentraciones de la solución. Se representa como:

$$-r_A = \frac{d[C_t]}{d_t} = -K.C_t^n; \text{ para } n=2$$

$$\frac{d[C_t]}{d_t} = -K.C_t^2$$

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{d[C_t]}{C_t^2} = \int_0^t -K.dt$$

$$\frac{1}{C_t} = K.t + \frac{1}{C_o};$$

Donde  $C_t$  ( $\mu\text{g/L}$ ) es la concentración de As en la solución en un tiempo  $t$  (minutos),  $C_o$  ( $\mu\text{g/L}$ ) es la concentración inicial de As y  $K$  ( $\text{L}/\mu\text{g}.\text{min}$ ) es la constante de velocidad de adsorción.

El valor de la pendiente de la curva (Fig. 44) es igual a  $K$  cuyo valor fue  $4.5 \cdot 10^{-5}$   $\text{L}/\mu\text{g}.\text{min}$ . El coeficiente de regresión lineal  $R^2$  fue de 0.79, valor muy similar a lo obtenido con los modelos anteriores. La desviación estándar del ajuste fue de 0.00024.

▪ **Pseudo reacción de segundo orden**

Este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio, el cual se puede representar como:

$$-r_A = \frac{d[q_t]}{d_t} = -K \cdot q_t^n ; \text{ para } n = 2$$

$$\frac{d[q_t]}{d_t} = K \cdot (q_e - q_t)^2$$

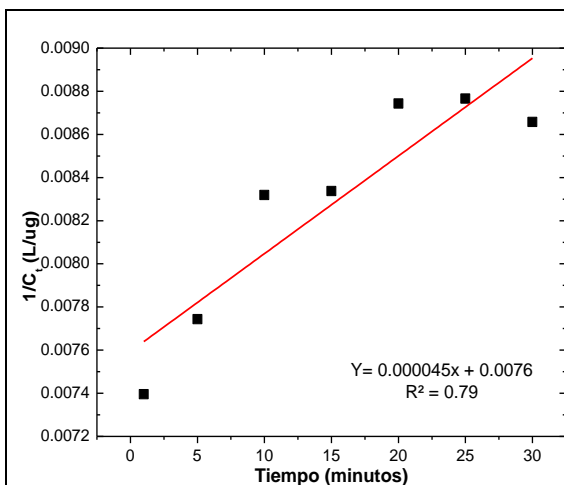
$$\int_0^{q_t} \frac{d[q_t]}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t K \cdot d_t$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot K \cdot t}{1 + q_e \cdot K \cdot t}$$

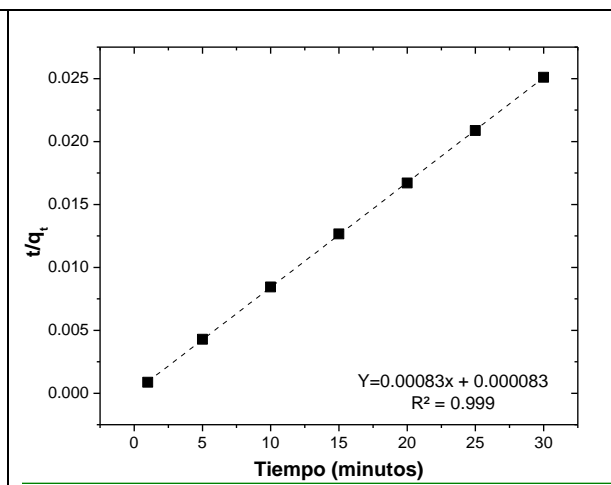
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Donde  $q_e$  ( $\mu\text{g/g}$ ) es la cantidad de arsénico adsorbida al equilibrio,  $q_t$  ( $\mu\text{g/g}$ ) es la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  (horas) y  $K$  ( $\text{g}/\mu\text{g} \cdot \text{hora}$ ) es la constante de velocidad de adsorción.

El ajuste lineal del modelo fue de  $R^2=0.99$ , el valor de  $K$  fue  $0.5 \text{ g}/\mu\text{g} \cdot \text{h}$ . y la desviación estándar fue de  $5 \times 10^{-5}$  (Fig. 45). En la tabla 20 se presentan los coeficientes de correlación lineal y las constantes de los cuatro modelos aplicados, de dicho cuadro comparativo se observa que el mejor coeficiente de correlación lineal obtenido fue con el modelo cinético de Pseudo segundo orden. A partir de este modelo es posible conocer la tasa inicial de adsorción ( $K \cdot q_e^2$ ) que fue igual a  $12 \text{ mg/g/min}$ . La velocidad de adsorción ( $r_A$ ) esta expresado por la ecuación:  $-r_A = -0.5 \cdot q_t^2$ . Similar resultado reportó E. Repo et al., 2012, donde la cinética de adsorción de As (III) y As (V) por lepidocrocita sintética fue mejor descrita por el modelo de pseudo segundo orden, con una tasa inicial de adsorción de  $2.2 \text{ mg/g/min}$ .



**Figura 44. Modelo lineal de reacción de segundo orden**



**Figura 45. Modelo lineal de reacción de Pseudo segundo orden**

Tabla 20. Constantes de los modelos cinéticos

Modelo Cinético	Ecuación	Constante	Valor
Primer orden	$\ln C_t = \ln C_o - K.t$	K (1/h)	0.34
		R <sup>2</sup>	0.78
Pseudo Primer orden	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K.t/2.303$	K (1/h)	0.64
		R <sup>2</sup>	0.76
Segundo orden	$1/C_t = K.t + 1/C_o$	K (L/μg.h)	0.003
		R <sup>2</sup>	0.79
Pseudo segundo orden	$t/q_t = 1/(K.q_e^2) + t/q_e$	K (g/μg.h)	0.50
		R <sup>2</sup>	0.99

### 8.6.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La mejor forma de correlacionar las variables en el estado de equilibrio, es a través de las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son una función de la variación del grado de adsorción respecto de la concentración del adsorbato en la solución a temperatura constante (Weber W. et al., 2003).

Los parámetros de adsorción fueron determinados utilizando las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich y BET. El modelo de Langmuir es útil para el estudio de la adsorción física en monocapa (Züleyha Özlem et al., 2013), el de Freundlich y BET para el estudio de la adsorción en multicapas (Brunauer et al., 1938) y el de Dubinin para obtener la energía característica de adsorción y la cantidad máxima de contaminante adsorbida en materiales microporosos (Yohanna Seminovski et al., 2008).

#### ▪ Balance de masa:

La capacidad de adsorción de las nanopartículas fue calculada a partir de las concentraciones de arsénico en el equilibrio usando el balance de masa (Deschamps E., et al., 2005) expresado como:

$$q_e = \frac{V.(C_o - C_e)}{M};$$

Donde C<sub>o</sub> es la concentración inicial de arsénico en la solución acuosa (μg/L), C<sub>e</sub> es la concentración de arsénico al equilibrio (μg/L), V es el volumen de la solución (L) y M es la masa del adsorbente (g). En la Tabla 21, se muestran los datos obtenidos del balance de masa.

Tabla 21. Cálculo del balance de masa

M (gr)	V (L)	C <sub>o</sub> (μg/L)	C <sub>f</sub> (μg/L)	q <sub>e</sub> (μg/gr)
0.025	0.05	313	34.46	557.09
0.025	0.05	513	72.23	881.53
0.025	0.05	613	88.45	1049.11
0.025	0.05	713	119.94	1186.12

---

---

- **Isoterma de Langmuir:**

El modelo de Langmuir se basa principalmente en tres suposiciones, supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante, que no existe transmigración de adsorbato en el plano de la superficie y que no existe interacción entre moléculas vecinas (Weber W. *et al.*, 2003).

La ecuación de la isoterma de Langmuir está dada por:

$$q_e = \frac{Q_o \cdot K \cdot C_e}{K C_e + 1} \quad ; \text{ y su forma linealizada } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_o \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right)$$

Donde,  $Q_o$  es la constante de la isoterma de Langmuir y representa la capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g), es decir representa a la cantidad de adsorbato que cubriría una monocapa completa,  $K$  es otra constante que está relacionada con la energía o entalpía de adsorción ( $k \propto e^{-\Delta H/RT}$ ),  $q_e$  es la relación de equilibrio que existe entre la masa de adsorbato y la de adsorbente y  $C_e$  es la concentración de la solución al equilibrio.

En la figura 46 se muestra la forma lineal de la isoterma de Langmuir, cuyo  $R^2$  fue de 0.99. El valor de  $K$  fue de 0.00994 L/ $\mu$ g y el valor de  $Q_o$  fue de 2177.27  $\mu$ g/g.

- **Isoterma Freundlich**

Este modelo es una expresión empírica que enuncia que la energía de adsorción disminuye logarítmicamente al aumentar la fracción de la superficie ocupada, es muy útil para describir procesos de adsorción sólido-líquido, en un amplio rango de concentraciones y que la adsorción es siempre de naturaleza física (López Marta A., 2004). La hipótesis del modelo de Freundlich coincide con la de Langmuir cuando se refieren a la adsorción en monocapa; sin embargo, este modelo si admite la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas lo cual significa que no todos los sitios activos son equivalentes (energías de adsorción heterogéneas).

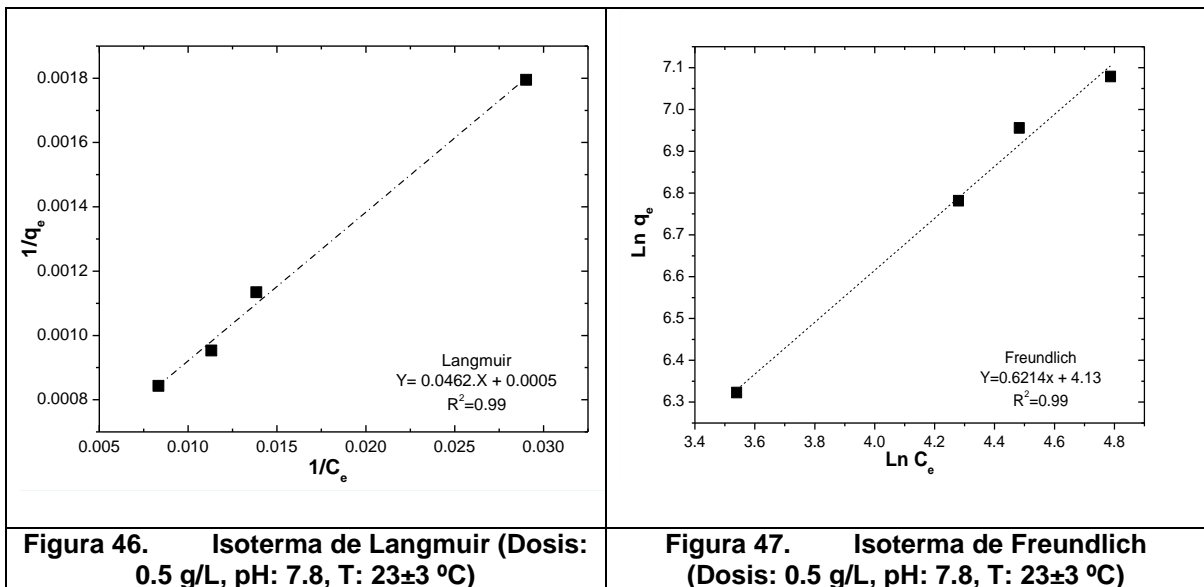
La ecuación de la isoterma de Freundlich está dada por:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad ; \text{ y su forma linealizada } \quad \text{Ln}(q_e) = 1/n \cdot \text{Ln}(C_e) + \text{Ln}(K_f)$$

Donde,  $K_f$  es constante de la isoterma de Freundlich y denota la capacidad de adsorción del adsorbente, cabe resaltar que la ordenada en el origen ( $\text{Ln } K_f$ ) es una indicación aproximada de la capacidad de sorción del material.  $n$  es otra constante y representa la energía de adsorción. El valor de  $n$  está relacionado con la distribución de los iones unidos a los sitios activos en la superficie del nanoadsorbente. Valores de  $n$  mayores que la unidad indican que los iones de las especies presentes son favorablemente adsorbidos bajo las condiciones experimentales testadas (Gabriela Huamán Pino, 2009).  $C_e$  es la concentración

de la solución al equilibrio. Los valores de  $k_f$  y  $n$  son obtenidos por regresión lineal.

De la figura 47 se obtuvo un ajuste lineal de 0.99. El valor de  $k_f$  fue de 62.18 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> y el valor de  $n$  fue de 1.609. El valor de  $n$  superior a la unidad, corrobora la adsorción favorable de los iones de arsénico. De acuerdo a la literatura, cuanto mayor sea la constante  $K_f$ , mayor será la capacidad de adsorción del adsorbente (Rodríguez Vidal, 2003).



#### ▪ **Isoterma BET**

La adsorción en un sistema sólido-líquido, también puede ser representada por la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) el cual refleja un proceso de adsorción aparente de multicapas y asume que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa. BET supone también que no necesita completarse la primera capa para dar inicio a las siguientes, por lo tanto la condición de equilibrio estaría implicando varios tipos de superficies en el sentido de los números de capas moleculares en casa recinto superficial (Weber W. *et al.*, 2003). Este modelo se asemeja al de Langmuir cuando el límite de adsorción es una monocapa. Para la adsorción en una solución suponiendo que todas las capas después de la primera, tienen la energía de adsorción idénticas, la ecuación para el modelo de BET queda representada por:

$$q_e = \frac{B \cdot C_e \cdot Q_m}{(C_o - C_e)[1 + (B - 1)(C_e / C_o)]} \quad ; \text{ y su forma linealizada}$$

$$\frac{C_e}{q_e \cdot (C_o - C_e)} = \frac{1}{B \cdot Q_m} + \left(\frac{B - 1}{B \cdot Q_m}\right) \left(\frac{C_e}{C_o}\right)$$

Donde,  $C_o$  y  $C_e$  son la concentración de la solución inicial y en el equilibrio respectivamente.  $Q_m$  es una constante que representa la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente y que forma una monocapa completa

---

en la superficie del adsorbente. B es una constante que representa la energía de interacción con la superficie. Las constantes fueron obtenidas por regresión lineal.

Graficando los datos experimentales (Figura 48) se obtuvo un ajuste lineal de 0.89. El valor de la constante  $Q_m$  fue de 1687.05  $\mu\text{g/g}$ , según el modelo de BET, ésta cantidad refleja al peso de adsorbato que habría logrado depositar en la primera capa que rodea al adsorbente.

▪ **Isoterma de Dubinin Rasdushkevich (DR)**

El modelo de DR es útil para el estudio de la adsorción en materiales microporosos (A. Blanco Flores, 2009). Este modelo es ampliamente aplicado por diferentes autores (Kenneth E. Noll *et al.*, 1992; T.S. Singh *et al.*, 2004; A. Maiti *et al.*, 2007; S. K. Maji *et al.*, 2008) para entender el mecanismo de adsorción (fisorción, quimisorción o intercambio iónico) que se está llevando a cabo en cada proceso. D.R. señala que si se conoce el valor de la energía o calor de adsorción (E), se puede estimar el tipo de adsorción que se está llevando a cabo. Si E es menor de 8 kJ/mol el tipo de adsorción podría ser explicado por una fisorción, si E varía entre 8 y 16 kJ/mol se trataría de un intercambio iónico y si E es mayor a 40 kJ/mol se estaría tratando de una quimisorción.

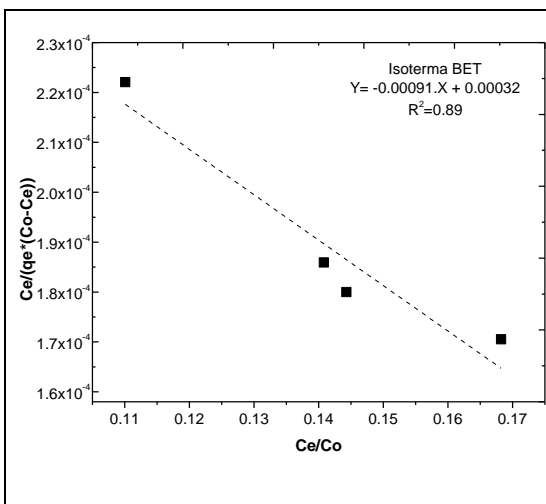
La ecuación de la isoterma de DR está dada por:

$$q_e = q_{\max} \cdot e^{-k \cdot \varepsilon^2} \quad \ln q_e = \ln q_{\max} - K \cdot \varepsilon^2 \quad \varepsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_e)$$

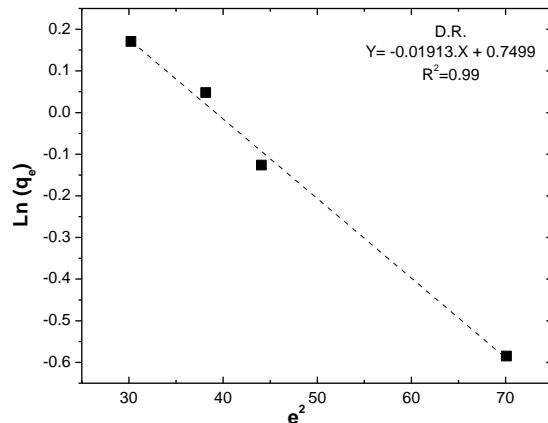
Donde  $q_e$  es la cantidad de arsénico adsorbida por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $q_{\max}$  indica la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L),  $K$  está relacionada con la energía de adsorción ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ),  $\varepsilon$  es una constante denominada potencial de Polanyi (kJ/mol) el cual relaciona a la constante universal de los gases (kJ/mol.K), la temperatura (K). Las constantes fueron obtenidas por regresión lineal.

La Figura 49 muestra el ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de D.R., se obtuvo un  $R^2$  de 0.99. La capacidad máxima de adsorción ( $q_{\max}$ ) obtenida fue de 2116.78  $\mu\text{g/g}$  cuyo valor supera a las capacidades de adsorción reportadas en el equilibrio y que además es un valor muy cercano al obtenido con el modelo de Langmuir (2177.27  $\mu\text{g/g}$ ).





