



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

**“ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO
(As) POR MEDIO DE LA ADSORCIÓN
UTILIZANDO NANOMATERIALES”**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ANA ROSELA ENRÍQUEZ MONTOYA

Hermosillo, Sonora

Diciembre 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
RESUMEN	X
Capítulo I. Introducción y Objetivos	1
I.1 Introducción	1
I.2 Objetivos	2
I.2.1 Objetivo General	2
I.2.2 Objetivos particulares	2
Capítulo II. Antecedentes	3
II.1 Contaminación por arsénico en el mundo y en México	3
II.2 Arsénico	¡Error! Marcador no definido.
II.2.1 Especiación de arsénico en agua	6
II.2.2 Toxicidad del arsénico	8
II.3 Efectos del arsénico en el Medio Ambiente	9
II.4 Métodos de remoción de arsénico	10
II.5 Materiales adsorbentes	12
II.6 Nanomateriales	13
II.6.1 Producción de nanomateriales	13
II.7 Adsorción	14
II.7.1 Cantidad de sustancia adsorbida	16
II.7.2 Isotermas de Adsorción de disoluciones	17
II.8 Modelos de adsorción	19
II.8.1 Modelo de Langmuir	20
II.8.2 Modelo de Freundlich	20
II.8.3 Modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller)	21
II.9 Cinética de adsorción	22
II.9.1 Modelos Empíricos de pseudo-primer orden	23
II.9.2 Modelo Empíricos de pseudo-segundo orden	24

II.10 Distribución de carga superficial	25
II.11 Determinación de propiedades texturales de los nanomateriales	26
II.11.1 Superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro	26
Capítulo III. Metodología Experimental	28
III.1 Reactivos	28
III.2 Preparación de nanomateriales	28
III.3 Caracterización	29
III.3.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)	29
III.3.2 Adsorción de N ₂ a 77 K	29
III.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	29
III.3.4 Determinación de la distribución de carga superficial	30
III.3.5 Determinación de la acidez y basicidad	31
III.4 Estudios de la adsorción de arsénico en los nanomateriales	31
III.4.1 Estudio de la cinética de adsorción para arsénico	32
III.4.2 Estudio de las isothermas de adsorción	33
Capítulo IV. Resultados y Discusión	34
IV.1 Caracterización	34
IV.1.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)	34
IV.1.2 Adsorción de N ₂ a 77 K	34
IV.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	36
IV.1.4 Distribución de carga superficial	37
IV.2 Estudio de la adsorción de arsénico en los nanomateriales	39
IV.2.1 Adsorción de As a diferentes temperaturas y valores de pH	39
IV.2.2 Estudio de la cinética de adsorción	42
IV.2.3 Estudio de las isothermas de adsorción	46
Capítulo V. Conclusiones	50
Capítulo VI. Recomendaciones	51
Bibliografía	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
II.1.	Acuíferos con elevadas concentraciones de Arsénico en el mundo.	4
II.2.	Diagrama de especiación del Arsénico (III).	7
II.3.	Diagrama de especiación del Arsénico (V).	7
II.4.	Representación esquemática de la insaturación del campo de fuerzas de la superficie de un sólido.	15
II.5.	Clasificación de las isothermas de adsorción para disoluciones según Giles.	17
II.6.	Representación esquemática de la transferencia de masa en los poros del material adsorbente.	23
IV.1.	Isotermas de Adsorción de N ₂ a 77 K del soporte SBA-15 y los nanomateriales.	35
IV.2.	Micrografías MET de los nanomateriales.	37
IV.3.	Distribución de la carga superficial del nanomaterial 1Pd/SBA.	38
IV.4.	Distribución de la carga superficial del nanomaterial 10Cu/SBA.	38
IV.5.	Adsorción de As en los nanomateriales a diferentes pH a 25 °C.	40
IV.6.	Adsorción de As en los nanomateriales a diferentes pH a 35 °C.	41
IV.7.	Adsorción de As en los nanomateriales a diferentes pH a 45 °C.	41
IV.8.	Cinética de adsorción de As en los nanomateriales a 45 °C.	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
IV.9.	Ajuste de difusión intrapartícula del As en el 1Pd/SBA.	44
IV.10.	Ajuste de difusión intrapartícula del As en el 10Cu/SBA.	45
IV.11.	Isoterma de adsorción de As en 1Pd/SBA.	47
IV.12.	Isoterma de adsorción de As en 10Cu/SBA.	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
II.1.	Métodos de remoción de arsénico.	11
III.1.	Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores.	28
IV.1.	Superficie específica del soporte SBA-15 y los nanomateriales.	36
IV.2.	Valores del PCC, acidez y basicidad de los nanomateriales.	39
IV.3.	Ajuste de las cinéticas de adsorción a los modelos cinéticos de adsorción.	43
IV.4.	Parámetros de difusión intrapartícula de la adsorción de As en los nanomateriales.	46
IV.5.	Parámetros de los ajustes de las isothermas de adsorción en los nanomateriales.	49

RESUMEN

En la actualidad la contaminación es un problema que afecta a todo el planeta, y entre ellas destaca la contaminación del agua, la cual puede ser provocada principalmente por la acción del hombre y por fuentes naturales. Entre los contaminantes más peligrosos en el agua se tiene al arsénico (As) el cual es un elemento muy tóxico para los seres vivos. Este contaminante está presente en el agua de manera natural ya que se encuentra distribuido en la corteza terrestre con 2 ppm (5×10^{-4} %) aproximadamente; y debido a esto muchas corrientes acuáticas subterráneas que son usadas para diversas actividades humanas como el consumo, riego o en la industria, están en contacto con este elemento provocando un grave problema de salud para la sociedad.

La Organización Mundial para la Salud (OMS) y la Agencia para la Protección al Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA) establecen que el límite permitido de As para consumo humano es de 0.01 mg/L (USEPA, 2006) y la NOM-127-SSA1-1994 tiene un límite permitido de 0.025 mg/L. Se han encontrado concentraciones elevadas de arsénico en el agua subterránea de diversas regiones de México. Varios de estos acuíferos son utilizados como fuentes de abastecimiento, lo que constituye un problema importante, ya que el consumo de aguas contaminadas con este metaloide ha ocasionado graves problemas de salud en países como Bangladesh, India, Taiwan, Argentina, y Chile (Smedley et al., 2002).

Por este motivo se han buscado muchas alternativas para eliminar este contaminante del agua a través de métodos y técnicas efectivas, viables y económicas. Entre estos métodos destacan la coagulación, floculación, intercambio iónico y adsorción a través de adsorbentes como las zeolitas naturales, alúminas activadas, carbones activados y nanomateriales.

Para llevar a cabo la adsorción del As en adsorbentes se necesita hacer un estudio y caracterización de éstos, como conocer la distribución de carga superficial, la determinación del punto de carga cero (PCC), para determinar el pH óptimo en el que el As se adsorbe con mayor facilidad, la acidez y basicidad; conocer sus propiedades texturales y realizar un análisis de cualitativo y cuantitativo, a fin de encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo una adsorción eficaz.

Por lo tanto, en este trabajo se propone el uso de adsorbentes metálicos de paladio y cobre, soportados en sílice mesoporosa tipo SBA-15. La caracterización fisicoquímica de los adsorbentes fue realizada por absorción atómica, adsorción de N₂ a 77 K y por microscopía electrónica de transmisión. De los adsorbentes sintetizados, el 1Pd/SBA fue el más rápido para adsorber arsénico presentando una remoción del 99 % a pH 5, a una temperatura de 45 °C durante 3 horas, mientras que el adsorbente de cobre a pH 4, presentó una remoción de 96 %. La mayor adsorción presentada en 1Pd/SBA puede ser debido al menor porcentaje del metal paladio, ya que esto le da una mejor dispersión a este sobre el soporte y por lo cual existen más sitios activos para una mayor adsorción de arsénico, mientras que el adsorbente de cobre no presenta una mayor dispersión metálica. En base a los resultados obtenidos, el nanomaterial 1 % en paladio es el mejor adsorbente para remover arsénico.

Palabras claves: Adsorción, arsénico, 1Pd/SBA, 10Cu/SBA.

Capítulo I. Introducción y Objetivos

I.1 Introducción

El arsénico (As) se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza y por tanto ha estado en contacto con los seres vivos desde hace miles de años. La actividad volcánica y la erosión de las rocas son fuentes naturales de arsénico; además movilizado por actividades antropogénicas como la minería, el uso de pesticidas, herbicidas y conservadores para la madera. La presencia de arsénico en aguas subterráneas destinadas al consumo humano es un problema grave que afecta a millones de personas en el mundo incluyendo a México. La exposición a este contaminante tiene efectos nocivos para la salud, como es irritación del estómago e intestinos, disminución en la producción de glóbulos rojos y blancos, cambios en la piel, e irritación de los pulmones. Es sugerido que la toma de significantes cantidades de Arsénico inorgánico puede intensificar las posibilidades de desarrollar cáncer, especialmente cáncer de piel, pulmón, hígado y sistema linfático. Por ello existen valores máximos de concentración permitidos para contacto humano establecidos por la OMS y USEPA el cual es de 0.01 mg/L (USEPA, 2006) y en México la NOM-127-SSA1-1994 establece un límite de 0.025 mg/L (NOM, 2000).

Actualmente existen diferentes métodos para la remoción de arsénico, entre los más comunes se encuentran: precipitación, coagulación-floculación, ósmosis inversa, adsorción e intercambio iónico; siendo la adsorción uno de los más utilizados. Los nanomateriales metálicos son utilizados como adsorbentes de muchos contaminantes y en especial para el arsénico se han utilizado nanomateriales de hierro soportados en SBA-15 (Fe/SBA-15) que han sido modificados con diferentes concentraciones de metales. Por otra parte el uso de nanomateriales como los óxidos metálicos han demostrado ser excelentes adsorbentes de As, debido a su afinidad hacia este elemento formando diversos complejos que se separan del agua.

Tomando en cuenta lo antes mencionado, se presenta el estudio de la adsorción de arsénico en nanomateriales de paladio (Pd) y cobre (Cu) soportados en SBA-15 los cuales fueron elaborados por el método de impregnación a volumen incipiente con concentraciones de 1 y 10 % en peso másico para Pd y Cu, respectivamente. Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de arsénico (As), se realizó un estudio de adsorción a diferentes condiciones de pH y temperatura para así proponer las mejores condiciones experimentales para llevar a cabo la adsorción de arsénico en estos materiales y además se determinaron las características superficiales, texturales y microscópicas de éstos adsorbentes.

I.2 Objetivos

I.2.1 Objetivo General

Estudiar la adsorción de Arsénico con nanomateriales de paladio y cobre a fin de encontrar el adsorbente y las condiciones óptimas para su remoción en aguas superficiales.

I.2.2 Objetivos particulares

- Caracterizar superficialmente, texturalmente y microscópicamente los adsorbentes 1Pd/SBA y 10Cu/SBA.
- Determinar la carga superficial y el punto de carga cero de los materiales para determinar el pH de trabajo.
- Estudiar la adsorción de arsénico en nanomateriales por medio de la construcción de isothermas de adsorción.
- Interpretar los modelos teóricos de adsorción y los resultados obtenidos experimentalmente de la adsorción del As en los materiales.

Capítulo II. Antecedentes

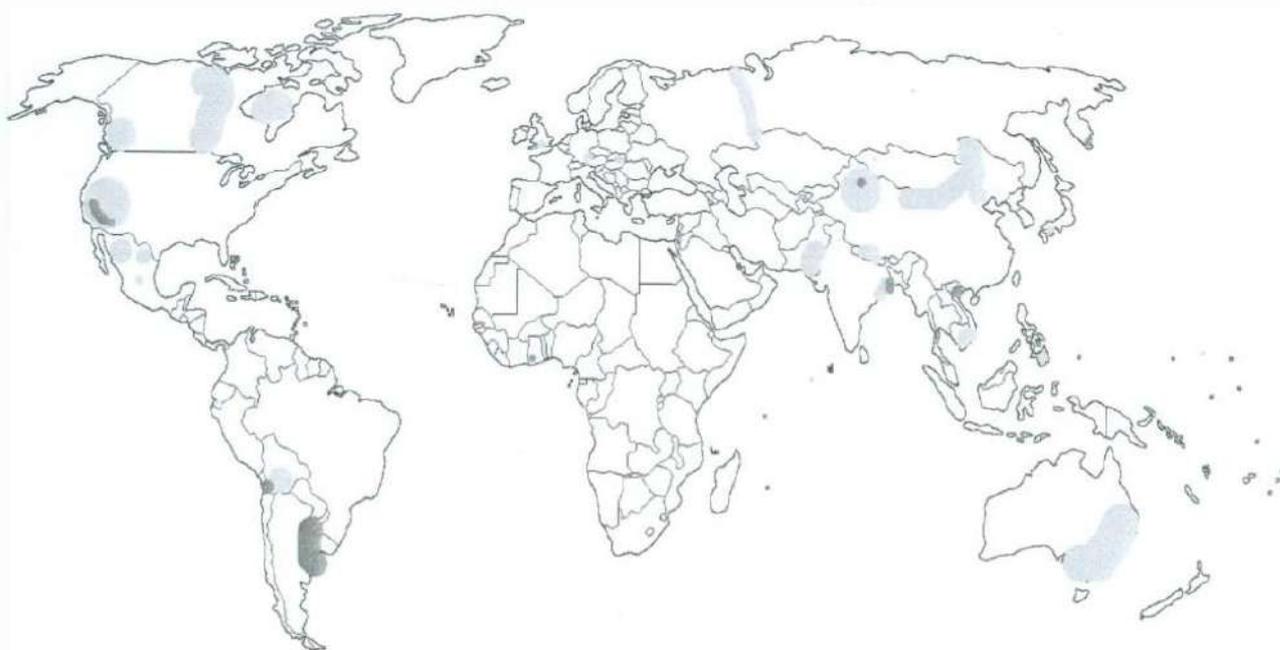
II.1 Contaminación por arsénico en el mundo y en México

El agua es un recurso natural muy limitado y en muchos casos no hay suministro de calidad apropiada para uso industrial y doméstico. Muchos contaminantes en aguas corrientes han sido identificados como tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Entre ellos se considera el arsénico con una alta prioridad.