**Figura 48.** Isoterma de BET (Dosis adsorbente: 0.5 g/L, pH: 7.8, T: 23±3 °C)



**Figura 49.** Isoterma de DR (do is adsorbente: 0.5 g/L, pH: 7.8, T: 23±3 °C)

En la Tabla 22 se presentan las constantes de las isotermas de los modelos aplicados. Se obtuvo un ajuste lineal de  $R^2=0.99$  para los modelos de Freundlich, Langmuir y Dubinin (Figuras 46, 47, 49) mientras que el ajuste lineal al modelo de BET fue de  $R^2=0.89$  (Figura 48).

**Tabla 22.** Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich, BET y D.R.

Isoterma	Constante	Unidad	Valor
Langmuir	K	L/mg	9.94
	Qo	mg/g	2.18
	R <sup>2</sup>	-	0.99
Freundlich	Kf	(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	62.18
	n	adimensional	1.61
	R <sup>2</sup>	-	0.99
BET	B	adimensional	-1.86
	Qo	mg/g	1.69
	R <sup>2</sup>	-	0.89
Dubinin Radushkevich	K	Mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	0.019
	qm	mg/g	2.12
	R <sup>2</sup>	-	0.99

Se analizó la información obtenida al aplicar los modelos de isotermas. De acuerdo a Langmuir la capacidad límite de adsorción fue de 2177  $\mu\text{g/g}$  ( $Q_0$ ), cantidad que según Langmuir, sería la capacidad de adsorción de una monocapa. Por otro lado, el modelo de BET sugiere que la capacidad de adsorción de una monocapa es de 1687  $\mu\text{g/g}$  ( $Q_m$ ). Al respecto, el valor de  $Q_0$  de Langmuir, más allá de representar la capacidad de una monocapa, estaría representando la capacidad máxima del adsorbente para el proceso de adsorción (Weber W. et al., 2003). Bajo la premisa anterior se puede afirmar que, para el rango de concentraciones estudiadas, habría 1687  $\mu\text{g}$  de arsénico adsorbido en la monocapa por cada gramo de adsorbente. El modelo de Dubinin sugiere una capacidad máxima de adsorción del material de 2117  $\mu\text{g/g}$ , cantidad similar a lo calculado con el modelo de Langmuir (2177  $\mu\text{g/g}$ ).

---

Por otro lado, el excelente ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Freundlich sugiere que el proceso de adsorción es de naturaleza física (fisisorción), donde hay interacción entre las moléculas adsorbidas lo cual significa que existen sitios activos con energías de adsorción heterogéneas. Así mismo el valor de la constante de Freundlich  $n > 1$  indica que los iones de arsenito son adsorbidos favorablemente bajo las condiciones experimentales trabajadas (María X. Loukidou et al., 2004). De los cálculos obtenidos, existiría una cantidad de iones de arsenito (aproximadamente 490  $\mu\text{g/g}$ ) adsorbidos sobre la monocapa, formándose de esta manera, multicapas.

En función a las características cualitativas y cuantitativas de los modelos aplicados en el presente estudio, se puede realizar una descripción del proceso de adsorción que se estaría llevando a cabo. Al respecto, existe aproximadamente 1687.00  $\mu\text{g}$  de arsénico adsorbidos en la monocapa de cada gramo de adsorbente. Dado que la capacidad máxima de adsorción del material fue de 2177.30  $\mu\text{g/g}$ , existiría una cantidad de iones de arsenito adsorbido sobre la monocapa, formándose de esta manera, multicapas. La formación de multicapas es congruente con lo postulado por los modelos de Freundlich y BET y corresponden a procesos propiamente denominados de fisisorción.

Z. Bujnáková et al., 2013, removió arsenito empleando nanocristales de magnetita e indicó que los modelos de Langmuir y Freundlich describieron los datos experimentales de manera muy eficaz. La capacidad máxima de adsorción fue de 3.65 mg/g, cuyas condiciones experimentales fueron 100 mg/L de concentración inicial de As (III), tiempos de sorción de 6 h, pH 7.9 y temperatura ambiente. Del mismo modo, Alma Veronica Vitela et al., 2013 utilizó carbones activados modificados con hidróxido de hierro para adsorber el As (V) del agua. Los datos experimentales se ajustaron bien al modelo de Langmuir y la capacidad máxima de adsorción reportada fue de 1.25 mg/g. En el presente trabajo el nanoadsorbente fue capaz de absorber alrededor de 2.2 mg/g.

#### 8.6.6. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCION

Los parámetros termodinámicos como la energía libre de adsorción (E) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) fueron calculados en este estudio.

- **Cálculo de la energía libre de adsorción (E):**

E representa el cambio de energía que se produce cuando una mol de un Ion es trasladado desde un punto infinito, en el seno de la solución acuosa, hasta la superficie del sólido. Su valor numérico indica el tipo de adsorción que se está llevando a cabo: si E es menor de 8 kJ/mol el tipo de adsorción podría ser explicado por una fisisorción, si E varía entre 8 y 16 kJ/mol se trataría de un intercambio iónico y si E es mayor a 16 kJ/mol se estaría tratando de una quimisorción (S. K. Maji et al., 2008). La expresión está definida como:

---

---

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2K}}; \text{ Donde K es la constante de Dubinin R.}$$

$$E = -5.12 \text{ kJ/mol}$$

De acuerdo a la bibliografía el mecanismo de adsorción es una fisisorción. El signo negativo indica que el proceso de adsorción es exotérmico. El valor numérico señala que la energía liberada al trasladar una mol de adsorbato hasta la superficie del sólido fue de 5.12 kJ.

▪ **Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ):**

Es una variable asociada a un sistema termodinámico que da la condición de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes). Se le conoce también como parte de la energía total del sistema que está disponible para realizar trabajo útil, en este caso el trabajo se traduce en el desplazamiento del adsorbato hasta la superficie del adsorbente. La variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para un proceso de adsorción, puede ser calculada de la siguiente manera (Según I.D. Mall *et al.*, 2005 y S.K. Maji *et al.*, 2008):

$$\Delta G^\circ = R.T.Ln\left(\frac{1}{K}\right);$$

Donde K es la constante de Langmuir, R es la constante universal de los gases (8.3145 J/mol) y T es la temperatura (298.5 °K).

$$\Delta G^\circ = -5.65 \text{ kJ/mol}$$

El valor negativo de la energía libre de Gibbs, proporciona una prueba directa de la espontaneidad del proceso de adsorción del presente estudio. El valor numérico (5.65 kJ/mol) se considera como la energía que está disponible para realizar trabajo útil, es decir la energía que hace posible el desplazamiento de 1 mol de adsorbato hasta la superficie de las nanopartículas. Valor similar de  $\Delta G^\circ$  -4.5 kJ (T=298K) reportó Ilker Akin *et al.*, 2012 durante la adsorción de As (V) mediante nanopartículas magnéticas sintetizadas a partir de waste red mud.

### 8.6.7. MONITOREO DEL AGUA TRATADA

▪ **Concentración de cromo total en el agua tratada**

La finalidad de este ensayo fue conocer la posible migración de iones de cromo de la lana fina de acero (medio filtrante) hacia el agua tratada. Las muestras de diferentes tratamientos fueron analizadas mediante el ICP óptico dando como resultado concentraciones traza de cromo total en el efluente tratado inferiores a 0.007 mg/L, cuyo valor corresponde a la concentración de cromo en el agua subterránea con la cual se prepararon las soluciones para el experimento. La Norma Mexicana de calidad del agua (NOM-127) señala como límite máximo permisible, una concentración de cromo total de 0.05 mg/L en el agua potable (Ver Fig. 34 en Ítem 5.5.3).

### ▪ **Concentración de hierro en el agua tratada**

La finalidad de este ensayo fue conocer la posible migración de iones de hierro desde el adsorbente hacia el medio acuoso y a su vez tener idea de la capacidad de retención de partículas de hierro durante la filtración magnética. En la figura 50 se observa que la variación de la concentración de hierro en el agua tratada, es independiente de la cantidad de adsorbente utilizado. Teniendo en cuenta que la Norma Mexicana 127 señala que la concentración máxima permisible de hierro en el agua de consumo humano es de 0.30 mg/L, la calidad del efluente obtenido cumple con los límites de la norma, siendo el máximo valor de hierro cuantificado de 0.028 mg/L.

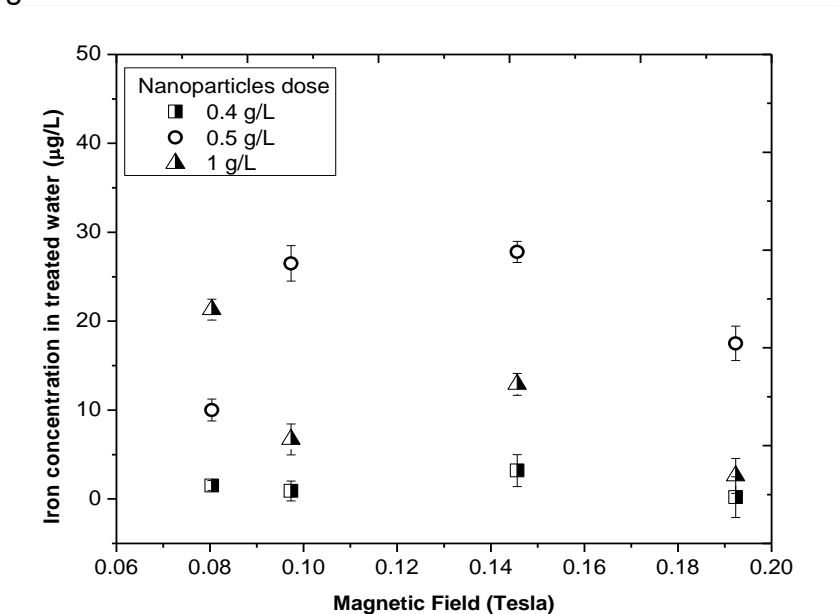


Figura 50. Concentración de hierro en el agua tratada ( $C_0$ : 113 µg/L, pH: 7.8±0.2, tiempo de agitación: 10 min, tiempo de filtración magnética: 40 min, T: 23±3 °C)

### ▪ **Microscopia electrónica del medio filtrante**

La lana fina de acero inoxidable, empleado como matriz de la columna de filtración fue sometida a análisis en el microscopio electrónico de barrido buscando observar el sistema As-adsorbente soportado sobre la fibra de acero. La Fig. 51 muestra dos micrografías y el espectro EDS con el análisis elemental de la zona de análisis. Se puede observar cúmulos de lepidocrocite adheridos en la superficie de la fibra, en análisis del cúmulo, corrobora la presencia de altos contenidos de hierro. Dada las bajísimas concentraciones de arsénico y teniendo en cuenta el límite de detección del equipo (0.1%), fue imposible detectar la presencia del arsénico. Se observa que la acumulación de As-adsorbente sobre la fibra no es homogénea. Se observa también que los cúmulos son grandes acumulaciones de nanopartícula sobre nanopartícula. Este fenómeno estaría haciendo más eficiente el proceso de filtración magnética debido a la aparición de más área disponible para que el adsorbente se adhiera gracias a la influencia del campo magnético.

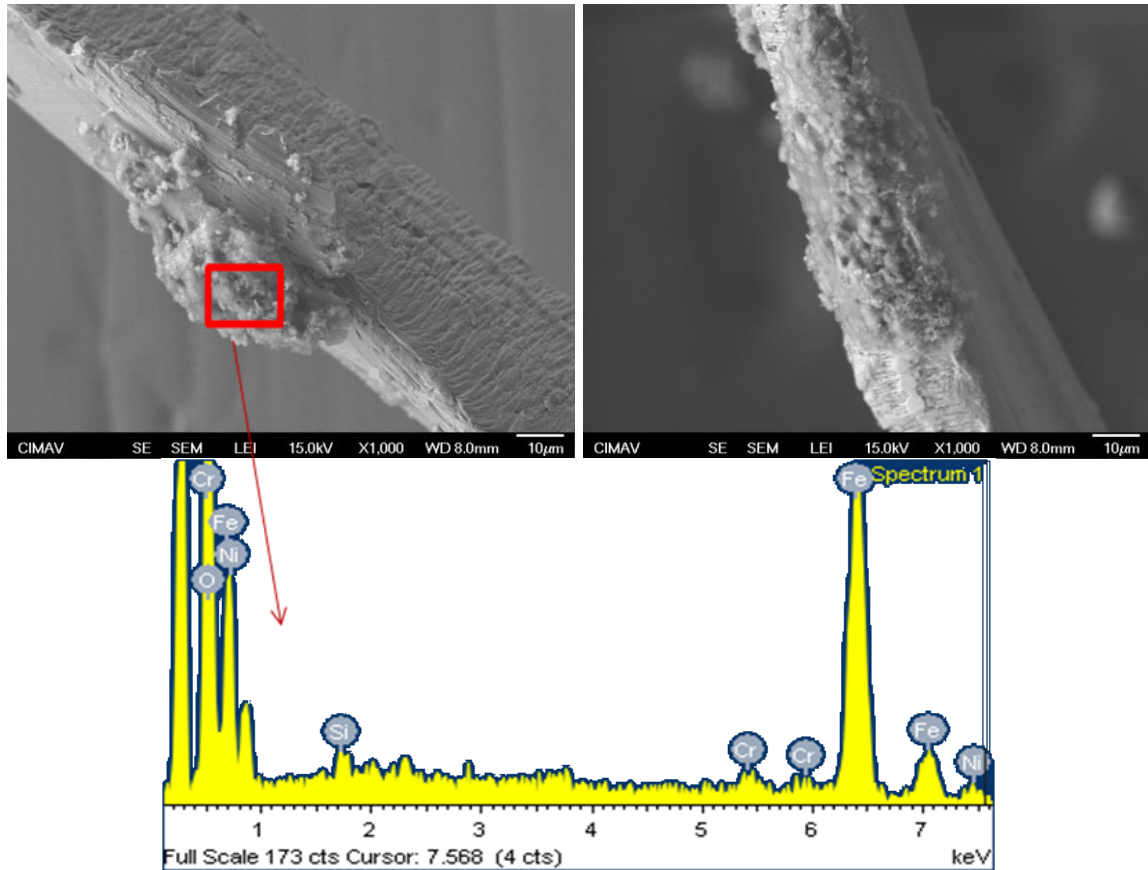
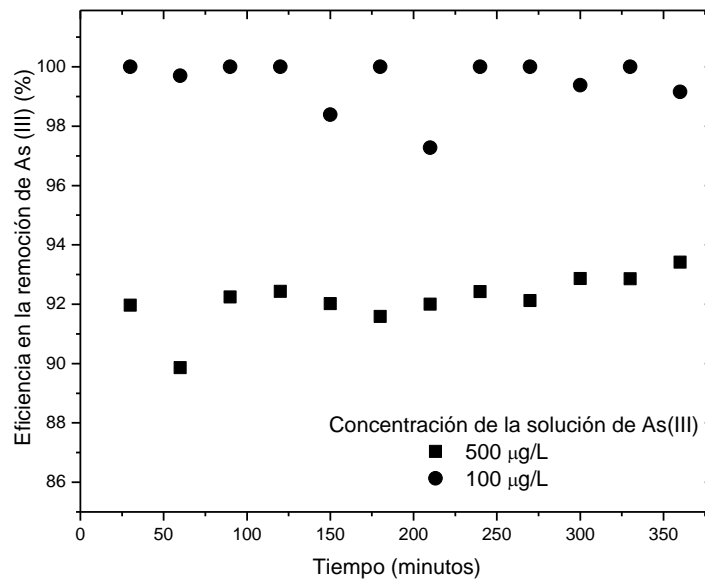


Figura 51. Imágenes obtenidas con el SEM de la matriz de la columna de filtración después del proceso de filtración

▪ **Ensayos a flujo continuo**

Se monitoreo la concentración de arsénico en el efluente obtenido durante seis horas de filtración magnética. En la Fig. 52 se observa que la eficiencia en la remoción de arsénico es prácticamente constante a lo largo de las seis horas de filtración magnética, para ambos casos ( $C_0$ : 100 y 500  $\mu\text{g/L}$ ). Se puede concluir que con seis horas de funcionamiento, la columna de filtración aun tiene una alta eficiencia en la retención de nanopartículas.



**Figura 52.** Eficiencia en la remoción de arsénico en un sistema continuo de filtración magnética (Tiempo de agitación: 10 min, tiempo de filtración: 6 horas, dosis: 1 y 2g/L, T: 23±3 °C, pH: 7.8±0.2)

### 8.6.8. PROCESO DE SEPARACIÓN DE NANOPARTICULAS DEL SISTEMA ACUOSO

El magnetismo es una propiedad física única que ayuda en la purificación del agua al influir en las propiedades físicas de los materiales y/o contaminantes. Además, su combinación con otros procesos disponibles permite disponer de una tecnología de purificación eficaz.

Diversos autores (Ritu D. et al., 2010, Geoffrey D. et al., 2004, Yiran Li et al., 2010) han denominado a los procesos de separación magnética como “Separación magnética de alto gradiente” (HGMS). El dispositivo HGMS es similar al implementado en el presente trabajo, se compone de una cama de hilos, fibras o alambres magnéticamente susceptibles colocados entre las tapas polares de un electroimán, tal como se muestra en la figura 53. Cuando un campo magnético es aplicado a través de la columna, las fibras des-homogenizan el campo magnético en la columna, produciéndose grandes gradientes de campo alrededor de los alambres, las cuales atraen a las partículas magnéticas atrapándolas en su superficie. La recolección de las partículas depende de la creación de estos grandes gradientes de campo magnético, así como del tamaño de partícula y de sus propiedades magnéticas. Para la recolección exitosa de partículas magnéticas, la fuerza magnética que atrae las partículas hacia los alambres debe predominar sobre la fuerza de arrastre del fluido, las fuerzas gravitatorias e inercial de las partículas que fluyen a través del separador (R.D. Ambashta et al., 2010).

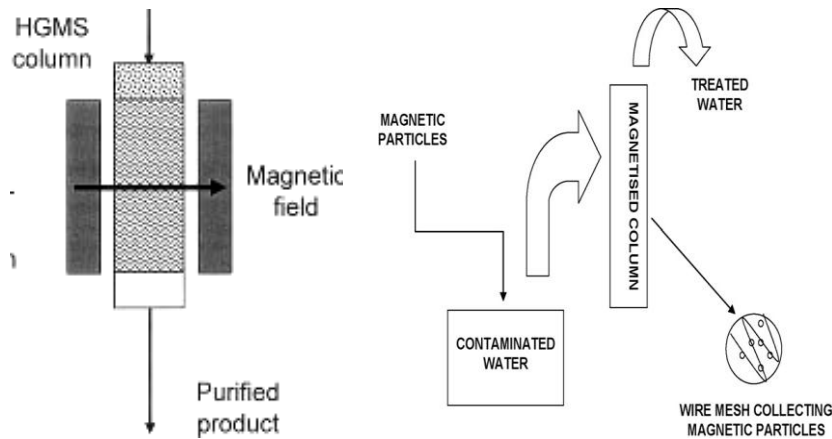


Figura 53. Esquema típico de separador magnético y columna de filtración magnética (Fuente: Ritu D. et al., 2010)

En la figura 54 se grafican las fuerzas actuantes sobre una partícula del adsorbente de densidad  $d_p$  y volumen  $V_p$ , la cual es arrastrada en el seno de un flujo de agua de densidad  $d_a$ , viscosidad  $n$  y velocidad de flujo  $v=Q/A$ .

Las tres principales fuerzas actuantes son:

- Fuerza de arrastre de partículas
- Fuerza gravitacional
- Fuerza Magnética

En donde, para que la retención o captura de partículas sea posible, es necesario que la fuerza resultante sobre dichas partículas sea nula, para lo cual la fuerza magnética aplicada deberá ser lo suficiente como para contrarrestar las fuerza de arrastre y la de gravedad.

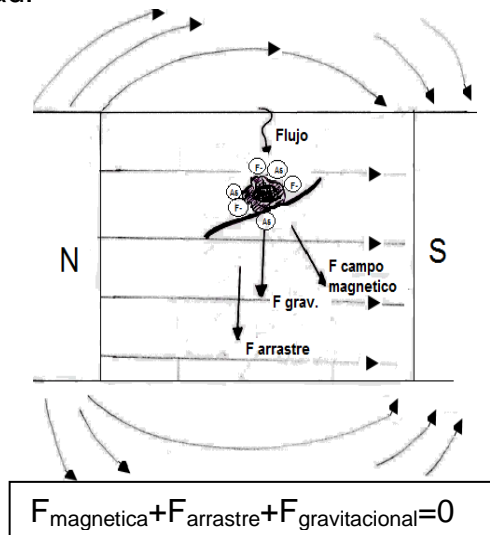


Figura 54. Diagrama de cuerpo libre una partícula de adsorbente en el interior de la columna de filtración magnética

▪ **Fuerza de arrastre de partículas**

Su cuantificación es posible mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$F_{arrastre} = 3\pi \cdot n \cdot D_p \cdot v \dots (a) \quad (\text{H.R. Flores et al., 1998})$$

Donde:  $n$  es la viscosidad del agua (0.89 g/s.m a 25°C),  $D_p$  es el diámetro de partícula (cm),  $v$  es velocidad del flujo (cm/min).

▪ **Fuerza gravitacional**

Es posible determinarla mediante la siguiente ecuación:

$$F_{gravedad} = V_p \cdot (d_p - d_{agua}) \cdot g \dots (b) \quad (\text{H.R. Flores et al., 1998, R.D. Ambashta et al., 2010})$$

Donde:  $V_p$  es el volumen de la partícula (cm<sup>3</sup>),  $d_p$  es la densidad de la partícula (g/cm<sup>3</sup>),  $d_{agua}$  es la densidad del agua (0.997 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C),  $g$  es la aceleración de la gravedad.

▪ **Fuerza magnética**

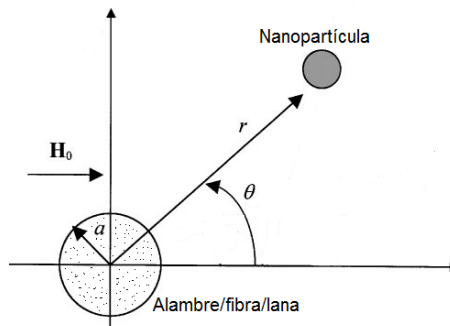
Existen varias formas de representar la ecuación mediante la cual se puede cuantificar la fuerza que ejerce el campo magnético, es así que H.R. Flores et al., 1998 expresa esta fuerza mediante la ecuación c) y T-Y Ying et al., 2000, lo expresa en coordenadas polares como se observa en la ecuación d):

$$F_{magnetica} = K \cdot V_p \cdot H \cdot \nabla B \dots (c)$$

Donde,  $K$  es la susceptibilidad magnética del alambre,  $V_p$  es el volumen de la partícula,  $H$  es la intensidad del campo magnético y  $\nabla B$  es el gradiente de inducción magnética.

$$F_{magnetica} = \frac{4}{3a} \pi \cdot b^3 \cdot \mu_0 \cdot \chi_p \cdot M \cdot H_0 \cdot \left[ i_r \left( \frac{M}{2H_0 \cdot R^5} + \frac{\cos 2\theta}{R^3} \right) + i_\theta \cdot \frac{\sin 2\theta}{R^3} \right] \dots (d)$$

Donde,  $b$  es el radio de la nanopartícula,  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética,  $\chi_p$  es la susceptibilidad magnética volumétrica de las partículas,  $M$  es la magnetización del alambre,  $H_0$  es la intensidad del campo magnético externo,  $R$  es la relación entre  $r/a$  (Fig. 55).



**Figura 55.** Sistema de coordenadas de una partícula que se aproxima a la superficie de una fibra de acero.



---

Como se puede observar en ambas expresiones (c y d), la fuerza que ejerce el campo magnético está en función a un gradiente de campo magnético que es una variación del campo aplicado en función de la posición (Fig. 55). Por lo cual los valores de cada fuerza serán únicas para cada partícula en función a su posición en un determinado tiempo.

Al respecto, se debe mencionar que el objetivo del presente trabajo fue “verificar” que la Fuerza magnética haya sido superior a la Fuerza de arrastre mas la fuerza que ejerce la gravedad. Esto fue corroborado con la presencia ínfima de hierro total en el efluente y las altas capacidades de remoción de  $As^{+3}$ .

Se recomienda realizar ensayos futuros para cuantificar experimentalmente, todas las variables que están siendo involucradas durante la puesta en marcha de la columna de filtración.

## TRATAMIENTOS

### 8.7. ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS EMPLEANDO NANOPARTICULAS DE OXIDO DE MAGNESIO (MgO)

#### 8.7.1. EFICIENCIAS DE REMOCIÓN

##### ▪ *Influencia del tiempo y dosis del MgO en la remoción de flúor*

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura 56. Se observa que la eficiencia de remoción alcanza rápidamente el estado de equilibrio, es decir, que los sitios activos del adsorbente son ocupados y saturados por los iones de  $F^-$ , en cuanto esto entran en contacto. El tiempo, es una variable que carece de influencia en el proceso de remoción de  $F^-$ , principalmente debido a la completa carencia de poros en el material, usualmente un sistema de adsorción demanda mayores tiempos cuando hay necesidad de cubrir el área porosa del adsorbente. La eficiencia de remoción varía en función a la cantidad de adsorbente utilizado, a mayor cantidad mayor es la remoción alcanzada. Con dosis superiores a 0.4 g/L se logró obtener agua con la calidad requerida por la OMS y la NOM 127 ( $<1.5$  mg  $F^-/L$ ). La máxima remoción alcanzada fue 97% (0.35 mg  $F^-/L$  en el efluente) con 1.5 g/L. Por lo tanto, una eficiencia de remoción superior al 88% estaría garantizando la obtención de agua óptima para el consumo humano. Para los ensayos subsiguientes se tomará 0.5 g/L como cantidad óptima de MgO.

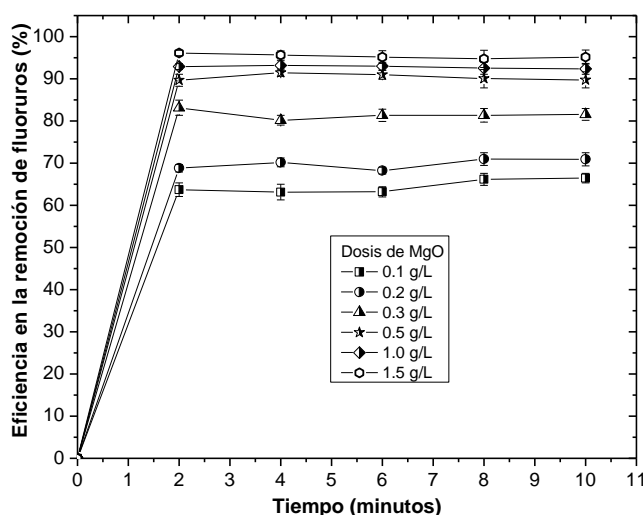


Figura 56. Influencia del tiempo y dosis en la eficiencia de remoción de  $F^-$  ( $C_o$ : 12.3 mg/L, pH:  $8.0 \pm 0.2$ , T °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 10 min, velocidad de agitación: 125 rpm)

La presencia de otros iones como  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  y  $NO_3^-$ , no afectaron el proceso de remoción de fluoruros del agua; sin embargo, a pesar de la elevada presencia de bicarbonatos (160.7 mg  $CaCO_3/L$ ), las concentraciones finales de fluoruro en el efluente fueron inferiores a 1,5 mg/L (límite permisible en el agua potable), para dosis superiores a 0.4 g/L. En la tabla 23 se presentan las concentraciones de los iones presentes en la solución sintética inicial de fluoruros.

**Tabla 23. Iones presentes en la solución inicial de F<sup>-</sup>**

Cationes	Concentración (mg/L)	Aniones	Concentración (mg/L)
Ca <sup>+</sup>	27.30	Cl <sup>-</sup>	10.06
Mg <sup>+</sup>	1.79	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	139-160
Na <sup>+</sup>	69.84	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	90.00
K <sup>+</sup>	2.01	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.40

En la tabla 24 se presenta las características principales de investigaciones similares. Se puede observar que los resultados obtenidos en comparación con trabajos similares, tienen mayor viabilidad técnica dado que el tiempo de contacto se está reduciendo de horas a minutos con dosis menores de adsorbente.

**Tabla 24. Condiciones de remoción de fluoruros reportados de otros autores**

Autor	Adsorbente	Dosis (g/L)	Tiempo (hora)	pH	Concentración inicial (mg/L)	Eficiencia
Xiaotian Xu et al., 2011	Magnesia cargada de cenizas volátiles	2.5	24	3	10	60%
Mamatha et al., 2011	Oxido de magnesio	1.0	4	2-9.5	20	97%
Jiangxiong et al., 2011	Magnesia calcinada	0.5	1	7	10	42%
Sanjay et al., 2009	Arcilla impregnada con magnesio	1	24	7	5	9%
Presente investigación	Nanoparticulas de oxido de magnesio	0.5	0.03 (2 min)	8	12.3	92%

Xiaotian Xu et al., 2011, realizó una investigación similar intentando remover fluoruros del agua empleando magnesia cargada de cenizas volátiles. Las dosis optima de dichos procesos fue de 2.5g/L (60% remoción). Las capacidades de adsorción encontradas variaron de 0.9 a 2.4 mg/g. La C<sub>0</sub> F<sup>-</sup> fue 10 mg/L.

Mamatha et al., 2008 y 2011 trabajó con MgO, alcanzado eficiencias superiores a 97% con una dosis de 1 g/L. Las concentraciones iniciales de flúor variaron entre 2 y 20 mg/L. La remoción de casi el 94% ocurrió durante los primeros 30 min alcanzando el equilibrio al cabo de 4 horas. El rango del pH fue de 2 a 9.5.

Jiangxiong et al., 2011 empleó tres materiales para remover fluoruros del agua, MgO, pullulan (pululano) y cMgO que es magnesia calcinada con pululano. Los resultados obtenidos para la remoción con MgO fueron del 42% con 0.5 g/L en una hora de agitación magnética a 200 rpm. La concentración inicial de la solución fue de 10 mg/L.

Sanjay et al., 2009 empleo arcilla químicamente modificada con magnesio, manganeso y lantano. Para la arcilla impregnada con MgO, reportó una remoción del 9% con 1g/L. La concentración inicial de fluoruro fue 5 mg/L, el grado de agitación fue 150 rpm, durante 24 horas.

Para conocer el comportamiento del sistema de adsorción en tiempos inferiores a tres minutos, se realizó una prueba adicional a concentraciones iniciales de 30 y 50 mg F<sup>-</sup>/L. Se observa que cuanto mayor es la cantidad de MgO utilizada mayor es la eficiencia obtenida para ambos casos. Nuevamente el tiempo es una variable que no tiene influencia en el proceso, la reacción entre los iones fluoruro y el MgO es inmediato incluso se podría decir que antes de 20 segundos de tiempo de contacto. El análisis de la cinética del proceso (Ítem 5.7.2) nos dará más herramientas para poder explicar los fenómenos que se están llevando a cabo.

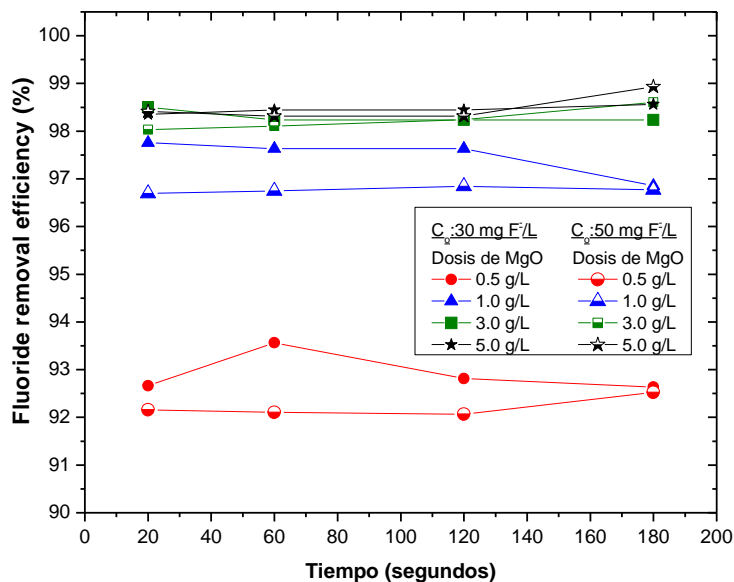
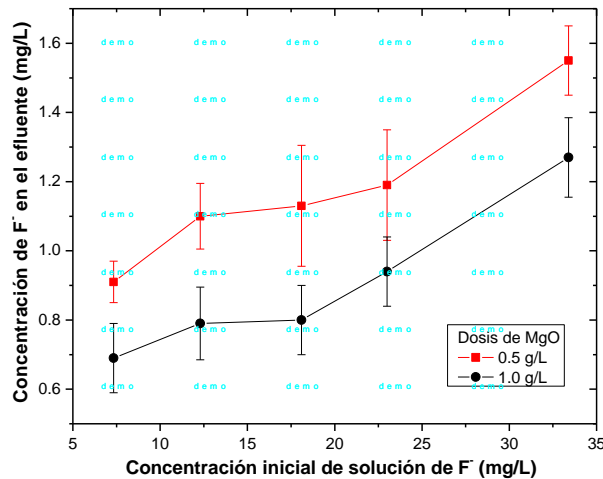


Figura 57. Eficiencia de remoción de F<sup>-</sup> en tiempos inferiores a 3 minutos (C<sub>0</sub> F<sup>-</sup>: 33.4 y 52.3 mg/L, pH: 8.0±0.2, T °C: 25±2, velocidad de agitación: 125 rpm)

#### ▪ **Influencia de la concentración inicial en la remoción de F<sup>-</sup>**

La concentración inicial (C<sub>0</sub>) de la solución es un parámetro que influye en la eficiencia del proceso de remoción de flúor. Se observa que (Fig. 58), para una misma cantidad de MgO, cuanto mayor es la concentración inicial del ion flúor, mayor es la concentración del ion fluoruro en el efluente. La posible explicación de este comportamiento radica fundamentalmente en el grado de difusión por gradientes de concentración que existe sobre el MgO situado en un medio cada vez más cargado de iones fluoruro, es por ello que a medida que la C<sub>0</sub> se incrementa la capacidad de adsorción del material también aumenta, pero no lo suficiente como para capturar el total de iones de F<sup>-</sup>. Otro punto importante a resaltar es que para los dos tratamientos realizados, la concentración de F<sup>-</sup> en el efluente ha sido siempre inferior a 1.5 mg/L, incluso cuando la C<sub>0</sub> F<sup>-</sup> fue superior a 30 mg/L. Se constata nuevamente que la cantidad de material sigue siendo el principal parámetro que influye en el proceso de remoción.



**Figura 58. Efecto de la concentración inicial en la remoción de F<sup>-</sup> (pH: 8.0±0.2, T °C: 25±2, tiempo: 2 min, agitación: 125 rpm)**

▪ ***Influencia del pH en la remoción de F***

De acuerdo a los resultados obtenidos (Fig. 59), el pH es un factor de poca significancia para el proceso de adsorción de flúor, en el rango de pHs trabajado (4 a 10). En general, la diferencia entre la eficiencia de remoción a un pH de 4 y uno de 8 es inferior al 1.3%; sin embargo, a pH 10 al parecer habría un ligero incremento de la adsorción del adsorbato. Se podría considerar que este adsorbente es capaz de hidratar su superficie cargándose de forma positiva en casi toda la escala de pHs, desde un medio ácido hasta un medio alcalino, rango que cubre a casi todas las calidades de agua proveniente de pozos subterráneos. Estudios similares, reportan que el Punto de Carga Cero (p.c.c.) del MgO en medios acuosos, varía entre 10 (Jianxion et al., 2011, C. Sairam Sundaram et al., 2009) y 12.5 (Mcdonald R. et al., 2006, Sonia Rocha et al., 2004), estando cargado positivamente a pHs inferiores al p.c.c. y cargado negativamente a pHs superiores al p.c.c. Teniendo en cuenta que la carga superficial del MgO es positiva en el rango de pH trabajado (8.0±0.2), y que la carga del ion flúor es negativa, el proceso de adsorción estaría ocurriendo principalmente por atracción electrostática.