La intoxicación por arsénico se ha convertido en una de las principales preocupaciones en todo el mundo. Millones de personas han sido expuestas a altas concentraciones de este metal a través de agua y alimentos contaminados, desarrollando severos problemas de salud. La alta toxicidad de este elemento ha hecho necesaria la aplicación de límites permisibles de concentración en el agua potable. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas técnicas para su eliminación del agua es un asunto importante (Miroslava et al., 2008).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental (USEPA) establecen un límite de concentración de 0.01 mg/L de As para agua potable; sin embargo, estimaciones indican que más de 100 millones de personas en el mundo están expuestas a concentraciones de arsénico superiores a 0.05 mg/L (Meliker et al., 2007). Los países con problemas graves de contaminación de arsénico son: Bangladesh, India, Taiwán, China, Hungría, Rumania, México, Chile, Argentina, Estados Unidos, Tailandia, Nepal y Vietnam (Smedley et al., 2002).

En la Figura II.1. Se observa de color naranja las zonas con alto contenido de arsénico y de color rojo las zonas con muy alto contenido de arsénico, en aguas por contaminación natural de acuíferos y por problemas relacionados a la minería y fuentes geotermales en el mundo (Smedley et al., 2002).



- Zonas con alto contenido de Arsénico
- Zonas con muy alto contenido de Arsénico

Figura II.1. Acuíferos con elevadas concentraciones de Arsénico en el mundo (Smedley et al., 2002).

En México, la minería y la sobreexplotación de acuíferos subterráneos son la principal causa de la contaminación del agua por arsénico. La Norma Oficial Mexicana, determinó que el límite máximo permisible es de 0.025 mg/L (NOM 127-SSA1-1994). Las altas concentraciones de arsénico se encuentran principalmente en el norte y este del país, mientras que en el suroeste y sureste se localizan las áreas con menor concentración, por debajo de 0.01 mg/L (Planer-Friedrich et al., 2001). Se han reportado problemas de contaminación por arsénico en agua en las siguientes regiones: Zimapán, Hidalgo (Romero et al., 2008), Guanajuato, Guanajuato

(Mahlknecht et al., 2004), Salamanca, Guanajuato (Rodriguez et al., 2002), Zacatecas, Zacatecas (Castro et al., 2003), Chihuahua, San Luis potosí, Durango, Puebla y Sonora (Reyes-Gomez et al., 2013). En Sonora los municipios que presentan altas concentraciones de As en agua para beber son: Puerto Peñasco, Caborca, Guaymas y Hermosillo (Jara-Marini et al., 2006).

II.2 Arsénico

Elemento químico cuyo símbolo es As, su número atómico es 33 y peso atómico es de 74.922 g/mol, se encuentra cerca de 2 ppm ($5 \cdot 10^{-4}$ %) distribuido en la corteza terrestre (Vitela-Rodriguez et al., 2013). En el ambiente, el arsénico se combina con oxígeno, cloro, y azufre para formar compuestos inorgánicos de arsénico. Por el contrario, en animales y en plantas el arsénico se combina con el carbono y el hidrógeno para formar compuestos orgánicos de arsénico. A pesar de su distribución natural, el arsénico es un elemento tóxico que causa preocupación, estando clasificado como un carcinógeno humano (Paredes-Ramirez, 2012).

El arsénico se encuentra en diferentes estados de oxidación: arsénico (0), arsina (-3), arsenito (III) y arseniato (V); siendo estos dos últimos los encontrados con mayor frecuencia en la naturaleza. El arsénico forma compuestos inorgánicos tales como hidruros, haluros, óxidos, sulfuros y ácidos; y compuestos orgánicos como metil y dimetilarsénico, los cuales pueden formarse mediante biometilación por microorganismos bajo condiciones favorables (IBEROARSEN, 2009).

La distribución y movilidad del arsénico depende de la interacción de factores geoquímicos como pH, reacciones óxido-reducción, distribución de otras especies iónicas, actividad microbiana, reacciones con otros compuestos en el suelo y los sedimentos tales como: sulfuros de hierro, óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, y materia orgánica disuelta (Mohan, 2007).

II.2.1 Especiación de arsénico en agua

La valencia de las especies de arsénico inorgánico es dependiente de su estado de óxido-reducción y del valor de pH del agua. Generalmente el arsénico se encuentra en su forma trivalente como As (III) en arsenitos, presentes en aguas subterráneas y por el contrario, en su forma pentavalente As (V) en arseniatos, presentes en aguas superficiales, pero esto no es en todos los casos, ya que se ha demostrado que en agua subterránea se han encontrado ambos tipos. El arseniato existe en cuatro diferentes formas en soluciones acuosas dependiendo del pH de la solución: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . De la misma forma el arsenito existe en cinco diversas formas: H_4AsO_3^+ , H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} (IBEROASEN, 2009).

En las Figuras II.2 y II.3 se muestran los diagramas de solubilidad para el As (III) y As (V) respectivamente, donde las formas aniónicas del arseniato dominan cuando el pH es mayor a tres. En cambio, el arsenito es neutro cuando su pH es menor a 9 y aniónico cuando el pH posee un valor mayor de 9. Convencionalmente las tecnologías de tratamiento tales como coagulación, filtración, ablandamiento, se basan en la adsorción y precipitación del arsénico. Es por este motivo que conocer la valencia y las especies solubles de arsénico son muy importantes cuando se evalúa su remoción (Petkova et al., 2009).

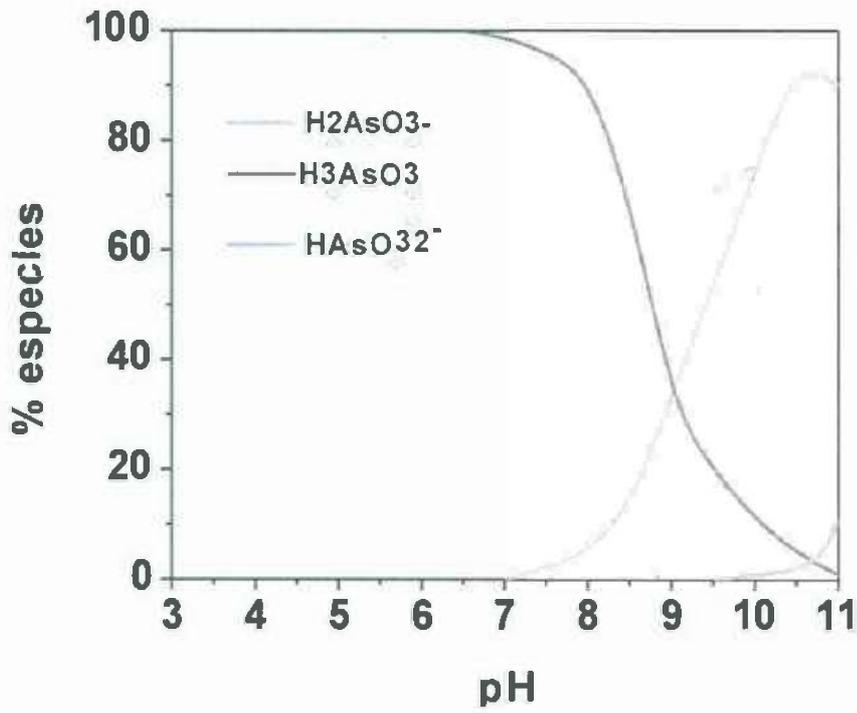


Figura II.2. Diagrama de especiación del Arsénico (III).(Smedley et al., 2002).