Mamatha et al., 2011, en un estudio similar al presente trabajo, concluyó que el proceso de eliminación de fluoruros por MgO no fue afectado por el pH inicial de la solución, pese ha haberse trabajado en un rango bastante amplio de pH (2-9.5). Así mismo, Jianxion et al., 2011, encontró que la capacidad de remoción del MgO y de la MgO calcinada es constante en un rango de pH de 2 a 10, rango de pH inferior a; p.c.c., y tiende a disminuir en el rango de pH superior al p.c.c. El estudio de B. Nagappa et al., 2007 también evidencio que la remoción de fluoruros es independiente del pH en un rango de 5 a 9.

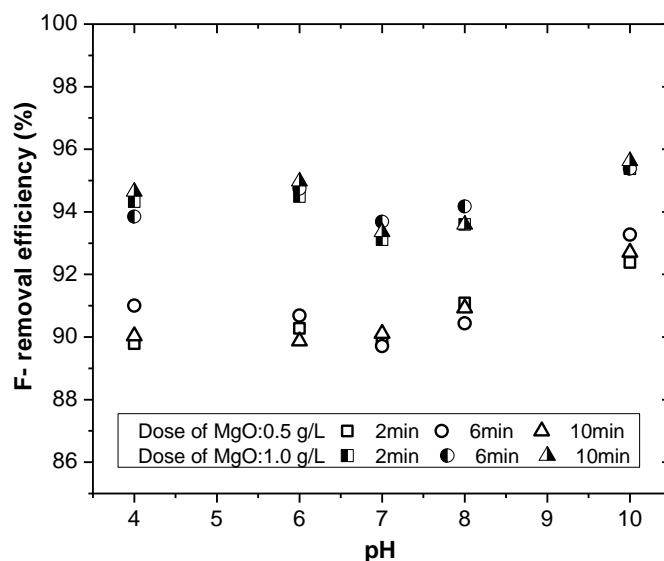


Figura 59. Influencia del pH en la eficiencia de remoción de  $F^-$  (Dosis: 0.5 y 1.0 g/L, T °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2, 6, 10 min, agitación: 125 rpm)

▪ **Influencia de la velocidad de agitación**

En la figura 60 se observa con claridad que la intensidad de la agitación magnética no ejerce mayor influencia en el proceso de adsorción de  $F^-$ . La agitación óptima seleccionada para llevar a cabo la mayoría de los ensayos del presente estudio fue de 125 rpm, valores inferiores a este valor provocan la ligera sedimentación del MgO. Dada la afinidad de las cargas superficiales entre el MgO y el  $F^-$ , en el rango de pH trabajado ( $8.0 \pm 0.2$ ), es posible inferir que la adsorción del ion  $F^-$  está ocurriendo por atracción electrostática entre el adsorbato y el adsorbente, proceso que estaría siendo estimulado por una leve turbulencia generada por el agitador magnético; mayor turbulencia no ejerce ningún efecto sobre el sistema MgO- $F^-$ .

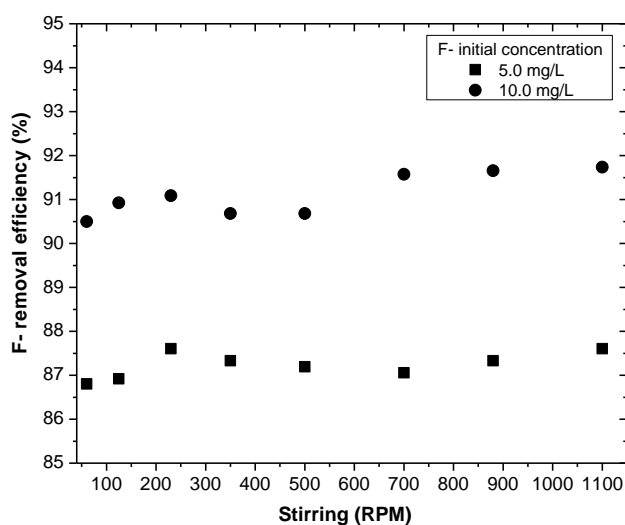


Figura 60. Efectos de la intensidad de agitación en el proceso de remoción de  $F^-$  (Dosis: 0.5 g/L, T °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2 min)

---

## 8.7.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En todo proceso de adsorción existe la denominada etapa limitante, que usualmente es la etapa más lenta y es la que controla la cinética de todo el proceso. Las etapas principales son la difusión y/o convección, la transferencia del soluto a través de la película líquida y la difusión porosa (Seoáñez et al., 2005; W. Rudzinski et al., 2007).

**Difusión y/o convección:** En esta etapa se lleva a cabo el transporte del adsorbato desde el seno de la solución hasta la película líquida que rodea al adsorbente (capa límite). Durante el proceso de remoción de flúor se ha identificado que el transporte del adsorbato se está llevando a cabo principalmente por atracción electrostática entre el adsorbato y la superficie cargada del MgO (migración) y con menor influencia esta el movimiento de la masa líquida para propiciar la interacción del MgO y F<sup>-</sup> (convección).

**Transferencia del soluto a través de la película líquida y su adsorción en la superficie del adsorbente:** En esta etapa los iones de F<sup>-</sup> atraviesan la película líquida (capa límite) hasta llegar a la superficie externa del adsorbente. En esta etapa es posible cuantificar la constante de transferencia de masa ( $\beta$ ), gracias al modelo matemático propuesto por Gordon McKay et al., 1980 y Seunghuan Lee, 2001 denominado Static, Physical, Non-equilibrium Sorption Model (SPMSN). El valor numérico de  $\beta$  da idea de la rapidez a la cual se está llevando a cabo el proceso de adsorción. El modelo bajo condiciones de equilibrio esta dado por:

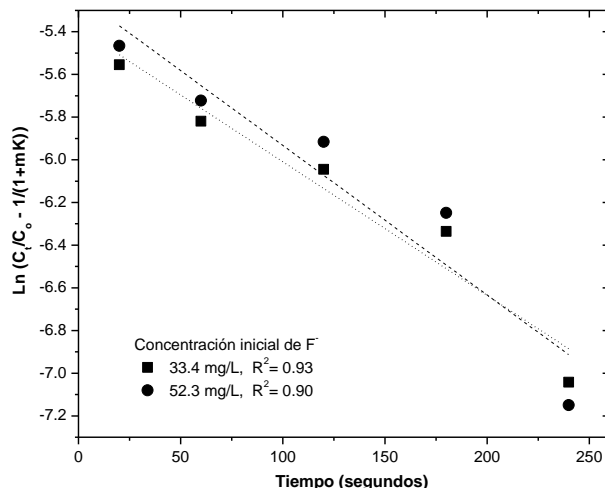
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \frac{1+mK}{mK} \cdot \beta \cdot S_s \cdot t$$

Donde:  $C_o$  y  $C_t$  son las concentraciones de arsénico inicial y en un tiempo ( $t$ ) respectivamente ( $\mu\text{g/L}$ ),  $m$  es la masa del adsorbente por unidad de volumen ( $\text{g/L}$ ),  $K$  es el producto de las constantes de Langmuir ( $\text{L/g}$ ),  $\beta$  es el coeficiente de transferencia de masa ( $\text{cm/s}$ ) y  $S_s$  es el área de la superficie externa del adsorbente por unidad de volumen de las partículas ( $1/\text{cm}$ ). El valor de  $S_s$  se determina aplicando la siguiente ecuación (Gordon McKay, et al., 1980):

$$S_s = \frac{6m}{d_p \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_p)}$$

Donde:  $m$  es la masa del adsorbente por unidad de volumen ( $\text{g/L}$ ),  $d_p$  es el diámetro promedio de las partículas del adsorbente ( $\text{cm}$ ),  $\rho_p$  es la densidad de las partículas del adsorbente ( $\text{g/cm}^3$ ) y  $\varepsilon_p$  es la porosidad de las partículas. El valor de  $S_s$  obtenido fue de  $8.21 \times 10^2$   $1/\text{cm}$ .

Los valores de  $\beta$  del sistema MgO-F<sup>-</sup>, fueron determinados a partir de los ajustes lineales de los datos experimentales al modelo (Fig. 59). Los valores de  $\beta$  fueron  $12.6 \times 10^{-5}$  y  $16.4 \times 10^{-5}$   $\text{cm/s}$  para soluciones de flúor con concentraciones iniciales de 33.4 y 52.3  $\text{mg/L}$  respectivamente. Dichos valores sugieren que la velocidad de transferencia de masa del ion F<sup>-</sup> sobre la superficie del MgO, es lo suficientemente rápida como para considerar a este material como una opción viable en el tratamiento de agua.

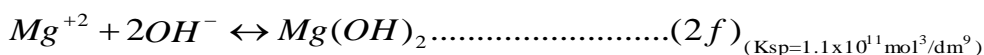
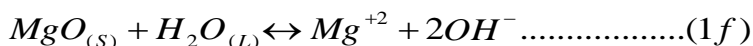


**Figura 61.** Estimación del coeficiente de transferencia de masa para la adsorción de F<sup>-</sup> con MgO (Dosis: 5g/L, pH: 7.8±0.2, T: 23±3°C, tiempo: 4 min)

**Difusión porosa:** Esta etapa ocurre cuando el adsorbato se difunde dentro de los poros del adsorbente (Weber W. et al., 2003); sin embargo, dadas las características superficiales del MgO descritas en el ítem 5.1, se tiene conocimiento de que se trata de un material que carece de poros. La ausencia de poros da lugar a que esta etapa no forme parte en el proceso de adsorción de los fluoruros.

### 8.7.3. ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

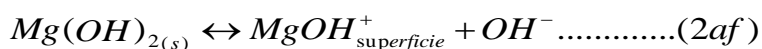
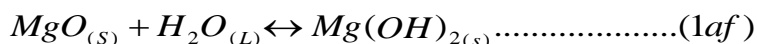
Cuando el óxido de magnesio (MgO) entra en contacto con el agua, se lleva a cabo la activación de la superficie del adsorbente, provocando que el MgO se hidrate y que las moléculas del agua se disocien en iones OH<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>. Usualmente el metal (Mg) tiene afinidad por el ion OH<sup>-</sup>. La reacción (1f) representa la superficie hidratada de las nanopartículas. Desde el proceso de hidratación del MgO hasta la formación de Mg(OH)<sub>2</sub> (reacción 2f) se ha tenido que atravesar diferentes etapas como la disolución, la sobresaturación, la nucleación y precipitación/re-cristalización acompañado de cambios en el tamaño de partícula en la naturaleza de la superficie de MgO (Mamatha et al., 2011). Las ecuaciones principales son:



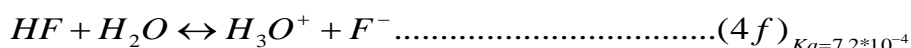
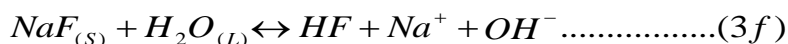
Aunque parezca una reacción sencilla, la cinética de la hidratación del MgO debe ser cuidadosamente controlada a fin de obtener un hidróxido con las propiedades deseadas. Según Sonia Rocha et al., 2004, la rápida hidratación del MgO dará lugar a la formación de agregados de hidróxido relativamente grandes que consisten de cristalitos submicroscópicos con alta área superficial, así mismo la calidad del óxido de magnesio utilizado influye en el proceso. S. Rocha et al.,



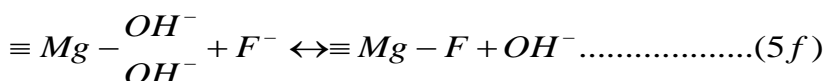
2004, expresa la hidratación del óxido de magnesio de la siguiente manera (reacción 1af y 2af):



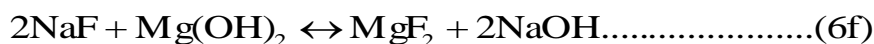
Por otro lado, cuando la sal de Fluoruro de Sodio (NaF) utilizada como fuente principal del ion fluoruro, entra en contacto con el agua, se forma el ácido fluorhídrico, tal como se indica en las siguientes reacciones 3f y 4f:



El mecanismo principal que se está llevando a cabo cuando el ion fluoruro disponible en el medio acuoso y el MgO<sub>2</sub>, entran en contacto, es decir durante el proceso de adsorción, es la co-precipitación de estos iones con el Mg(OH)<sub>2</sub> (K. Sasaki et al., 2011), bajo el mecanismo que se señala en la siguiente ecuación 5f:



Una ecuación más general, partiendo del precursor NaF, es desarrollada por Pranati Eswar et al., 2011 y Sudhakar M. et al., 2004 (reacción 6f), donde el hidróxido de magnesio se combina con iones fluoruro para formar fluoruro de magnesio prácticamente insoluble, como en el caso anterior.



Gulbrandsen et al., 1993 reportó que la presencia de fluoruro propicia la formación de Mg(OH)<sub>2</sub> y que altas concentraciones de flúor podrían dar a lugar la formación de precipitados como Mg(OH)<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> (P.M. Bradford,1976). Según el estudio realizado por Mamatha, 2008, el fluoruro estaría siendo retenido en la red cristalina de la re-cristalización de Mg(OH)<sub>2</sub> reemplazando parcialmente el ion hidroxilo, este proceso estaría conduciendo a la formación de Mg(OH)<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> cuyo valor máximo de X estimado fue de 0.328. Por su parte, Viviane S. Vaiss et al., 2009, dice que la reacción de las moléculas de HF con Mg(OH)<sub>2</sub>, con lleva a la formación de Mg(OH)<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub>, donde el mecanismo de reacción se lleva a cabo en cuatro pasos elementales: a) la adsorción de la molécula de HF, b) la liberación de una molécula de OH<sup>-</sup> desde el Mg(OH)<sub>2</sub> lista para formar una molécula de agua, c) desorción de la molécula de agua recién formada, d) y el reordenamiento del ion F<sup>-</sup> en la posición del hidroxilo. Los cálculos efectuados en este estudio indicaron que la reacción entre las capas del Mg(OH)<sub>2</sub> y el ion F<sup>-</sup> es irreversible. Por su parte, Shihabudheen et al., 2010 menciona que el mecanismo de remoción del F<sup>-</sup> por MgO es por quimisorción obteniendo productos como MgF<sub>2</sub> principalmente.

### 8.7.4. ORDEN DE LA REACCIÓN

Las condiciones experimentales adoptadas para determinar el orden de reacción fueron: dosis de MgO de 5 g/L,  $C_0=52.3$  mg F/L, concentración al equilibrio  $C_e=10.36$  mg/L y el tiempo equilibrio fue de 4 minutos.

Tomado en cuenta, las ecuaciones descritas en el capítulo 5.6.4, se tiene lo siguiente:

- **Reacción de primer orden:**

Está representada por:  $\ln C_t = \ln C_0 - K_t$ ; Donde  $C_t$  (mg/L) es la concentración de la solución en un tiempo  $t$  (horas),  $C_0$  (mg/L) es la concentración inicial de la solución y  $K$  (1/h) es la constante de velocidad de adsorción.

La figura 62 representa el ajuste lineal a este modelo. Se obtuvo un valor de  $K = 0.13$  1/min. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue de 0.79, lo cual refleja un ajuste pobre. La desviación estándar del modelo fue obtenida con el origen ( $SD=0.13$ ).

- **Pseudo reacción de primer orden o ecuación de Lagergren:**

Está representada por:  $\log(q_e - q_t) = \log q_e - K.t/2.303$ , Donde  $q_e$  (mg/g) es la capacidad de adsorción al equilibrio,  $q_t$  (mg/g) es la capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  (minutos) y  $K$  (1/min) es la constante de velocidad de adsorción. La figura 63 representa el ajuste lineal de los datos experimentales a este modelo.

El valor de  $K$  obtenido del ajuste lineal fue de 0.36 1/min y el coeficiente de regresión lineal  $R^2$  fue de 0.78. El ajuste lineal es bastante bajo y se asemeja mucho al ajuste obtenido con el modelo anterior. La desviación estándar fue de 0.18.

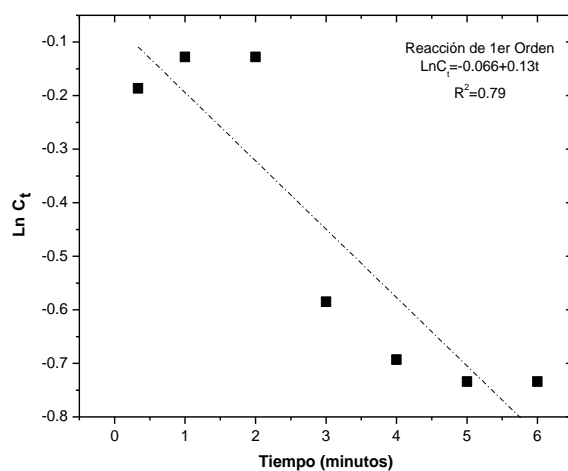


Figura 62. Modelo lineal de reacción de primer orden

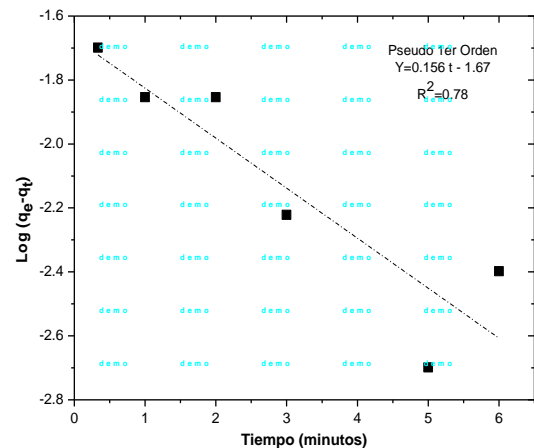


Figura 63. Modelo lineal de reacción de Pseudo primer orden

▪ **Reacción de segundo orden**

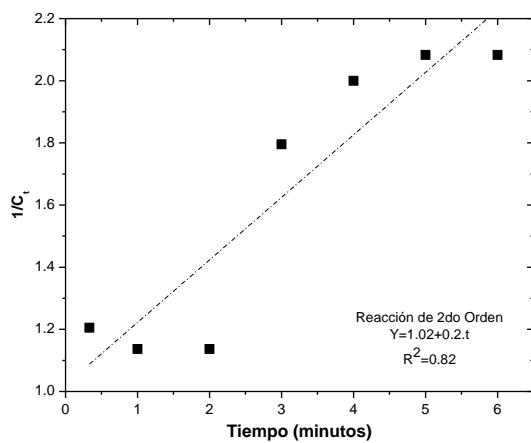
La ecuación de este modelo está representado por:  $\frac{1}{C_t} = K.t + \frac{1}{C_0}$ ; Donde  $C_t$  (mg/L) es la concentración de As en la solución en un tiempo  $t$  (minutos),  $C_0$  (mg/L) es la concentración inicial de As y  $K$  (L/mg.min) es la constante de velocidad de adsorción.

La Fig. 64 representa el ajuste lineal de los datos experimentales a este modelo. El valor de  $K$  fue 0.2 L/mg.min. El coeficiente de regresión lineal  $R^2$  fue de 0.82, valor cercano a lo obtenido con los modelos anteriores. La desviación estándar del ajuste fue de 0.19.

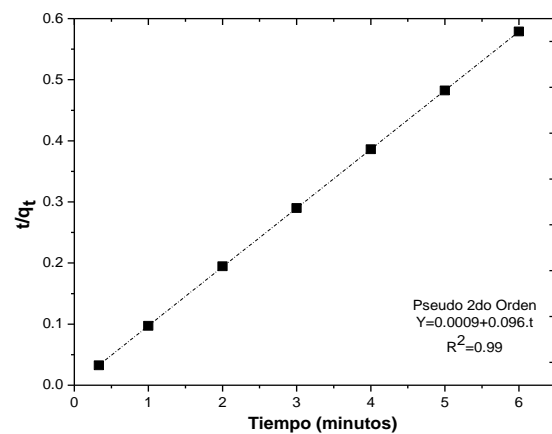
▪ **Pseudo reacción de segundo orden**

Este modelo se puede representar como:  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K.q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$ , Donde  $q_e$  (mg/g) es la cantidad de arsénico adsorbida al equilibrio,  $q_t$  (mg/g) es la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  (minutos) y  $K$  (g/mg.min) es la constante de velocidad de adsorción.

La Fig. 65 representa el ajuste lineal a este modelo. El valor de  $K$  fue 10.24 g/mg.h. El coeficiente de correlación lineal fue  $R^2=0.99$  y la desviación estándar fue 0.0005.



**Figura 64.** Modelo lineal de reacción de segundo orden



**Figura 65.** Modelo lineal de reacción de Pseudo segundo orden

En la tabla 25 se presentan los coeficientes de correlación lineal y las constantes de los cuatro modelos aplicados. De dicho cuadro comparativo se observa que los datos experimentales se ajustan muy bien al modelo cinético de Pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación lineal muy cercano a 1. A partir de este modelo es posible conocer la tasa inicial de adsorción ( $K.q_e^2$ ) que fue igual a 1111.11 (mg/g)/min. La velocidad de adsorción ( $r_A$ ) esta expresado por la ecuación:  $-r_A = -10.24.q_t^2$ . Similares resultados fueron reportados por Jiangxiong et al., 2011, Shihabudheen et al., 2010, Xiaotian Xu, et al., 2011, quienes emplearon diferentes compuestos con magnesio para remover fluoruros del agua.

**Tabla 25. Constantes de los modelos cinéticos**

Modelo Cinético	Ecuación	Constante	Valor
Primer orden	$\ln C_t = \ln C_o - K.t$	K (1/min)	0.13
		R <sup>2</sup>	0.79
Pseudo Primer orden	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K.t/2.303$	K (1/min)	0.36
		R <sup>2</sup>	0.78
Segundo orden	$1/C_t = K.t + 1/C_o$	K (L/mg.min)	0.20
		R <sup>2</sup>	0.82
Pseudo segundo orden	$t/q_t = 1/(K.q_e^2) + t/q_e$	K (g/mg.min)	10.24
		R <sup>2</sup>	0.99

### 8.7.5. ISOTERMAS DE ADSORCION

Las isotermas de adsorción son requisitos básicos para el diseño de sistemas de adsorción. Estos datos proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente o la cantidad requerida para la eliminación de una unidad de masa de contaminante bajo las condiciones trabajadas.

Los datos experimentales fueron ajustados a dos modelos de isotermas: Langmuir y Freundlich. Ambos modelos son útiles para el estudio de la adsorción en monocapa y multicapa respectivamente. En la tabla 26 se muestra el balance de masa de las concentraciones en el estado de equilibrio, el cual se dio a lugar a los 120 segundos de haber iniciado la agitación del sistema ( $C_o$ : concentración inicial de la solución de flúor,  $C_e$ : concentración en el equilibrio,  $q_e$ : capacidad de adsorción en el equilibrio).

**Tabla 26. Balance de Masa del sistema MgO-F<sup>-</sup>**

M (gr)	V (L)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/gr)
0.005	0.05	12.34	4.280	80.600
0.01	0.05	12.34	3.740	43.000
0.015	0.05	12.34	2.300	33.467
0.025	0.05	12.34	1.100	22.480
0.05	0.05	12.34	0.690	11.650
0.075	0.05	12.34	0.400	7.960

Teniendo en cuenta los principios de los modelos descritos en el capítulo 5.6.5, se procedió a realizar el análisis de isotermas para la remoción de F<sup>-</sup> empleando MgO.

▪ **Isoterma de Langmuir:**

La ecuación de la isoterma de Langmuir está dada por:  $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_o \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right)$ , Donde

$Q_o$  es la constante de la isoterma de Langmuir y representa la capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g), es decir representa a la cantidad de adsorbato que cubriría una monocapa completa,  $K$  es otra constante que está relacionada con la energía o entalpía de adsorción ( $k \propto e^{-\Delta H/RT}$ ),  $q_e$  es la relación de equilibrio

---

que existe entre la masa de adsorbato y la de adsorbente y  $C_e$  es la concentración de la solución al equilibrio.

En la figura 66 se muestra la forma lineal de la isoterma de Langmuir, cuyo  $R^2$  fue de 0.98. El valor de  $K$  fue de 0.13 L/mg y el valor de  $Q_0$  fue de 158 mg/g, cantidad que representa la capacidad máxima de adsorción ( $Q_0$ ) del material en una monocapa.

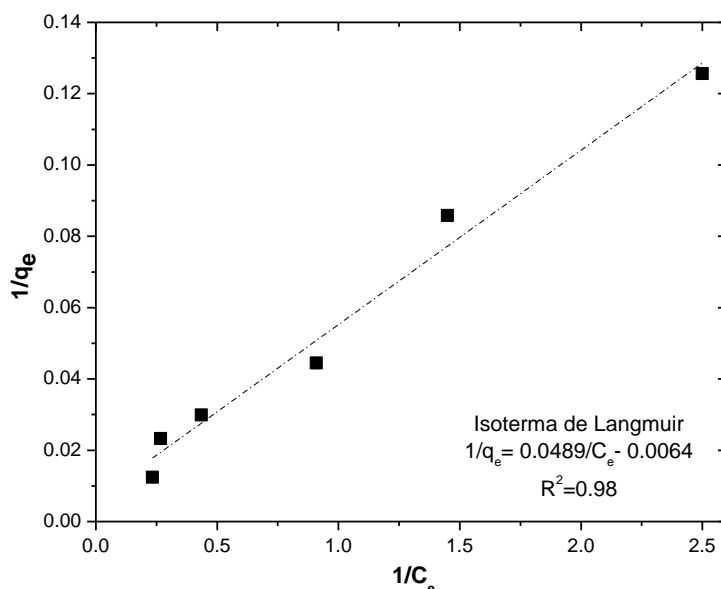
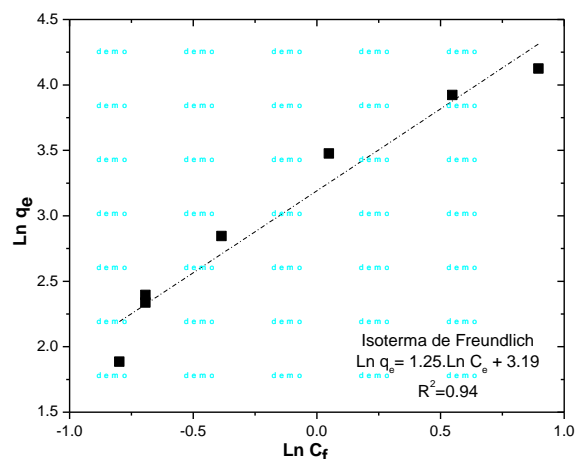


Figura 66. Isoterma de Langmuir (Dosis: 0.1 a 1.5 g/L, pH:  $8 \pm 0.2$ , T:  $23 \pm 3$  °C)

▪ **Isoterma Freundlich**

La ecuación de la isoterma está dada por:  $\ln(q_e) = 1/n \cdot \ln(C_e) + \ln(K_f)$ , Donde,  $k_f$  es constante de la isoterma de Freundlich y denota la capacidad de adsorción del adsorbente,  $n$  es otra constante y representa la energía de adsorción. El valor de  $n$  está relacionado con la distribución de los iones unidos a los sitios activos en la superficie del nanoadsorbente. Valores de  $n$  mayores que la unidad indican que los iones de las especies presentes son favorablemente adsorbidos bajo las condiciones experimentales testadas (Gabriela Huamán Pino, 2009).  $C_e$  es la concentración de la solución al equilibrio. Los valores de  $k_f$  y  $n$  son obtenidos por regresión lineal.

La figura 67 muestra el ajuste lineal de los datos experimentales a este modelo. El  $R^2$  obtenido fue de 0.94. El valor de  $k_f$  fue de  $17.6 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$  y el valor de  $n$  fue de 1.15. El valor de  $n$  mayor a la unidad confirma que los iones de  $F^-$  son adsorbidos de manera favorable.



**Figura 67. Isotherma de Freundlich (Dosis: 0.1 a 1.5 g/L, pH: 8±0.2, T: 23±3 °C)**

En la Tabla 27 se muestran los parámetros determinados de acuerdo a los modelos linealizados de las isothermas aplicadas. Se observa que los datos experimentales tienen muy buena tendencia lineal cuando se representa con el modelo de Langmuir, mientras que la aproximación lineal con Freundlich, es menor. De los modelos aplicados, el mejor ajuste lineal ( $R^2$ ) se obtuvo para la isoterma de Langmuir con  $R^2=0.98$ , mientras que el ajuste lineal para Freundlich fue de 0.94. Cabe resaltar que los datos experimentales no se ajustaron al modelo de BET, debido a que se trata de un proceso de adsorción en monocapa y tampoco se empleo de modelo de Dubinin R. debido a que se trata de un material que carece de poros.

**Tabla 27. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich**

Isoterma	Constante	Unidad	Valor
Langmuir	K	L/mg	0.13
	Q <sub>0</sub>	mg/g	158
	R <sup>2</sup>	-	0.98
Freundlich	K <sub>f</sub>	(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	17.6
	n	adimensional	1.15
	R <sup>2</sup>	-	0.94

Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, modelo que indica que el proceso de adsorción se está llevando a cabo a nivel de una monocapa, donde la constante Q<sub>0</sub> estaría representando la adsorción máxima correspondiente a una monocapa saturada de moléculas de soluto (F<sup>-</sup>) sobre la superficie del adsorbente. Así mismo, indica la posible homogeneidad de la energía de adsorción a los largo de toda la superficie del adsorbente y que no existe interacción entre moléculas vecinas (Weber W. *et al.*, 2003). Para este estudio en particular, la capacidad máxima de adsorción de una monocapa fue de 158 mg/g (Q<sub>0</sub>). Langmuir indica también que el proceso de sorción predominante es la quimisorción en monocapa. Por otro lado, la constante n>1 del modelo de Freundlich nos confirma que los iones de F<sup>-</sup> son adsorbidos de manera favorable por el MgO.

Autores como Jiangxiong *et al.*, 2011, Xiaotian Xu *et al.*, 2011, Sanjay P. *et al.*, 2009, C. Sairam Sundaram *et al.*, 2009, entre otros, han encontrado que los

respectivos resultados experimentales obtenidos han sido mejor representados por el modelo de Langmuir, alcanzando hasta 60 mg/g de adsorción en monocapa (Xiaotian Xu et al., 2011), siendo inferior a lo obtenido en el presente trabajo (158 mg/g) (Tabla 28).

**Tabla 28. Capacidad de adsorción de compuesto con MgO reportado por diferentes autores**

Autor	Adsorbente	Isoterma	R <sup>2</sup>	Capacidad de adsorción (mg/g)
Jiangxiong et al., 2011	Magnesia calcinada	Langmuir	0.998	17.54
Xiaotian Xu et al., 2011	Magnesia cargada de cenizas volátiles	Langmuir	0.98	60.0
Sanjay P. et al., 2009	Arcilla impregnada con magnesio	Langmuir	0.99	4.24
Sairam Sundaram et al., 2009	Magnesia/quitosano	Langmuir	0.996	11.2
Presente trabajo	MgO	Langmuir	0.98	158.0

### 8.7.6. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCION

Los parámetros termodinámicos asociados con el proceso de adsorción, como el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) fue calculado empleando la ecuación que se detallan en la Tabla 29. Así mismo, en dicha tabla se incorpora parámetros termodinámicos reportados por otros autores. Teniendo en cuenta la descripción realizada en la sección 8.6.6, se desarrolla lo siguiente:

- **Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ):**

Está representada por la ecuación,  $\Delta G^\circ = R.T.Ln(\frac{1}{K})$ ; Donde K es la constante de Langmuir (L/g), R es la constante universal de los gases (8.3145 J/mol) y T es la temperatura (298.5 °K).

El valor negativo de  $\Delta G^\circ$  confirma la viabilidad y el carácter espontáneo de la absorción de fluoruro. El valor numérico (12.05 kJ/mol) se considera como la energía que está disponible para realizar trabajo útil, es decir la energía que hace posible el desplazamiento de 1 mol de adsorbato hasta la superficie de las nanopartículas. Los valores de  $\Delta G^\circ$  reportados varían en función a las condiciones experimentales intrínsecas a cada experimento, razón por la cual varían enormemente, es así que Jianxiong et al., 2011 reportó  $\Delta G^\circ$  de -22.44 kJ/mol (T=303K), -24.39 kJ/mol (T=313K) durante la adsorción de F<sup>-</sup> empleando magnesia calcinada con pululano (polisacárido), por su parte Xiaotian et al., 2011, reportó +1.032 kJ/mol a 298 K; finalmente, C. Sairam Sundaram et al. 2009, reportó -1456.15 kJ/mol en su intento por de-fluorizar el agua utilizando compuestos de magnesia/quitosano.

**Tabla 29. Parámetros termodinámicos**

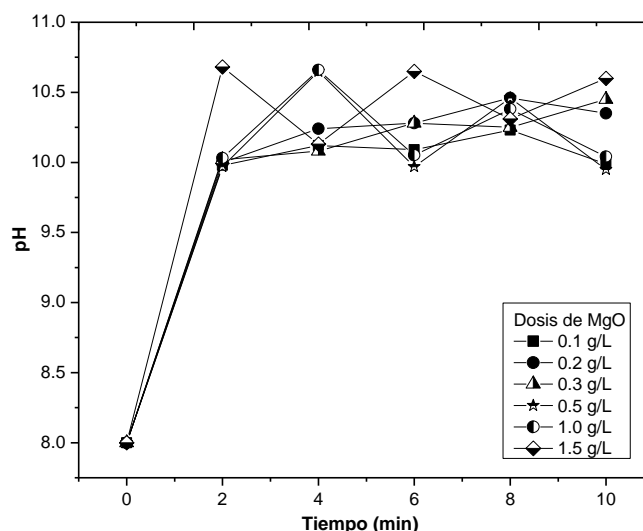
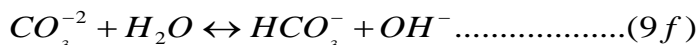
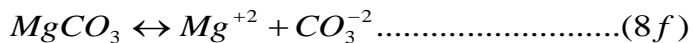
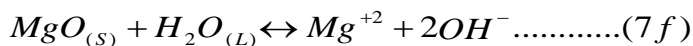
Parámetro termodinámico	Fórmula	Valor	Unidad	
Energía libre de Gibbs	$\Delta G^\circ$	$\Delta G^\circ = -R.T.Ln(\frac{1}{K})$	-12.05	kJ/mol
Entalpia	$\Delta H^\circ$	$ln K_o = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	0.58*, 14.28**	kJ/mol
Entropía	$\Delta S^\circ$		0.093*, 42.32**	kJ/mol.K

Tomado de las siguientes referencias:  
 (\*) Jianxion et al., 2011. (\*\*) C. Sairam Sundaram et al. 2009

Varios trabajos han llevado a cabo experimentos de adsorción a diferentes temperaturas (Jianxion et al., 2011, C. Sairam Sundaram et al. 2009, Xiaotian et al., 2011). Estos estudios han confirmado que el proceso de adsorción de F<sup>-</sup> por compuestos que contienen MgO, es de naturaleza endotérmica (valores positivos de entalpia). Mientras que, el valor positivo de la entropía estaría indicando que el proceso de sorción es irreversible y estable.