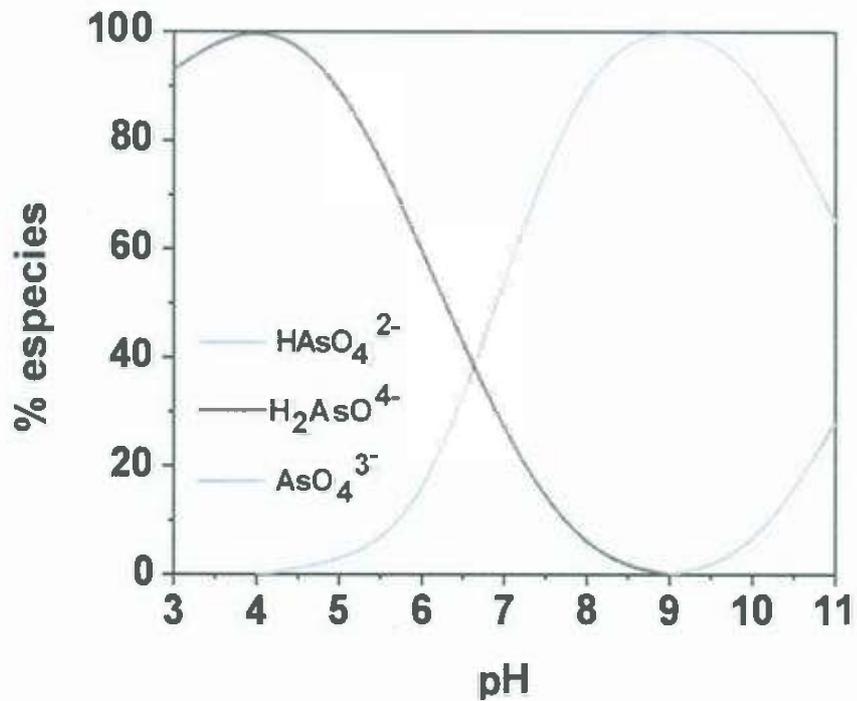


Figura II.3. Diagrama de especiación del Arsénico (V). (Smedley et al., 2002).

II.2.2 Toxicidad del arsénico

El arsénico existe tanto en forma orgánica como inorgánica. Los compuestos de arsénico inorgánico (como los que se encuentran en el agua) son extremadamente tóxicos, en tanto que los compuestos de arsénico orgánico (como los que se encuentran en pescados y mariscos) son menos perjudiciales para la salud (IBEROASEN, 2009).

Los órganos más afectados por la toxicidad del arsénico son aquellos involucrados con la absorción, acumulación y excreción del arsénico (Dukeret et al., 2004). Efectos más severos de exposición crónica al arsénico inorgánico se han asociado con enfermedades crónicas-degenerativas, tales como cáncer de piel, vejiga, pulmón, riñón e hígado; 13 enfermedades vasculares periféricas, neurológicas, cardiovasculares y diabetes mellitus (Meliker et al., 2007, Zierold, et al., 2004). El arsénico puede ser responsable de la inhibición de la bomba de sodio potasio, también puede disminuir el proceso de reparación del ADN provocando susceptibilidad al cáncer y otras enfermedades (Duker et al., 2004).

Los primeros síntomas de la exposición prolongada a altos niveles de arsénico inorgánico (por ejemplo, a través del consumo de agua y alimentos contaminados) se observan generalmente en la piel e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas, durezas y callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies (hiperqueratosis). Estos efectos se producen tras una exposición mínima de aproximadamente cinco años y pueden ser precursores de cáncer de piel (Cornejo, 2007).

II.3 Efectos del arsénico en el Medio Ambiente

El arsénico (As) se encuentra naturalmente en rocas, suelo, agua, aire, plantas y animales. La actividad volcánica, la erosión de las rocas, los incendios forestales y las actividades antropogénicas son fuentes que pueden liberar arsénico en el medio ambiente (Miroslava et al., 2008).

El arsénico es un componente que es extremadamente duro de convertir en productos solubles en agua o volátil. En realidad el arsénico es naturalmente un compuesto móvil, básicamente significa que grandes concentraciones no aparecen en un sitio específico. Esto es bueno, pero el punto negativo es que la contaminación por arsénico llega a ser un tema amplio debido al fácil esparcimiento de este. El arsénico no se puede movilizar fácilmente cuando este es inmóvil. Debido a las actividades humanas, específicamente debido a la actividad minera y las fundiciones, el arsénico inmóvil se ha movilizado y puede ahora ser encontrado en muchos lugares donde no existía de forma natural.

El ciclo del arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia humana y debido a esto, grandes cantidades de arsénico terminan en el medio ambiente y en organismos vivos. El arsénico es mayormente emitido por las industrias productoras de cobre, plomo y zinc y en la agricultura (Järup, 1994).

Las plantas absorben arsénico bastante fácil, así que un alto rango de concentraciones puede estar presentes en la comida. Las concentraciones del arsénico inorgánico que está actualmente presente en las aguas superficiales aumentan las posibilidades de alterar el material genético de los peces. Esto es mayormente causado por la acumulación de arsénico en los organismos de las aguas dulces consumidores de plantas. Las aves comen peces que contienen altas cantidades de arsénico y morirán como resultado del envenenamiento por este elemento como consecuencia de la descomposición de los peces (Guzmán-Lloclla, 2013).

II.4 Métodos de remoción de arsénico

Los niveles de arsénico se pueden reducir a niveles seguros para el agua potable utilizando diferentes tecnologías. En la actualidad han sido reportadas muchas técnicas para remover el arsénico del agua, siendo las técnicas fisicoquímicas las más utilizadas y con mejores resultados; algunas de las cuales se presentan en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Métodos de remoción de arsénico.

Métodos	Incluyen
Procesos de precipitación	Coagulación-filtración (Fiol et al., 2001) Coagulación-floculación (Muñoz et al., 2005) Ablandamiento (Johnston et al., 2001)
Filtración por membranas	Nanofiltración (Xiaowei et al., 2009) Osmosis inversa (Yu V. Babak et al., 2014) Electrodiálisis (Kundu et al., 2005)
Procesos de adsorción	Adsorción en alúmina activada (Goel et al., 2004) Carbón activado (Bissen et al., 2003) Zeolita naturales y modificadas (Mejía-Zamudio et al., 2009). Nanomateriales (Carol et al., 2009)

Para el proceso de remoción de arsénico por medio de la adsorción se han reportado muchos trabajos en las que se han utilizado zeolitas naturales y sintéticas con resultados que van desde del 70 al 95 % de remoción a partir de una concentración de 3 ppm de arsénico, con una capacidad adsorción de hasta 39 mg As/g de zeolita cuando son modificadas con otras sustancias, por ejemplo el Hierro (Fe) (Rivera-Huerta et al., 2005). El carbón para la remoción de arsénico ha alcanzado capacidades de adsorción de hasta 2860 mg/g (Alguacil et al., 2004).

II.5 Materiales adsorbentes

Un adsorbente es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracterizan por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se van a utilizar.

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales como las arcillas y zeolitas tienen pequeñas superficies, mientras que los adsorbentes más comunes en la industria son carbón activado, gel de sílice y alúmina, porque éstas presentan una enorme área de superficie por unidad de peso (1000-1500 m²/g) (Leyva et al., 2008).

Las características importantes que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

- Alta capacidad de adsorción. La relación de equilibrio entre las fases influyen en la eficacia con que se alcanza la capacidad final y, en muchos casos, controla la capacidad real del soluto.
- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados.
- Coste bajo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

Los sólidos adsorbentes por lo general se utilizan en forma granular; varían de tamaño: desde aproximadamente 12 mm de diámetro hasta granos tan pequeños de 50 µm. Los sólidos deben poseer ciertas propiedades relativas a

la ingeniería, según la aplicación que se les vaya a dar. Si se utilizan en un lecho fijo a través del cual va a fluir un líquido o un gas, por ejemplo, no deben ofrecer una caída muy grande de la presión del flujo, ni deben ser arrastrados con facilidad por la corriente que fluye. Deben tener adecuada consistencia para que no se reduzca su tamaño al ser manejados o para que no se rompan al soportar su propio peso en lechos del espesor requerido. Si se van a sacar y meter con frecuencia de los recipientes que los contienen, deben fluir libremente. Estas son propiedades fácilmente reconocibles (Treyball, 2000).

II.6 Nanomateriales

Durante la última década, el desarrollo de las nanotecnologías y los nanomateriales ha traído un número de avances científicos en casi todas las áreas de la vida humana debido a sus propiedades superiores en comparación con materiales de escala común. Por lo general, la nanotecnología se ocupa de las estructuras con tamaños entre 1 y 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) y consiste en materiales o dispositivos dentro de esa escala. La manipulación de la materia en ese nivel permite resolver problemas tales como de medio ambiente, salud, construcción, energía, entre otras (Antilén et al., 2015).

La nanotecnología tiene la capacidad de mejorar nuestra capacidad para prevenir, detectar y quitar del medio ambiente los contaminantes del aire, el agua y el suelo de una manera amistosa mediante la adsorción (Gomez-Pastora et al., 2014).

Las nanopartículas metálicas han mostrado características prometedoras como adsorbentes para eliminar el arsénico del agua, eliminando cerca del total de la concentración de arsénico en esta, entre los metales destacados tenemos a los óxidos de cobre y de hierro como mejores adsorbentes de arsénico (McDonald et al., 2014; Randhawa et al., 2014).

II.6.1 Producción de nanomateriales

Actualmente la producción de materiales nanométricos ha ido aumentando debido a que se están encontrando nuevas aplicaciones en diferentes campos, por ejemplo en la adsorción de metales pesados y degradación de moléculas orgánicas.

Los elementos químicos cobre y paladio han sido poco utilizados para inmovilizar y separar el arsénico del agua a través de su precipitación por lo cual se debe demostrar su eficiencia para remover este contaminante.

Para lograr una mejor adsorción se requiere el uso de un soporte, al cual se le colocaran los elementos de cobre y paladio para obtener una mayor distribución de estos y adquirir un mayor número de centros activos para la adsorción de arsénico. Este soporte se llama SBA-15, es un material con alta superficie específica (600 a 1000 m²/g) y consiste en una matriz hexagonal de tubos uniformes con diámetro de poro entre 5 a 30 nm, siendo un material mesoporoso, elaborado a base de sílice y que su superficie es de carga neutra. Además, gracias a sus paredes gruesas (3-6 nm), el SBA-15 presenta una alta estabilidad térmica e hidrotérmica (Laugel et al., 2009).

II.7 Adsorción

La adsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie del sólido (adsorbente) y las del fluido (adsorbato), cuando éstas se ponen en contacto como se aprecia en la Figura II.4. Existen bases suficientes como para suponer que el fenómeno de la adsorción se debe a la insaturación del campo de fuerzas de la superficie del adsorbente, o dicho en otras palabras, es originado por la existencia de un exceso de la energía libre de la superficie (McCabe, 1993).

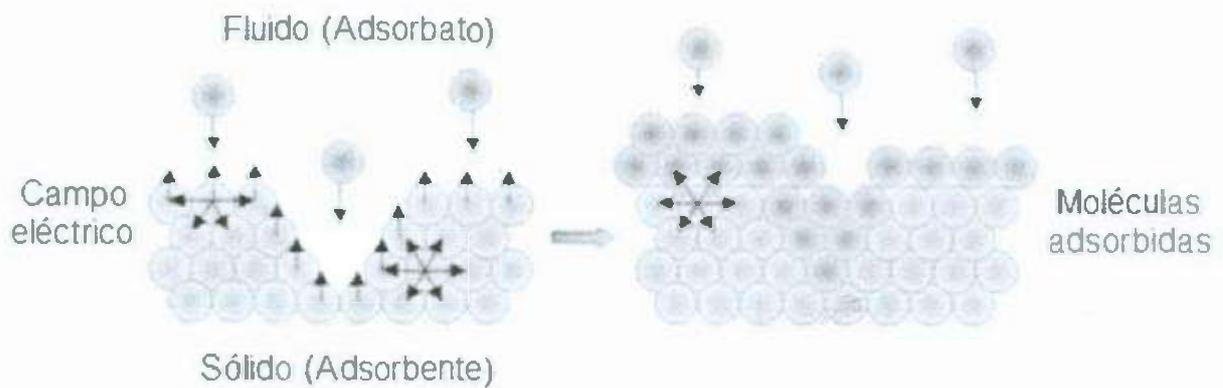


Figura II.4. Representación esquemática de la insaturación del campo de fuerzas de la superficie de un sólido.

El grado relativo de insaturación de la superficie determina el tipo de enlace que surge entre la partícula adsorbida y la superficie. Desde este punto de vista, se diferencian dos tipos generales del fenómeno de la adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La adsorción física se debe a fuerzas de atracción secundarias (Van der Waals), como las interacciones dipolo-dipolo, y se asemeja a la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición. La adsorción física tiene gran interés en la catálisis por sólidos, pues proporciona un método de medida de áreas superficiales de catalizadores y de determinación de tamaño de poros y la distribución de los mismos. La quimisorción o adsorción química implica la formación de enlaces químicos, se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato (Izquierdo, 2004).

Hay que hacer notar que el tipo de enlace de adsorción se determina no solo por el grado de insaturación de la superficie, sino también por las condiciones en que se efectúa el proceso de adsorción. Se puede esperar que para un mismo adsorbente a temperaturas bajas se lleve a cabo la adsorción física y a temperaturas altas se efectúe la quimisorción.

II.7.1 Cantidad de sustancia adsorbida

Para realizar un estudio más exacto de la adsorción, se necesita conocer la cantidad de sustancia adsorbida la cual presenta frecuentemente muchas dificultades que aparecen cuando la magnitud pequeña buscada, es la diferencia de dos grandes magnitudes medidas en el experimento. Para que estas dificultades sean menores la determinación se realiza utilizando adsorbentes "cuerpos porosos" con una superficie específica elevada (superficie correspondiente a un gramo de adsorbente). La utilización de estos cuerpos porosos da como resultado que la cantidad de sustancia adsorbida sea muy grande. Por tanto, la cantidad de sustancia adsorbida se define como un exceso en moles sobre la capa superficial, relacionado a 1 cm^2 de superficie o bien a 1 g de adsorbente y se designa con la letra " a ". Existen tres métodos generales para la determinación experimental de la adsorción:

- a) Variación de la cantidad de sustancia adsorbida con la temperatura al permanecer constantes la presiones de equilibrio P . Esto es $a = f(T)$ y se llama *Isóbara*.
- b) Variación de la presión de equilibrio o concentración con la temperatura, cuando permanecen constantes las cantidades de la sustancia adsorbida. Esto es $P = f(T)$ cuando a es constante y se llama *Isósteras*.
- c) Variación de la cantidad de sustancia adsorbida de la presión de equilibrio o de la concentración a temperatura contante. Esto es $a = f(P)$ o $a = f(C)$ y las gráfica se llaman *Isotermas* (Aguilar, 1985).