**8.7.7. MONITOREO DEL AGUA TRATADA**

Durante el proceso experimental, se observó el incremento inmediato del pH, después de que el MgO entró en contacto con la solución de flúor. Al respecto, estudios previos indican que existe la liberación de iones Mg<sup>2+</sup> desde el adsorbente hacia el medio acuoso (K. Sasaki et al., 2011) debido principalmente a la disolución de MgO, provocando una fuerte alcalinización del medio, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones:

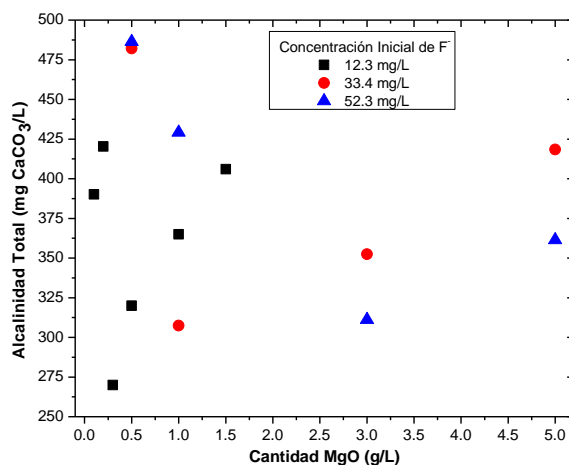


**Figura 68.** pHs durante el proceso de adsorción de F<sup>-</sup> sobre MgO a diferentes dosis (Co: 12.3 mg/L, pH: 8.0±0.2, T °C: 25±2, tiempo: 10 min, velocidad de agitación: 125 rpm)



En la figura 68 se puede apreciar un incremento del pH antes y después del tratamiento, el pH inicial fue de  $8.0 \pm 0.2$  y culmina en 10.6 como máximo valor registrado. La cantidad de MgO empleado no influye en la magnitud del incremento del pH así como tampoco el tiempo. Para dosis empleadas de 0.1 a 1.5 g/L, los pHs del efluente variaron entre 9.9 y 10.6.

En la figura 69 se muestra la variación de las concentraciones de las alcalinidades, correspondiente a los tratamientos considerados en la Fig. 66 y de otros tratamientos adicionales. Se observa que no existe relación entre la cantidad de adsorbente utilizado y la alcalinidad final del agua tratada. Las alcalinidades variaron entre 270 y 486 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ . Las concentraciones de fluoruros en el efluente, cuyas alcalinidades de graficaron en la Fig. 67 fueron de 1.1 mg/L para  $C_0$ : 12.3 mg/L, 2.4 mg/L para  $C_0$ : 33.4 mg/L y 4.15 para  $C_0$ : 52.3 mg/L, considerando 0.5 g/L de MgO y 2 minutos. Cabe resaltar que la alcalinidad del agua de pozo que sirvió de matriz para preparar las soluciones de  $\text{F}^-$ , variaron entre 113 a 177 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

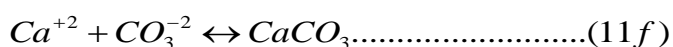
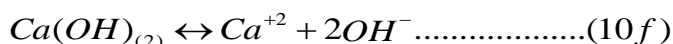


**Figura 69.** Alcalinidades durante el proceso de adsorción de  $\text{F}^-$  por MgO ( $C_0$ : 12.3, 33.4, 52.3 mg/L, pH:  $8.0 \pm 0.2$ , T °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2 min, velocidad de agitación: 125 rpm)

Dada las condiciones alcalinas del agua tratada, en la bibliografía (Mamatha P. et al., 2011, Mamatha P. et al., 2008, Mamatha P. et al., 2005, Rao S.M., et al., 2010) se encuentran reportados diversos compuestos que son añadidos al agua con la finalidad de acidificar el efluente hasta niveles de pH neutros (6.5 a 8.5). El empleo de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y dióxido de carbono son algunos de los métodos más usados para bajar el pH del agua. Pero también existen otros compuestos como el bisulfato de sodio ( $\text{NaHSO}_4$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), e hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

De entre todos los compuestos mencionados, el empleo de cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) es una alternativa viable, por su fácil manejo, su bajo costo y su gran efectividad para minimizar la presencia de bicarbonatos en el agua, además pese a su gran contenido de calcio, su solubilidad de baja (0.16 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) (David R. Lide, 2005). La desventaja de usar la cal es que la presencia de los iones  $\text{OH}^-$  podrían

inducir al incremento del pH (reacción 10f), lo cual se puede corregir empleando gotas de HCl.



Cuando los iones de calcio se encuentran en suficiente cantidad en el agua, estos reaccionan con los iones libres de carbonato dando paso a la formación de carbonato de calcio insoluble (CaCO<sub>3</sub>), tal como se muestra en la reacción 11f.

▪ **Adición de Ca(OH)<sub>2</sub> y sus efectos en la remoción de F por MgO**

Para explorar la influencia de la forma de incorporar el Ca(OH)<sub>2</sub> en el proceso de remoción de fluoruros, se estableció tres modos:

- a) Se añadió luego del proceso de remoción de fluoruros por MgO<sub>2</sub>
- b) Se añadió después del proceso de agitación del sistema MgO-F<sup>-</sup>
- c) Se añadió de forma conjunta con el MgO

La Tabla 29 muestra los resultados obtenidos. Se observa que el tratamiento c) dio mejores resultados que los tratamientos a) y b), las alcalinidades obtenidas fueron muy cercanas a lo que establecen las normas de calidad de agua (120 mg CaCO<sub>3</sub>/L, según OMS), la concentración de fluoruros en el efluente fueron inferiores a 1.5 mg/L (NOM-125) y los pH fueron ligeramente inferiores a 10.

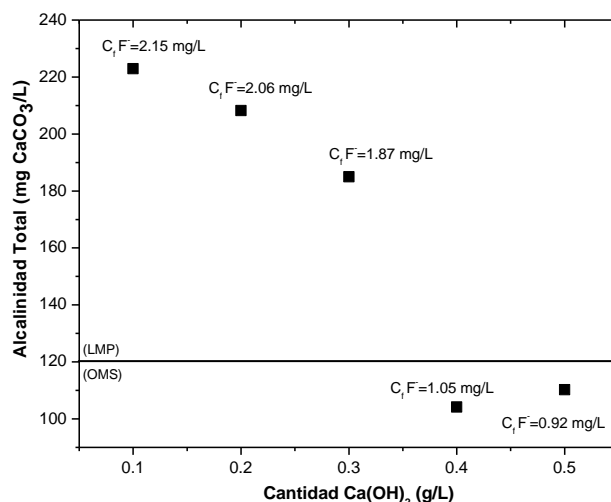
Estos resultados corroboran que la adición de Ca(OH)<sub>2</sub> en sistema MgO-F<sup>-</sup> no interfiere con las eficiencias de remoción de fluoruros inicialmente reportadas en el capítulo 5.7.

**Tabla 30. Incorporación de Ca(OH)<sub>2</sub> en el proceso de remoción de F**

Tratamientos (cantidades en mg/L)	(a)		(b)		(c)	
	0.40* Ca(OH) <sub>2</sub> + 0.5MgO	0.40 Ca(OH) <sub>2</sub> + 1.0MgO	0.40 Ca(OH) <sub>2</sub> +0.5 MgO	0.40 Ca(OH) <sub>2</sub> + 1.0MgO	0.40 Ca(OH) <sub>2</sub> + 0.5MgO	0.40 Ca(OH) <sub>2</sub> + 1.0MgO
Alcalinidad total (meq/L)	4.78	4.39	4.78	3.14	2.72	2.60
Alcalinidad total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	238.88	219.52	239.12	156.80	<b>135.98</b>	<b>129.85</b>
[F] en el efluente (mg/L)	1.48	0.88	0.6	0.48	<b>0.55</b>	<b>0.48</b>
PH del agua tratada	10.24	10.1	10.4	10.5	9.6	9.6

\*0.40 mg/L de Ca(OH)<sub>2</sub> fue tomado como valor referencial de Mamatha P., et al., 2011.

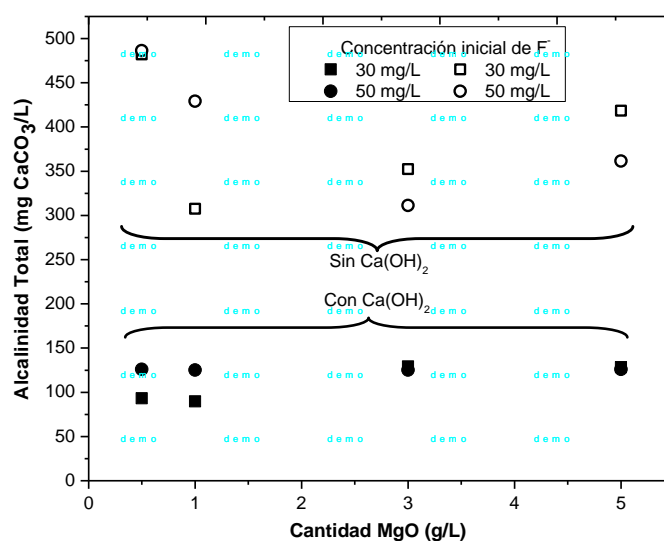
En función a los resultados obtenidos en la Tabla 30, se realizó un nuevo experimento para determinar la dosis óptima de Ca(OH)<sub>2</sub>. En la figura 70 se puede apreciar que con 0.4 g/L de Ca(OH)<sub>2</sub> se obtiene agua con bajos contenidos de bicarbonatos y bajos contenidos de fluoruros; sin embargo, los pHs siguen siendo altos (hasta 10.32).



**Figura 70.** Alcalinidad y concentración de fluoruros en el efluente ( $C_o F$ : 12.3 mg/L, MgO: 0.5 g/L,  $pH_o$ :  $8.0 \pm 0.2$ ,  $T$  °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2 min, velocidad de agitación: 125 rpm)

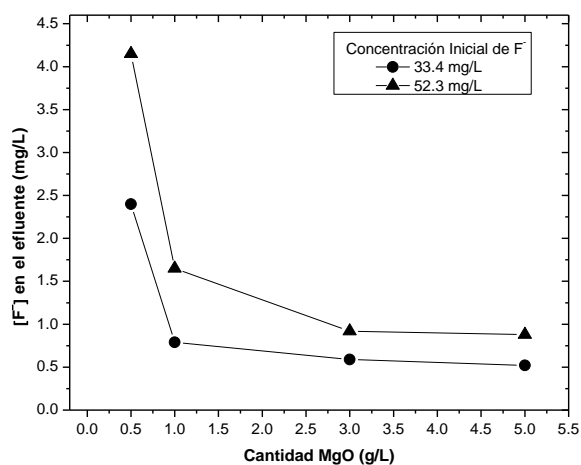
▪ **Remoción de F por MgO con bajos contenidos de carbonatos y bicarbonatos**

Los ensayos preliminares han demostrado que el hidróxido de calcio ayuda a remover exitosamente gran cantidad de carbonatos y bicarbonatos del agua. Tomando la dosis optima Ca(OH)<sub>2</sub> (0.4 g/L) y de MgO (0.5 g/L) se realizó un último ensayo para corroborar la eficiencia del procedimiento en la remoción de fluoruros del agua. En la Fig. 71 se observa la disminución radical de la alcalinidad en medios acuosos donde las concentraciones iniciales de F<sup>-</sup> fueron de 30 y 50 mg/L. La calidad de agua que se está logrando alcanzar es muy similar al agua de pozo con la que se prepararon las soluciones. Los valores van alrededor de 120 mg de CaCO<sub>3</sub>/L, valor que marca la OMS como recomendable para agua potable. El parámetro que no se ha logrado disminuir ha sido el pH del agua tratada, los pHs variaron entre 8.40 y 9.95.



**Figura 71.** Concentración de fluoruros en el efluente ( $C_o$ : 12.3, 33.4, 52.3 mg/L, pH:  $8.0 \pm 0.2$ ,  $T$  °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2 min, velocidad de agitación: 125 rpm)

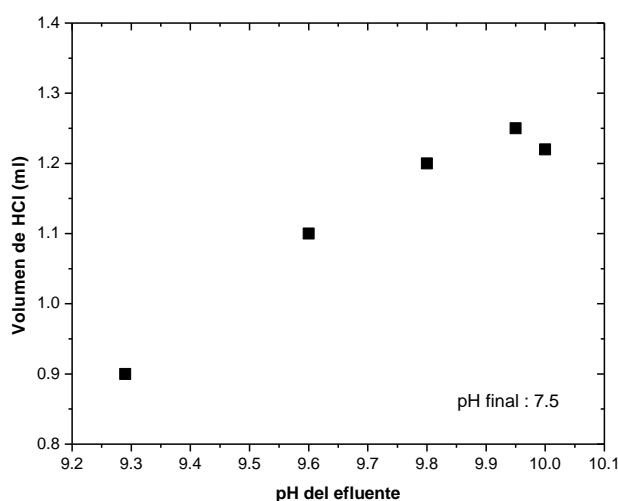
Así mismo en la Fig. 72 se observa las concentraciones finales de fluoruros en el efluente, valores que no han sido afectados por la presencia del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figura 72.** Concentración de fluoruros en el efluente ( $C_0$ : 33.4, 52.3 mg/L, pH:  $8.0 \pm 0.2$ , T °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2 min, velocidad de agitación: 125 rpm)

▪ **Ajuste del pH mediante la adición de gotas de HCl**

Los pHs del efluente disminuyeron muy poco luego del proceso de reducción de la alcalinidad, motivo por el cual existe la necesidad de ajustar el pH hasta alcanzar el rango establecido por las normas de calidad del agua (6.5-8.5). El ajuste de pH se hará mediante la adición de gotas de HCl 0.02N. En la Fig. 73 se muestra el volumen requerido de HCl valorado en 0.0187 N, para ajustar el pH del efluente tratado hasta lograr un pH final de 7.5. En promedio se tuvo que añadir 1.2 ml de HCl a 50 ml de muestra para obtener un pH de 7.5.



**Figura 73.** Volumen de HCl requerido para disminuir el pH del efluente hasta 7.5 (T °C:  $25 \pm 2$ , tiempo: 2 min, velocidad de agitación: 125 rpm)

---

▪ **Análisis de rayos X de sólido después de la adsorción:**

El análisis de difracción de rayos X luego del proceso de adsorción (Fig. 74), muestra que el adsorbente esta principalmente compuesto por hidróxido de magnesio seguido de carbonato de calcio. Se pudo detectar la presencia del  $MgF_2$ .

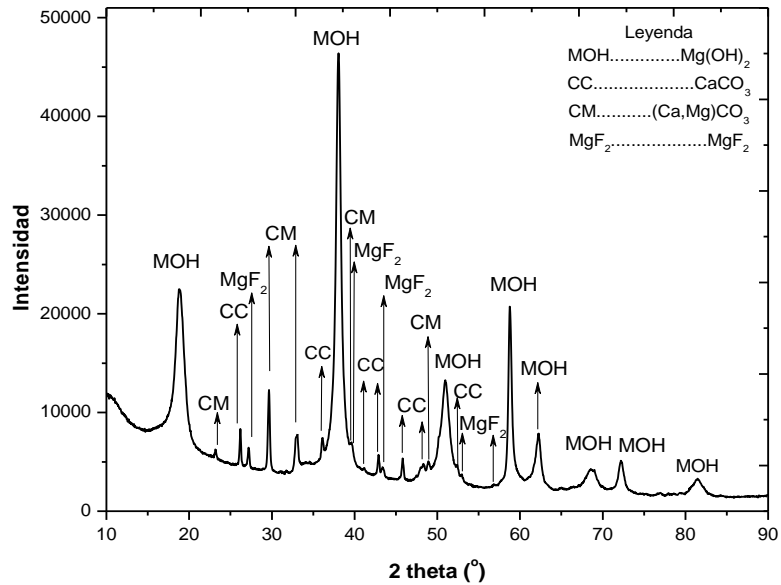


Figura 74. Difracción de rayos X del adsorbente después de remover F<sup>-</sup>

---

## 9. CONCLUSIONES

- a. Se determinó la viabilidad técnica de la aplicación de nanomateriales en procesos de tratamiento de agua, evidenciando el alto potencial de aplicación del  $\gamma$ -FeO(OH) y MgO en la remoción de arsenito y fluoruros del agua, respectivamente. Así mismo, se determinó la efectividad de los métodos de separación de nanopartículas propuestos.
- b. Se seleccionó y se obtuvo cuatro diferentes materiales (TiO<sub>2</sub>, MgO, FeOx natural y  $\gamma$ -FeO(OH)) para la remoción de arsenito y fluoruros del agua. Para la obtención de nanopartículas (FeOx natural y  $\gamma$ -FeO(OH)) no se requirió de productos químicos, no se generó contaminantes secundarios y su separación del agua se pudo lograr fácilmente mediante la aplicación de un campo magnético externo. El TiO<sub>2</sub> y el MgO adquirido comercialmente fueron de alta pureza.
- c. Se identificó las características fisicoquímicas de los materiales seleccionados mediante la aplicación de diferentes métodos, encontrando que: El área superficial del  $\gamma$ -FeO(OH) microporoso y del MgO sin poros fueron 88.3 y 13.8 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Los tamaños de de partícula del  $\gamma$ -FeO(OH) fue aproximadamente de 5 x 150 nm, mientras que del MgO fueron de 100 x 150 nm.
- d. Viabilidad técnica de la remoción de arsenito y fluoruros
  - De la experimentación preliminar se determinó que el  $\gamma$ -FeO(OH) resultó ser un buen adsorbente para remover arsenito, mientras que el MgO lo fue para remover fluoruros del agua.
  - La capacidad máxima de adsorción del  $\gamma$ -FeO(OH) fue 2.2 mg As<sup>+3</sup>/g, mientras que del MgO fue de 158 mg F<sup>-</sup>/g.
  - Se logró obtener agua prácticamente libre de As (III) (As<10 µg/L), a través de la adsorción seguido por filtración magnética a 0.24 Teslas.
  - Mediante la cuantificación de hierro y cromo total en el agua tratada se pudo verificar la alta calidad de la filtración magnética, cuyos valores fueron inferiores a 0.028 mg/L y 0.007 mg/L respectivamente.
  - El agua tratada con MgO presentó elevados valores de pH y altas concentraciones de carbonatos y bicarbonatos (250 y 500 mg CaCO<sub>3</sub>/L), lo cual pudo ser corregido empleando Ca(OH)<sub>2</sub> (0.4 g/L de Ca(OH)<sub>2</sub>) y HCl 0.02N en una proporción de 1.2 ml/L para obtener un pH de 7.5.
  - El MgO luego del proceso de adsorción estuvo principalmente compuesto por Mg(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>. Se pudo detectar la presencia del MgF<sub>2</sub>.

---

e. Identificación de los mecanismos de interacción

- La adsorción de  $\text{As}^{+3}$  con  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  fue un proceso exotérmico del tipo fisisorción en multicapa. Mientras que la adsorción de  $\text{F}^-$  con  $\text{MgO}$  fue endotérmico del tipo quimisorción en monocapa.
- La cinética del proceso de adsorción de los sistemas  $\gamma\text{-FeO(OH)-As}^{+3}$  y  $\text{MgO-F}^-$ , se representaron mejor con el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

---

## 10.RECOMENDACIONES

- a. Caracterizar los sorbentes agotados y desarrollar alternativas viables de tratamiento para la recuperación y/o manejo y disposición del residuo generado.
- b. Determinar la vida útil de la matriz de la columna de filtración magnética, así como proponer métodos de limpieza para concentrar el adsorbente agotado.
- c. Realizar trabajos a nivel piloto empleando ambos adsorbentes, en sistemas en paralelo.
- d. Reemplazar el electroimán por un sistema de imanes permanentes, con la finalidad de aplicar el sistema propuesto en áreas que carecen de energía eléctrica.



---

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Bocanegra Olga C., Bocanegra Martínez Emilia, Álvarez Amilcar. 2002. "Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud". Groundwater and Human Development. ISBN 987-544-063-9. Mendoza, Argentina.
- Peter Ravenscroft, H. Brammer, K. S. Richards. 2009. Arsenic pollution: a global synthesis. Synthesis, Conclusions and Recommendations. Wiley Blackwell. Oxford, UK. Pp. 500.
- Marta I. Litter, María Teresa Alarcón-Herrera, María J. Arenas, María A. Armienta, Marta Avilés, Roberto E. Cáceres, Henrique Nery Cipriani, Lorena Cornejo, Luiz E. Dias, Alicia Fernández Cirelli, Elsa M. Farfán, Sofía Garrido, Liliana Lorenzo, María. E. Morgada, Mario A. Olmos-Márquez, Alejo Pérez-Carrera. 2012. Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment* 429: 107–122.
- Jochen Bundschuh, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, A. B. Mukherjee, M. A. Armienta. 2006. Occurrence health effects and remediation of arsenic in groundwaters of America Latina. *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America: Proceedings of the International Congress on Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, Mexico City, 20-24 June 2006.
- Amit Bansawal, Dilip Thakre, Nitin Labhshetwar, Siddharth Meshram, Sadhana Rayalu. 2009. Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 74: 216–224.
- Edmunds Mike and Smedley Pauline. 2005. Fluoride in natural waters. *Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health*. Elsevier Academic Press. USA. Pp. 301-304.
- Morgada Maria E., Levy Ivana K., Salomone Vanesa, Silvia S. Farias, Litter Marta I., Lopez Gerardo. 2009. Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today* 143: 261-268.
- Marta I. Litter, Maria E. Morgada, Jochen Bundschuh. 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution* 158: 1105–1118.
- Mustafa Tuzen, Ahmet Sarı, Durali Mendil, Ozgur Dogan Uluozlu, Mustafa Soylak, Mehmet Dogan. 2009. Characterization of biosorption process of As(III) on green algae *Ulothrix cylindricum*. *Journal of Hazardous Materials* 165: 566–572.
- Organización Mundial de la Salud (OMS), 1984. International Program on Chemical Safety, *Environmental Health Criteria 36: Fluorine and Fluorides*. WHO, Geneva.
- Ali Tor, Nadide Danaoglu, Gulsin Arslan, Yunus Cengeloglu. 2009. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 164: 271–278.
- Grijalva H. Maria I., Barba Leyva María E., Laborín A. Arturo; 2001. "Ingestión y excreción de fluoruros en niños de Hermosillo, Sonora, México". *Salud Pública de México* / vol.43, no.2, marzo-abril de 2001.
- Harrison Paul T.C. 2005. Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry* 126: 1448-1456.
- M. Adrián Ortega-Guerrero. 2009. Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 26, núm. 1, Pp. 143-161.
- Aliota, P; Celis, M; Juarez, D; Merli, G; Ricciuti, N; Salinas, N; Siles, A; Stoklas, C; Suquele, C. 2008. Potabilización de aguas subterráneas: Remoción de flúor. *Seminario Agua*. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – U.T.N. Argentina.

- 
- Jochen Bundschuh, Marta I. Litter, Faruque Parvez, Gabriela Román-Ross, Hugo B. Nicolli, Jiin-Shuh Jean, Chen-Wuing Liu, Dina López, María A. Armienta, Luiz R.G. Guilherme, Alina Gomez Cuevas, Lorena Cornejo, Luis Cumbal, Regla Toujaguez. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment* 429: 2–35.
  - Blanco M del C., Amiotti N, Aguilar Ruiz J. 2003. Reconstrucción paleoambiental de la evolución geo-pedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencias del Suelo* 2(2):59–70.
  - Castro de Esparza ML. 2010. Mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales de Puno, Perú. In: Litter MI, Sancha AM, Ingallinella AM, editors. *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo: Buenos Aires, Argentina; 2010. p. 243 – 56.
  - Manganeli A, Gosso C, Gérèquiz R, Fernández Turiel JL, García Vallés M, Gimeno D. 2007. Estudio preliminar del contenido de arsénico de las aguas subterráneas del suroeste de Uruguay. *Geogaceta* 41: 3–6.
  - Yáñez J, Fierro V, Mansilla H, Figueroa L, Cornejo L, Barnes RM. 2005. Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism. *J Environ Monit* 7:1335–41.
  - Fernández Turiel J. L., Galindo Griselda, Parada M. A., D. Gimeno, M. García Valles, J. Saavedra. 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: Origen, Movilidad y Tratamiento. IV Congreso Hidrogeológico Argentino y II Seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales en hidrológica., Río Cuarto, Argentina.
  - Clido Jorge, Nieto Jessica, Ponce Silvia, Rodríguez Juan, Solís José y Estrada Walter. 2004. “Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú”. Proyecto OEA/AE 141/2001. 3er. Seminario Internacional sobre Evaluación y Manejo de las Fuentes de Agua de Bebida Contaminada con Arsénico en Santiago, Chile.
  - T. Tuutijärvia, J.Lu, M. Sillanpää, G. Chen. 2009. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 166: 1415-1420.
  - R. M. Osicka, N. Agulló, C. Herrera Ahuad, M. C. Giménez. 2002. Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del Domo Central de la provincia del Chaco, *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas*. Universidad Nacional del Nordeste. <http://www.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/cyt/2002/08-Exactas/E-049.pdf>.
  - Núñez Mendieta HA. 2011. Fluorosis dental en niños de localidades del Paraguay con elevado tenor de flúor en las aguas de consumo humano. *Mem. Inst. Investig. Cienc. Salud*, Vol. 7(1) Junio 2011: 35-42.
  - Guerrero S, Cisternas P, González S. 1993. Contenido de Flúor de las aguas naturales de Chile y recomendaciones para la suplementación. *Rev. Chil. Pediatr.* 64 (4): 278-83.
  - M. A. Armienta, N. Segovia. 2008. Arsenic and Fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem Health* 30:345–353.
  - Rodolfo Trejo Vásquez. 2007. Posibles efectos en la salud humana por la ingestión excesiva de fluoruros. *Divulgación Técnico Científica*. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Dpto de Ing. Química y Bioquímica. Aguascalientes, México.
  - Francisco José Muñiz Pereyra. 2006. Calidad del agua para consumo humano a nivel nacional. CONAGUA y Secretaría de Salud, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México.
  - Jorge L. de Victorica Almeida, Matilde Galván García Fulvio Mendoza Rosas. 2002. Estudio de tres procesos para la reducción del contenido de fluoruros en aguas de abastecimiento público y su efecto sobre la remoción de arsénico. XXVIII Congreso
-

- 
- Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.
- M.L. Castro de Esparza. 2006. Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. International Congress of Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. (CEPIS-SB/SDE/OPS).
  - Ozsvath David L., 2009. Fluoride and environmental health: A review. Environmental Biochemistry Technology 8: 59-79. Quarterly Journal of the International Society for Fluoride Research Inc., vol 42, N° 1, Pg. 61-62. January to March 2009.
  - Yulin Tang, Xiaohong Guan, Jianmin Wang, Naiyun Gao, Martin R. McPhail, Charles C. Chusuei. 2009. Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. Journal of Hazardous Materials 171: 774–779.
  - Srimanth Kagne, Sneha Jagtap, Dilip Thakare, Sukumar Devotta, Sadhana S. Rayalu. 2009. Bleaching powder: A versatile adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. Desalination 243: 22–31.
  - Takaaki Wajima, Yuta Umetsu, Shuji Narita, Katsuyasu Sugawara. 2009. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. Desalination 249: 323–330.
  - Rodolfo C. Puche, Alfredo Rigalli. 2007. Fluorosis esquelética. Actualizaciones en Osteología 3(1): 50-52. Universidad Nacional de Rosario, Argentina.
  - Gladys Gómez Santos, Dulce Gómez Santos Macrina Martín Delgado. 2002. Flúor y fluorosis dental. Pautas para el consumo de dentífricos y aguas de bebida en Canarias. 1ª edición: Santa Cruz de Tenerife. Dirección General de Salud Pública.
  - Galindo Griselda, Fernández Turiel José Luis, Parada Miguel Ángel y Jimeno Torrente Domingo. 2005. II Seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea. IV Congreso Hidrogeológico Argentino.
  - Gilman Goodman Alfred, Goodman Sanford Louis. 1991. Las bases farmacológicas de la terapéutica. Editorial Médica Panamericana, octava edición. D.F. México.
  - Suárez Solá M.L., González-Delgado F.J., González Weller D., Rubio Armendáriz C. y Hardisson de la Torre A. 2004. Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. Cuadernos de Medicina Forense N° 35. Universidad de la Laguna. España.
  - Martínez Luís Dante y Gasquez José Antonio. 2005. Determinación del Arsénico en Aguas: Diferentes Técnicas y Metodologías. IV Congreso Hidrogeológico Argentino.
  - María Socorro Espino-Valdés, Yaravi Barrera-Prieto, Eduardo Herrera-Peraza. 2009. Arsenic presence in North section of Meoqui-Delicias aquifer of State of Chihuahua, Mexico. Tecnociencia Chihuahua. Vol. III, No. 1, Enero-Abril 2009.
  - Vance David B. y Jacobs James A. 2005. Groundwater and arsenic: Chemicals behavior and treatment. Groundwater. John Wiley & Sons. Texas, California, USA. Pp. 17 – 22.
  - Cabrera A., Blarasin M., Cabrera S., Matteoda E., Gómez M.L., Villalba G. Hildmann., Bettera A. 2005. Arsénico y Flúor en el Acuífero Freático al Sur de Córdoba: Línea Base Hidroquímica y Problemática Ambiental Vinculada. IV Congreso Hidrogeológico Argentino y II Seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales en hidrología., Río Cuarto, Argentina.
  - World Health Organization (WHO), 2004. Guidelines for Drinking-Water Quality. In: Recommendations, third ed., vol. 1. WHO, Geneva, Switzerland.
  - M. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra, Dion E. Giles, P. Singh. 2009. Review of fluoride removal from drinking water. Journal of Environmental Management 91: 67–77.
  - US Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Standards, EPA 816-F-03-016, 2003.
-

- 
- National Academy of Sciences. 1997. "Arsenic: Medical and biologic effects of environmental pollutants". Division of medical sciences, Assembly of life sciences and Nacional research council. Wasngnton D.C.
  - The Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR
  - Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
  - Boochs, P. W.; Billib, M.; Aparicio, J.; Gutiérrez, C. 2007. Management of the Arsenic Groundwater System Lagunera-Mexico. American Geophysical Union, Spring Meeting. Abstract #H42A-05.
  - Erasmo Flores, Aurora Armienta, Silvia Micete y María R. Valladares. 2009. Tratamiento de Agua para Consumo Humano con Alto Contenido de Arsénico: Estudio de un Caso en Zimapán Hidalgo-México. Información Tecnológica Vol. 20(4): 85-93.
  - F. Pérez-Moreno, F. Prieto-García, A. Rojas-Hernández, Y. Marmolejo-Santillán, E. Salinas-Rodríguez y F. Patiño-Cardona. 2006. Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua potable de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. Revista de Metalurgia, 42 (5): 391-395.
  - J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara. 2006. Fluoride in Drinking-water. World Health Organization (OMS). Published on behalf of the OMS by IWA Publishing. London, UK.
  - Roberto Hurtado-Jiménez, Jorge Gardea-Torresdey. 2005. Estimación de la exposición a fluoruros en Los Altos de Jalisco, México. Salud Pública de México 47: 58-63.
  - Committee on Fluoride in Drinking Water. 2013. Fluoride in drinking water. A scientific review of EPA's standards. Board on Environmental Studies and Toxicology. Division on Earth and Life Studies. National Research Council of the National Academies. The national academies PRESS. Washington, D.C. www.nap.edu. ([http://www.nap.edu/openbook.php?record\\_id=11571&page=R1](http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=11571&page=R1))
  - D'Ambrosio María Cristina. 2005. "Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico". IV Congreso Hidrogeológico Argentino.
  - Rodolfo Trejo Vázquez y Virginia Hernández Montoya. 2007. Selección preliminar de adsorbentes para remover fluoruros del agua. Conciencia Tecnológica No. 33, Enero-Junio 2007. Mexico.
  - M. Sir, M. Podhola, T. Patocka, Z. Honzajkova, P. Kocurek, M. Kubal, M. Kuras. 2012. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. Journal of Hazardous Materials 207–208: 86–90.
  - L. Feenstra, L. Vasak, J. Griffioen. 2007. Fluoride in groundwater: Overview and evaluation of removal methods. International Groundwater Resources Assessment Centre INGRAC. Report nr. SP 2007-1.
  - Petkova Simeonova Verguinia, Rivera Huerta Lourdes, Piña Soberanis Martín, Avilés Flores Martha y Pérez Castrejón Sara. 1998. "Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano". Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
  - Maiti Abhijit, Das Gupta Sunando, Kumar Basu Jayant, Sirshendu De. 2007. Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent. Separation and Purification Technology 55: 350–359.
  - David J. Grimshaw. 2009. Nanotecnología para obtener agua limpia: hechos y cifras. Red de Ciencia y Desarrollo SciDev.Net. Gales, Inglaterra.
  - Rensselaer Polytechnic Institute (N.Y. USA) y Banaras Hindu University. 2004. Efficient filters produced from carbon nanotubes for remove nano-scale germs from water, heavy metals and hydrocarbons from petroleum. (<http://news.rpi.edu/update.do?artcenterkey=435>).
-

- 
- Rivera Huerta María de Lourdes, Cortes Muñoz Juana Enriqueta, Soberanis Martín Piña, Martín Domínguez Alejandra. 2000. "Remoción de hierro y arsénico de agua para consumo humano mediante precipitación y adsorción en Zimapán, Hidalgo-México". XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
  - Litter Marta I. y Mansilla Héctor D.; 2003. Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina. Proyecto OEA -AE 141/2001.
  - Klaus Hektor Aguirre Luis Osvaldo, Marchese Ada Cristina, Navas Miguel Ángel, Udaquiola Stella Maris. 2000. Aguas contaminadas y remoción de boro en aguas para consumo humano. Universidad Nacional de San Juan. Argentina.
  - Ioannis A. Katsoyiannis, Anastasios I. Zouboulis. 2004. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Research* 38: 17–26.
  - Bustamante Carmen O G. 2007. Contaminación de suelo por metales pesados y fitorremediación. Universidad de Chile.
  - Fernández Cirelli Alicia. 2008. Tecnologías económicas para la remoción de arsénico. Curso Taller en remoción de arsénico en aguas. Universidad de Buenos Aires. Argentina.
  - J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials* 8: 71–75.
  - Gautham Jegadeesan, Souhail R. Al-Abed, Vijayakumar Sundaram, Hyeok Choi, Kirk G. Scheckel and Dionysios D. Dionysiou. 2010. Arsenic sorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Size and crystallinity effects. *Water Research Issue* 3, 44: 965-973.
  - Miriam Z. López Paraguay, José Apolinar Cortes, Juan Francisco Pérez-Robles, and María Teresa Alarcón-Herrera. 2013. Adsorption of arsenite from groundwater using titanium dioxide. *Clean soil and water Journal*. doi: [10.1002/clen.201200489].
  - Xiaoli Zhao, Jieming Wang, Fengchang Wu, Thanh Wang, Yaqi Cai, Yali Shi, Guibin Jiang. 2010. Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 173: 102–109.
  - K. Khider, D.E. Akretche, A. Larbot. 2004. Purification of water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Algerian clay support. *Desalination* 167: 147-151.
  - Cafer T. Yavuz, J. T. Mayo, William W. Yu, Arjun Prakash, Joshua C. Falkner, Sujin Yean, Lili Cong, Heather J. Shipley, Amy Kan, Mason Tomson, Douglas Natelson, Vicki L. Colvin. 2006. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals. *Science* 314: 964-967.
  - Olesya Myakonkaya, Clement Guibert, Julian Eastoe and Isabelle Grillo. 2010. Recovery of Nanoparticles Made Easy. *Langmuir*, 26 (6), pp 3794–3797. DOI: 10.1021/la100111b.
  - Myakonkaya, Olesya, Eastoe Julian. 2009. Lowenergy methods of phase separation in colloidal dispersions and microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 149: 39-46.
  - Sirikarn Surawanvijit, Myung-man Kim, Yoram Cohen, Arturo A. Keller, Hunter Stanton Lenizan. 2009. Removal of Nanoparticles Via Coagulation Followed by Sedimentation. The AIChE 2009 Annual Meeting.
  - Kaushik Gupta, Uday Chand Ghosh. 2009. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron (III)-titanium (IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 161: 884-892.
  - Saidur Rahman Chowdhury, Ernest K. Yanful. 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management* 91: 2238-2247.
  - Carol A. Martinson, K.J. Reddy. 2009. Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 : 406–411
-