II.7.2 Isotermas de Adsorción de disoluciones

La isoterma de adsorción es la representación de la adsorción cuando se varía la cantidad de sustancia adsorbida de la presión o de la concentración en el equilibrio cuando se mantiene la temperatura constante durante el proceso de la adsorción. Las isotermas de adsorción son muy importantes ya que proporcionan información del grado de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, pero para hacer un estudio más detallado de este proceso se ha hecho una clasificación de las isotermas.

- Las isotermas de adsorción de soluciones han sido clasificadas en forma general dentro de cuatro clases: S, L, H y C., Dentro de cada clase hay subclases los cuales son 1, 2, 3, 4, y max que se distingue por la forma de la isoterma a mayor concentración (Giles, 1960). En la Figura II.5 se observan las distintas clases y subclases de las isotermas de adsorción.

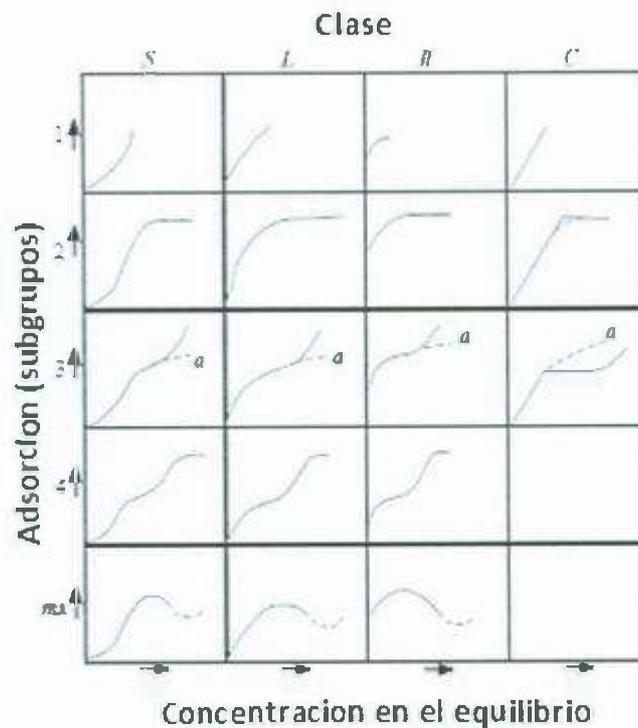


Figura II.5. Clasificación de las isotermas de adsorción para disoluciones según Giles (1960).

Las clases y subclases de las isothermas de adsorción para disoluciones según la clasificación de Giles se describen a continuación:

Clase S: Aumenta la afinidad por el adsorbato después de haberse adsorbido algunas moléculas de éste, debido a fuerzas de enlace intermolecular. La clase S aparece cuando las moléculas del adsorbato cumplen las cuatro condiciones siguientes:

- **Monofuncionalidad:** Se denominan moléculas monofuncionales, a aquellas que poseen un claro carácter hidrofóbica y una marcada localización de las fuerzas de atracción por el adsorbente sobre una corta sección de su periferia, siendo adsorbidas como una sola unidad.
- **Atracción intermolecular moderada.**
- **Fuerte competición por los lugares de adsorción entre las moléculas del adsorbato y las del disolvente.**
- **La orientación de las moléculas adsorbidas es de una manera vertical o inclinada.**

Clase L: Los lugares de adsorción se ocupan muy rápidamente impidiendo que la adsorción continúe, esto implica que las moléculas se adsorben en forma horizontal. Los sistemas donde se presentan estas curvas cumplen las siguientes características:

- **Las moléculas adsorbidas son muy semejantes y se adsorben en forma horizontal.**
- **Sufren poca competencia del disolvente si se adsorbe por un extremo.**
- **Adsorbente y adsorbato son altamente polares o con gran atracción intermolecular.**

Clase H: Corresponde a la adsorción de moléculas muy grandes como los polímeros. Son un caso especial de la clase L, en el cual el adsorbato tiene tan

alta afinidad que en disoluciones diluidas es completamente adsorbido. Esta da lugar a que la parte inicial de la isoterma sea vertical.

Clase C: Se caracterizan por un paso constante de moléculas de adsorbato de la disolución al adsorbente. La linealidad indica que al mismo tiempo que el adsorbato es adsorbido, se crean nuevos lugares de adsorción. Por tener el adsorbato más afinidad por el adsorbente que el disolvente, es capaz de romper enlaces del adsorbente, pudiendo penetrar en su estructura si sus dimensiones moleculares son adecuadas. Se puede afirmar que una isoterma lineal indica que el adsorbato ha penetrado en regiones inaccesibles para el disolvente.

Subclases

1. Es el resultado del empleo de disoluciones cuya concentración es insuficiente para completar una monocapa.
2. Se ha completado la monocapa.
3. Aparece una segunda rama en la curva, debido a la formación rápida de una segunda capa adsorbida sobre la primera.
4. La aparición en esta subclase puede indicar que se ha completado la segunda monocapa o bien se ha dado una reorientación de las moléculas de adsorbato.

max. La aparición de máximos en las isotermas de adsorción en disoluciones muy concentradas, se debe a que las fuerzas adsorbato-adsorbato causan desorción.

II.8 Modelos de adsorción

Los modelos teóricos más usados para describir los procesos de adsorción se describen a continuación.

II.8.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es una de las ecuaciones en la teoría de la adsorción más conocidas, teórica y experimentalmente mejor fundamentada.

Para la deducción de este modelo parte de los siguientes postulados

- La superficie del adsorbente es energéticamente homogénea.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- La adsorción termina con la formación de la monocapa.
- Las moléculas adsorbidas no se desplazan por la superficie del adsorbente.
- En determinadas condiciones (C, T) se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas de la fase líquida (o gaseosa).

Está representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K a_m} \quad \text{Ec. (1)}$$

Dónde: a es la cantidad de sustancia adsorbida por cada gramo de adsorbente, C_{eq} es la concentración en el equilibrio, a_m es la capacidad de la monocapa y K representa la fuerza de interacción entre el adsorbato y adsorbente (Ghanizadeh, 2010).

II.8.2 Modelo de Freundlich

Este modelo se usa para concentraciones o presiones moderadas o intermedias ya que a presiones (concentraciones) altas de acuerdo a su expresión, la cantidad de sustancia adsorbida tiende a infinito, la ecuación que define este modelo es la siguiente:

$$a = KC_{eq}^{1/n} \quad \text{Ec. (2)}$$

La forma linealizada de esta ecuación es:

$$\log a = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad \text{Ec. (3)}$$

Dónde: a es la cantidad de sustancia adsorbida por cada gramo de adsorbente a la concentración de equilibrio C_{eq} ; mientras que K y n son constantes empíricas que están asociadas con la cantidad máxima de sustancia adsorbida y la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato respectivamente (Ghanizadeh 2010).