- 
- Pena Maria E., Korfiatis George P., Patel Manish, Lippincott Lee, Xiaoguang Meng. 2005. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titaniumdioxide. *Water Research* 39: 2327–2337.
  - Paritam K. Dutta, Ajay K. Raya, Virender K. Sharma, Frank J. Millero. 2004. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 278: 270–275.
  - Fu-Shen Zhang, Hideaki Itoh. 2006. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub> adsorbent. *Chemosphere* 65: 125–131.
  - B. Nagappa, G.T. Chandrappa. 2007. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 106: 212–218.
  - Jianxiong Kang, Bo Li, Jing Song, Daosheng Li, Jing Yang, Wei Zhan, Dongqi Liu. 2011. Defluoridation of water using calcined magnesia/pullulan composite. *Chemical Engineering Journal* 166: 765–77.1.
  - Qiong Liu, Huaming Guo, Yue Shan. 2010. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry* 131: 635–641.
  - Xiaomei Wu, Yu Zhang, Xiaomin Dou, Min Yang. 2007. Fluoride removal performance of a novel Fe–Al–Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere* 69: 1758–1764.
  - H. Parham, N. Rahbar. 2009. Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta* 80: 664–669.
  - C. Sairam Sundaram, Natrayasamy Viswanathan, S. Meenakshi. 2009. Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite. *Journal of Hazardous Materials* 172: 147–151.
  - Wei Ma, Fei-Qun Ya, Mei Han, Ren Wang. 2007. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. *Journal of Hazardous Materials* 143: 296–302.
  - García Lovera Rafael. 2000. Caracterización Textural de Adsorbentes. Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. Concepción, Chile.
  - Shihabudheen M. Maliyekkal, Sanjay Shukla, Ligy Philip, Indumathi M. Nambi. 2008. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal* 140 (1-3):183-192.
  - Sunil Kumar, Asha Gupta, J.P. Yadav. 2008. Removal of fluoride by thermally activated carbon prepared from neem (*Azadirachta indica*) and kicar (*Acacia arabica*) leaves. *Journal of Environmental Biology* 29(2): 227-232.
  - Sun Xingbin, Xi Chengju, Hou Zhaochao. 2010. Study on Modification and Fluoride-Adsorption Capacity of Zeolite. *Cesce*, Vol. 1, pp.354-357. International Conference on Challenges in Environmental Science and Computer Engineering.
  - Mustapha Hichour, Françoise Persin, Jacqueline Sandeaux. 2000. Fluoride removal from waters by Donnan diálisis. *Separation and Purification Technology* 18: 1-11.
  - S. Venkata Mohan, S.V. Ramanaiah, B. Rajkumar, P.N. Sarma. 2007. Biosorption of fluoride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IO1 and evaluation of adsorption kinetics. *Bioresource Technology* 98:1006–1011.
  - Adrian Hanson, Jared Bates, Dean Heil, Andrew Bristol. 1999. Arsenic Removal from Water Using Manganese Greensand: Laboratory Scale Batch and Column Studies. *Water Treatment Technology Program Report No. 41*. New Mexico State University. USA.
  - Rocío Mellado. 2010. Nanotecnología de Agua y Saneamiento, Perú: Memorias del seminario y taller. Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica, CONCYTEC.
  - Alberto Figoli, Alfredo Cassano, Alessandra Criscuoli, M. Salatul Islam Mozumder, M. Tamez Uddin, M. Akhtarul Islam, Enrico Drioli. 2010. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research* 44: 97 – 104.
-

- 
- Suiling Wang, Xiangyu Zhao. 2009. On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Environmental Management* 90: 2367–2376.
  - Ester García Ferreras y Patricia Hernández Martín. 2004. Soportes poliméricos impregnados en partículas metálicas para la descontaminación de aguas subterráneas. Tesis de doctorado. España.
  - Zhonghou Xu, Xiaoguang Meng. 2009. Size effects of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on As(V) and As(III) adsorption and As(III) photooxidation. *Journal of Hazardous Materials* 168: 747–752.
  - Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Xianfeng Zhang, Jinqun Wei, Cailu Xu, Zhaokun Luan and Dehai Wu. 2003. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin* 38: 469-476.
  - Yaping Zhao, Xiuyan Li, Lu Liu, Fuhua Chen. Fluoride removal by Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water. 2008. *Carbohydrate Polymers* 72: 144–150.
  - Gregg S. J. y Sing K. S. W. 1967. Introduction and Physical adsorption of gases by non-porous solids. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Inc. London Inglaterra y New York USA. Pp. 1-8 y 93-108.
  - Tuñón García de Vicuña Ignacio. 2007. Tema 7: Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. *Apuntes de física química avanzada*. Universidad de Valencia, España.
  - Walter J. Weber Jr. y Jack A. Borchardt. 2003. Control de la calidad del Agua, Procesos fisicoquímicos. Editorial Reverté S.A. Michigan USA. Pp. 210-262.
  - Rodríguez Díaz Joan Manuel, Prieto García Julio Omar, Villegas Aguilar Pedro Julio, Molinas Ibañez Sotero, Hernández Morales Noemí, Villanuevas Ramos Gretel. 1998. Estudio de la adsorción de ácido acético en un producto de la combustión de materiales fibrosos de la industria azucarera. Universidad Central de Las Villas. Cuba.
  - López Acevedo Marta y Porta Casanellas Jaime. 2004. Estudio experimental de la adsorción. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Mundi-Prensa Libros, 3era edición. Madrid, España. Pp: 243-245.
  - Izquierdo José Felipe, Cunill Fidel, Tejero Javier, Iborra Montserrat, Fité Carles. 2004. Adsorción en superficies ideales y reales. *Cinética de las reacciones químicas*. Edicions Universitat Barcelona. Barcelona, España. Pp. 157 –186.
  - Operation & Service Manual of A.A. Hydride System HG 3000. May 1995. Publication No 01-0279-00. GBC Scientific Equipment Pty Ltd. Australia.
  - Miranda Navarro Silvia V. y Moreno López Miriam. 2007. Notas de espectrofotometría de absorción atómica. Centro de Investigación de Materiales Avanzados, C.S. Chihuahua, México.
  - Análisis de aguas - determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. NMX-AA-077-SCFI-2001. Secretaría de Economía de los Estados Unidos Mexicanos.
  - Harry G. Brittain. Particle-size distribution, part I. Representations of Particle shape, size and distribution. *Pharmaceutical Technology*. 2001. [www.pharmaportal.com](http://www.pharmaportal.com). Pp 38-45.
  - Clara Saux, María S. Renzini, Paula G. Bercoff, Héctor R. Bertorello, Liliana B. Pierella. 2011. Study on the influence of the metal cation incorporation in the catalytic activity and magnetic behavior of zsm-5 zeolites. *Avances en Ciencias e Ingeniería ACI: VOL. 2(2)*, pp. 1-10.
  - L. C. Sánchez, F. Perez, J. D. Arboleda, C. Saragovi, C. Barrero. 2006. Propiedades estructurales y magnéticas de hematitas puras sometidas a aleamiento mecánico en aire. *Revista Colombiana de Física*, vol. 38, No. 2.
-

- 
- Sen Lin, Diannan Lu, Zheng Liu. 2012. Removal of arsenic contaminants with magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 211–212: 46–52.
  - Kyungsun Song, Wonbaek Kim, Chang-Yul Suh, Dongbok Shin, Kyung-Seok Ko, Kyoochul Ha. 2013. Magnetic iron oxide nanoparticles prepared by electrical wire explosion for arsenic removal. *Powder Technology* 246: 572–574.
  - Wei Wan, Troy J. Pepping, Tuhin Banerji, Sanjeev Chaudhari, Daniel E. Giammar. 2011. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research* 45: 384-392.
  - P. Lakshmipathiraj, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju. 2010. Studies on the electrochemical decontamination of wastewater containing arsenic. *Separation and Purification Technology* 73 : 114–121.
  - Caroline L. Peacock, David M. Sherman. 2004. Copper (II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 12, Pp. 2623–2637.
  - Christopher T. Parsons, Raoul-Marie Couture, Enoma O. Omoregie, Fabrizio Bardelli, Jean-Marc Greneche, Gabriela Roman-Ross, Laurent Charlet. 2013. The impact of oscillating redox conditions: Arsenic immobilisation in contaminated calcareous floodplain soils *Environmental Pollution* 178: 254-263.
  - Eveliina Repo, Marko Makinen, Selvaraj Rengaraj, Gomathi Natarajan, Amit Bhatnagar, Mika Sillanpa. 2012. Lepidocrocite and its heat-treated forms as effective arsenic adsorbents in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal* 180: 159– 169.
  - Kevin R. Henke. 2009. *Arsenic: Environmental chemistry, health, threats and waste treatment*. 1st edition. Jhon Wiley and Sons Ltda. Great Britain, England.
  - Aulton Michael E. 2004. Cap. 6, *Sistemas dispersos. Farmacia: Ciencia y diseño de formas farmacéuticas*. Elsevier. España. Pp. 76-79.
  - Soner Altundogan H., Sema Altundogan, Fkret Tumen, Memnune Bildik. 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management* 20: 761-767.
  - Dzioba R., Sarquis P., Marchesvsky E., Ferreti R. J. 2000. Adsorción selectiva de ión carbonato sobre mineral de cuarzo en presencia de ión calcio proveniente de minerales de calcio. *Centro de Información Tecnológica Vol. 11*. San Luis Argentina. Pp. 187-192.
  - Yiran Li, Jun Wang, Ying Zhao, Zhaokun Luan. 2010. Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation. *Separation and Purification Technology* 73: 264–270.
  - Seoáñez Calvo Mariano. 2005. *La adsorción sobre carbón activado. Depuración de las aguas residuales por tecnologías ecológicas y de bajo costo*. Mundi-Prensa Libros. Barcelona y Madrid, España. Pp. 243-247.
  - Władysław Rudzinski, Wojciech Plazinski. 2007. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Applied Surface Science* 253: 5827–5840.
  - Gordon McKay, Otterburn Michael S. y Sweeney Andrew G. 1981. Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica. *Water Research* 15:327-331.
  - Seunghwan Lee. 2001. An investigative study on phosphorous removal process using converter and furnace slags. *Environ. Eng. Res.* Vol. 6, No. 4:191-197.
  - Sarvinder Singh Tony, Pant K.K. 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* 36:139–147.
-



- 
- M. Mahramanlioglu, I. Kizilcikli, I.O. Bicer. 2002. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry* 115: 41–47.
  - Zhenhu Hu, Hui Chen, Feng Ji, Shoujun Yuan. 2010. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous Materials* 173: 292–297.
  - Wenjun Jiang, Miguel Pelaez, Dionysios D. Dionysiou, Mohammad H. Entezari, Dimitra Tsoutsou, Kevin O’Shea. 2013. Chromium (VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 222: 527–533.
  - Indra Deo Mall, Vimal Chandra Srivastava, Nitin Kumar Agarwal, Indra Mani Mishra. 2005. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetics study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61: 492-501.
  - Fogler H. Scott, Escalona García Roberto Luis, Ramírez Solís Jorge Fernando. 2001. Efectos de difusión externos sobre reacciones heterogéneas. Guillermo Trujano Mendoza. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Educación de México. D.F. México. Pp.686-706.
  - Domenech Xavier y Peral José. 2006. La interfase sólido-agua, procesos de sorción e intercambio iónico. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Editorial Reverté, 1era edición. España. Pp. 45-70.
  - Vance David B. y Jacobs James A. 2005. Groundwater and arsenic: Chemicals behavior and treatment. *Groundwater*. John Wiley & Sons. Texas, California, USA. Pp. 17 – 22.
  - Jia-Chin Hsu, Chien-Jung Lin, Chih-Hsiang Liao, Shyi-Tien Chen. 2008. Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands. *Journal of Hazardous Materials* 153: 817–826.
  - Kashi Banerjee Gary L. Amy, Michele Prevost, Shokoufeh Nour, Martin Jekel, Paul M. Gallagher, Charles D.Blumenschein. 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 42: 3371-3378.
  - Sanjoy Kumar Maji, Anjali Pal, Tarasankar Pal. 2008. Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. *Journal of Hazardous Materials* 151: 811–820.
  - Zhuo Guo, Li Feng Wang, Zhan Gao, Wei Wei Zhang. 2007. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of VB12 onto CMK-3. *Chinese Chemical Letters* 18: 233–236.
  - Yuh-Shan Ho. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* B136: 681–689.
  - Züleyha Özlem Kocabas-Ataklı, Yuda Yürüm. 2013. Synthesis and characterization of anatase nanoadsorbent and application in removal of lead, copper and arsenic from water. *Chemical Engineering Journal* 225: 625–635.
  - Stephen Brunauer, H. Emmett and Edward Tell. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19.
  - Yohanna Seminovski Pérez, Giselle Autie Castro,\* Rafael López Cordero y Miguel Autie Pérez. 2008. Estudio de la microporosidad estrecha de carbones activados obtenidos de semilla de palma por activación química con KOH.
  - Deschamps Eleonora, S.T. Ciminelli Virginia, Wolfgang H. Ho¨ ll. 2005. Removal of As (III) and As (V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Water Research* 39: 5212-5220.
  - López Acevedo Marta y Porta Casanellas Jaime. 2004. Estudio experimental de la adsorción. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Mundi-Prensa Libros, 3era edición. Madrid, España. Pp: 243-245.
  - Gabriela Huamán Pino, Mauricio Leonardo Torem. 2009. Biosorción de metales pesados contenidos en efluentes utilizando biomasa orgánica. *PERUMIN*, 29 Convención Minera Arequipa, 14 - 18 de setiembre de 2009.
-

- 
- Rodríguez Vidal Francisco Javier. 2003. Proceso de filtración - adsorción y efecto del ozono. Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización. Ediciones Díaz de Santos. Burgos España. Pp. 196.
  - A. Blanco Flores, G. Autie Castro, D. Rodríguez Montes de Oca, S. Ricardo Paez, R. López Cordero, M. Autie Pérez. 2009. Características superficiales de un vidrio volcánico cubano y remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  desde disoluciones acuosas. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales 5(3): 238-252.
  - Noll Kenneth E., Vassilios Gounaris, Wain-Sun Hou. 1991. Adsorption Technology for air and water pollution control. Lewis Publishers. Michigan, Estados Unidos. Pp. 21-255.
  - Maria X. Loukidou, Anastasios I. Zouboulis, Thodoris D. Karapantsios, Kostas A. Matis. 2004. Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242: 93–104.
  - Z. Bujnáková, P. Baláz, A. Zorkovská, M.J. Sayagués, J. Kovác, M. Timko. 2013. Arsenic sorption by nanocrystalline magnetite: An example of environmentally promising interface with geosphere. Journal of Hazardous Materials. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.007>.
  - Alma Veronica Vitela-Rodriguez, Jose Rene Rangel-Mendez. 2013. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) Nanoparticles. Journal of Environmental Management 114: 225 - 231.
  - Ilker Akin, Gulsin Arslan, Ali Tor, Mustafa Ersoz, Yunu Cengeloglu. 2012. Arsenic (V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. Journal of Hazardous Materials 235– 236: 62– 68.
  - Ritu D. Ambashtaa, Mika Sillanpaa. 2010. Water purification using magnetic assistance: A review. Journal of Hazardous Materials 180: 38–49.
  - Geoffrey D. Moeser, Kaitlin A. Roach, William H. Green, T. Alan Hatton. 2004. High-Gradient Magnetic Separation of Coated Magnetic Nanoparticles. AIChE Journal Vol. 50, No. 11: 2835-2848.
  - Horacio R. Flores, Pedro D. Villagran. 1998. Filtración magnética de alto gradiente aplicado a la depuración de aguas contaminadas. Informacion Tecnologica Vol. 9 No 5: 29-34. Editor. Jose O. Valderrama. ISSN: 07168756.
  - Xiaotian Xu, Qin Li, Hao Cui, Jianfeng Pang, Li. Sun, Hao An, Jianping Zhai. 2011. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres. Desalination 272: 233–239.
  - Mamatha Pemmaraju, Sudhakar M. Rao. 2011. De-fluoridation of groundwater using magnesium oxide. Environmentalist 31:39–53.
  - Jianxiong Kang, Bo Li, Jing Song, Daosheng Li, Jing Yang, Wei Zhan, Dongqi Liu. 2011. Defluoridation of water using calcined magnesia/pullulan composite. Chemical Engineering Journal 166: 765–771.
  - Sanjay P. Kamble, Priyadarshini Dixit, Sadhana S. Rayalu, Nitin K. Labhsetwar. 2009. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. Desalination 249: 687–693.
  - Mcdonald Robinson, J. A. Pask, D. W. Fuerstenau. 2006. Surface Charge of Alumina and Magnesia in Aqueous Media. Journal of the American Ceramic Society 47: 516-520. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13801.x.
  - Sonia D.F. Rocha, Marcelo B. Mansur, Virginia S.T. Ciminelli. 2004. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79:816–821.
  - B. Nagappa, G.T. Chandrappa. 2007. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. Microporous and Mesoporous Materials 106: 212–218.
-

- 
- Keiko Sasaki, Naoyuki Fukumoto, Sayo Moriyama, Tsuyoshi Hirajima. 2011. Sorption characteristics of fluoride on to magnesium oxide-rich phases calcined at different temperatures. *Journal of Hazardous Materials* 191: 240–248.
  - Mamatha Pemmaraju. 2008. A magnesia based sustainable method for de-fluoridation of contaminated groundwater. PhD dissertation, Indian Institute of Science. <http://hdl.handle.net/2005/915>.
  - Mamatha P, Rao SM. 2005. A sustainable option for de-fluoridation of water using magnesium oxide. In: International conference on energy, environment and disasters (INCEED 2005), Charlotte, North Carolina, USA, July 24–30.
  - Rao SM., Mamatha P., Asha K., Soumita K., Mythri D.J. 2010. Field studies on defluoridation using magnesium oxide. *Water Management* 163(3):147–155.