II.8.3 Modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller)

Hay una gran cantidad de adsorbentes que sus isotermas de adsorción de diferentes sustancias no pueden ser explicadas por la teoría de la adsorción monomolecular (Langmuir), ya que evidentemente no siempre la adsorción concluye con la formación de la monocapa, sino que el proceso de la adsorción es acompañado por la formación de una, dos, etc. Para tratar de explicar la formación de multicapas, Brunauer, Emmett y Teller (1938) con base a las ideas de Langmuir y Polanyi (Teoría del Potencial de Adsorción) encontraron una ecuación que describe muy satisfactoriamente los distintos tipos de isotermas de adsorción encontradas experimentalmente. A esta ecuación se le conoce como ecuación de BET, la cual se basa en las siguientes suposiciones:

- Sobre la superficie del adsorbente se tiene un determinado número de centros iguales energéticamente.
- Se desprecian las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la primera, segunda, capas.

- Cada molécula de la primera capa representa un centro posible de adsorción para la formación de la segunda capa, cada molécula de la segunda capa representa un centro posible para la formación de la tercera, y así sucesivamente.

La ecuación de la isoterma de adsorción polimolecular (multicapas) es la siguiente:

$$a = \frac{a_m K \left(\frac{C_{eq}}{C_0} \right)}{(1 - C_{eq} C_0) [1 + (K - 1) C_{eq} C_0]} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde: a_m es la cantidad máxima de sustancia adsorbida en la monocapa y K es una constante que refleja el grado de interacción adsorbente-adsorbato, a es la cantidad de sustancia adsorbida en un gramo de adsorbente a la concentración de equilibrio C_{eq} y C_0 es la concentración del adsorbato a la temperatura experimental (Aguilar, 1985).

II.9 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es la base para determinar el desarrollo de un sistema continuo; a través de ella, se puede calcular la velocidad de adsorción del soluto y determinar el tiempo de residencia requerido para completar el proceso de adsorción. La cinética de adsorción puede ser descrita por un mecanismo de tres pasos consecutivos:

1. La transferencia de masa externa de solutos del seno de la solución a través de la película que rodea a las partículas del adsorbente, conocida como capa límite.
2. La difusión del soluto a través del líquido contenido en los poros y/o a través de las paredes del poro, llamada difusión interna o intrapartícula.
3. La adsorción-desorción entre el soluto y los sitios activos del adsorbente.

El tercer paso es muy rápido, por lo tanto, la velocidad de adsorción del soluto está limitada por la difusión intrapartícula en materiales porosos. En la Figura II.6 esquematiza los pasos 1 y 2. Varios modelos matemáticos se han propuesto para describir los datos cinéticos de adsorción. Estos modelos pueden clasificarse en modelos reacción (empíricos) y modelos de difusión. Ambos se aplican para describir los procesos de cinética de adsorción, sin embargo, son muy diferentes entre sí (García, 2009).

Los modelos de difusión son desarrollados considerándose tres etapas de la cinética como se muestra en la Figura II.6, mientras que los modelos empíricos, originados a partir de las cinéticas de reacción química, se basan en el proceso completo sin considerar las etapas anteriores.

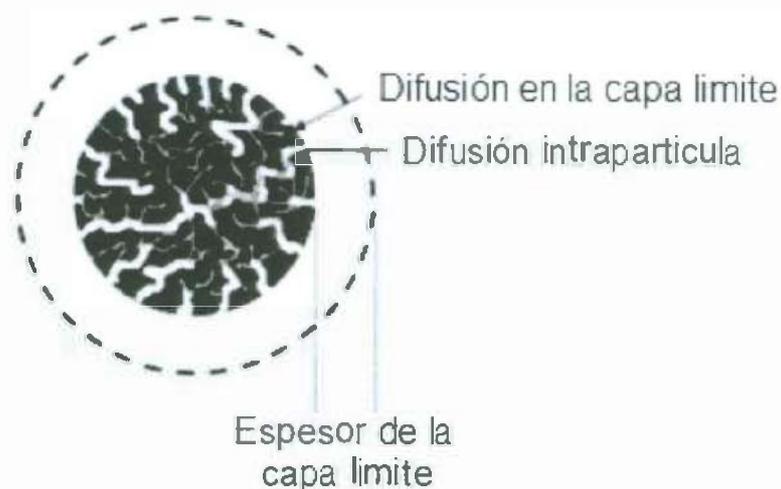


Figura II.6. Representación esquemática de la transferencia de masa en los poros del material adsorbente.

II.9.1 Modelos Empíricos de pseudo-primer orden

Es el modelo más sencillo y fue propuesto por Lagergren (1898), sugiere una ecuación para la adsorción de solutos de una solución líquida. Este modelo es el más utilizado para describir la adsorción de contaminantes como metales y

colorantes en soluciones acuosas, el cual se expresa con la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec. (5)}$$

Dónde: q_e y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en cualquier tiempo (min), respectivamente; K_1 es la constante de velocidad del pseudo-primer orden (1/min). Integrando la ecuación anterior para condiciones frontera de $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, resulta la siguiente ecuación:

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = K_1 t \quad \text{Ec. (6)}$$

Reacomodando la ecuación a su forma lineal se obtiene:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) + K_1 t \quad \text{Ec. (7)}$$

Al graficar $\ln (q_e - q_t)$ contra t se obtiene una línea recta. Los valores de q_e y K_1 se calculan de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta de la gráfica respectivamente.

II.9.2 Modelo Empíricos de pseudo-segundo orden

Este modelo es aplicado satisfactoriamente a la adsorción de metales, colorantes, aceites y sustancias orgánicas de soluciones acuosas, el cual representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en la monocapa en la superficie. Se basa en la capacidad de adsorción del sólido y se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde q_e y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en cualquier tiempo (min), respectivamente; K_1 es la constante de velocidad del pseudo-segundo orden (mg/g min).

Integrando y aplicando las condiciones fronteras $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, se obtiene la siguiente ecuación de Weber y Morris (1963):

$$q_t = K_{int} t^{1/2} \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde K_{int} es la constante de velocidad de difusión intrapartícula y q_t la cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t . Si al graficar $t^{1/2}$ contra q_t , la línea recta obtenida pasa por el origen, entonces la difusión intrapartícula es la etapa limitante de la cinética de adsorción, de no ser así, la cinética estaría limitada por la difusión en la película o capa límite (Weber, 1963).

II.10 Distribución de carga superficial

La distribución de carga superficial es la diferencia entre la carga de los moles de cationes, es decir positivas (q^+) y los moles de aniones (q^-), presentes en la superficie, la cual indica que tipo de moléculas pueden ser adsorbidas, es decir, cationes si la superficie presenta una distribución de carga negativa, y aniones si la carga superficial es positiva de modo que haya una compensación de cargas hasta llegar a un equilibrio.

Con la distribución de carga superficial se determina el valor de pH, donde el valor de la carga superficial es cero, llamada Punto de Carga Cero (PCC) y de ahí se parte para determinar el valor de pH de trabajo. Porque a valores de pH más bajos del PCC es decir en valores más ácidos; la carga superficial es positiva y se podrá remover aniones con mayor facilidad y a valores de pH más altos del PCC, valores más básicos, la carga superficial es negativa y por lo tanto se adsorberán cationes (Sposito, 1989).

II.11 Determinación de propiedades texturales de los nanomateriales

II.11.1 Superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro

La caracterización textural de un sólido, considera dos aspectos relacionados entre si, la superficie específica y la porosidad. La superficie específica (S_{esp}) de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia, en sólidos porosos el valor de S_{esp} , generalmente se expresa en unidades de m^2/g . La existencia de poros o cavidades en ciertos tipos de sólidos, les confiere grandes valores de superficie específica, así materiales como las zeolitas pueden presentar valores de S_{esp} de 600 a 700 m^2/g , y los carbones activados pueden llegar a tener valores de S_{esp} de más de 2000 m^2/g .

La S_{esp} puede encontrarse por medio de la teoría monomolecular de Langmuir o por la teoría polimolecular de BET, de donde se obtiene la capacidad en la monocapa a_m (mol/g). La superficie específica se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{esp} = a_m W_m N_A \quad \text{Ec. (10)}$$

Dónde: W_m es la superficie que ocupa una molécula en la monocapa (superficie elemental), y N_A es el número de Avogadro que es 6.02×10^{23} moléculas/mol.

Generalmente, para la determinación de la superficie específica se usa como adsorbato el Nitrógeno (N_2), cuya pureza debe ser la más alta posible ($\geq 99.9\%$), efectuando este proceso de adsorción a 77 K, en la mayoría de los adsorbentes la superficie que ocupa la molécula de N_2 en la superficie es de 16.2 Å. De esta forma conociendo la superficie que ocupan las moléculas W_m y calculando el valor de la capacidad de la monocapa (a_m) a partir de la isoterma de adsorción con el adsorbato elegido es posible calcular la superficie específica del adsorbente (Aguilar, 1985).

Para la obtención del volumen total de poro, diámetro de poro y distribución del tamaño de poro, se determinan con el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Este método asume que la adsorción en sólidos mesoporosos con poros cilíndricos sigue dos procesos secuenciales, el primero es la adsorción de la monocapa en la superficie del sólido seguido del proceso de condensación capilar. Éste segundo proceso puede ser descrito tanto con la ecuación de Cohan (para la curva de adsorción) o por la ecuación de Kelvin (para la curva de desorción) que se presenta a continuación (Lowell, 1984):

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma\bar{V}}{rRT} \cos \theta \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde los términos γ y \bar{V} son la tensión superficial y el volumen molar del líquido respectivamente, r es el radio de poro y θ es el ángulo de contacto.

Capítulo III. Metodología Experimental

III.1 Reactivos

Para la preparación de los precursores de los nanomateriales se utilizaron los siguientes reactivos (Tabla III.1).

Tabla III.1. Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Suministrador
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98 %	Spectrum
Tetracloropaladato de potasio	K_2PdCl_4	98 %	Sigma-Aldrich

Para el estudio de la adsorción en nanomateriales se utilizó una solución 1000 ppm de arsénico estándar (H_3AsO_4) al 98 % suministrado por Merck.

III.2 Preparación de nanomateriales

Los precursores de los nanomateriales se obtuvieron por impregnación a volumen incipiente. Por lo tanto fue necesario conocer el volumen mínimo de impregnación, adicionando lentamente agua sobre una cantidad determinada de material soporte en forma de polvo hasta que éste quede totalmente cubierto por el líquido. El volumen incipiente fue de 1.7 mL/g para el SBA-15.

Una vez conocido el volumen de impregnación, se disolvió la cantidad necesaria de sulfato de cobre en este volumen de agua para obtener una cantidad determinada del precursor de cobre metálico y se procedió a la impregnación del soporte. Para ello, se adicionó la disolución precursora sobre el soporte en forma de polvo y se agitó con una espátula suavemente para conseguir una distribución lo más homogénea posible de la disolución sobre el soporte.

Una vez finalizado el proceso de impregnación, se dejó secar el sólido obtenido a 40 °C en una estufa durante 12 h y después se calcinó a 550 °C/6 horas para la eliminación de los sulfatos. Este mismo procedimiento se realizó para obtener el nanomaterial de paladio.

III.3 Caracterización

III.3.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)

La determinación experimental de cobre y paladio en los nanomateriales, se realizó por la técnica de Absorción Atómica. Este análisis se llevó a cabo en el equipo AA240FS de la marca Varian. Las condiciones del equipo para el análisis de cobre, fueron: Intensidad de lámpara de 4.0 mA, longitud de onda de 324.8 nm. Para el paladio se trabajó con una intensidad de lámpara de 5.0 mA, longitud de onda de 247.6 nm, utilizando para esto una llama de acetileno-aire.

III.3.2 Adsorción de N₂ a 77 K

Los parámetros texturales de nanomateriales estudiados en la adsorción de arsénico se evaluaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un analizador de superficie específica y porosidad Micromeritics ASAP 2020. Se determinó de esta manera la superficie específica. El estudio de la distribución de tamaño de poros se obtuvo por el método BJH (Lowell, 1984) aplicado a la rama de desorción para determinar el volumen y tamaño de poro. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de limpieza desgasificándolas a 200 °C y a una presión \approx 2.7 Pa durante 12 h.

III.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopia electrónica es una técnica que permite obtener información acerca de la morfología de la especie estudiada, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra utilizada.

Así, la microscopía electrónica de transmisión (MET) necesita cantidades de muestra mucho más pequeñas, por debajo del nanómetro. Por otro lado, la mayor interacción de los electrones con la materia permite observar fenómenos de difracción muy débiles que en muchos casos no son detectados por métodos de difracción de rayos X o de neutrones.

A pesar de sus múltiples ventajas, la microscopía conlleva también a una serie de desventajas como la baja representatividad de los datos obtenidos, pues la cantidad de muestra observada es siempre una minúscula cantidad de la muestra original.

Las micrografías electrónicas de transmisión (MET) de las muestras se obtuvieron con un microscopio de transmisión JEOL JEM2DIOF. Ambas muestras se dispersaron en etanol y se colocó el adsorbente paladio en una rejilla de cobre de 3.5 mm de diámetro, mientras que el adsorbente de cobre utilizó una rejilla de oro.

III.3.4 Determinación de la distribución de carga superficial

Para determinar la distribución de la carga superficial se utilizaron iones H^+ y OH^- . Por lo que se preparó una solución iónica de Cloruro de Sodio ($NaCl$) 0.1N y de esta se tomaron alícuotas para ajustarse a valores de pH en un intervalo de 2 a 12. El ajuste de estas soluciones se hizo agregando pequeñas cantidades de ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio ($NaOH$) con una concentración de 1 N, de acuerdo al valor de pH al que se quiere llegar. Una vez que están preparadas todas las disoluciones ajustadas al pH correspondiente, se pusieron en contacto con 10 mL de cada solución con 0.01 g de nanomaterial en agitación constante durante 24 horas; posteriormente, se midió el pH de cada solución en contacto con el adsorbente.

Después de la primera medición de pH se realizarán varias mediciones del pH de las soluciones hasta que el pH de cada solución se mantenga constante.

Posteriormente se calcularon la cantidad de iones H^+ y OH^- , es decir la cantidad de carga adsorbida, obteniéndose así, el comportamiento de la carga superficial en los adsorbentes a estudiar, graficando la cantidad de iones H^+ y OH^- contra el pH de la solución inicial.

III.3.5 Determinación de la acidez y basicidad

Para estudiar la acidez y basicidad del adsorbente se prepararon dos soluciones una de 0.02 N de HCl y otra de 0.02 N de NaOH, a las cuales se les midió el pH y se pusieron en contacto 10 mL de éstas soluciones con 0.01 g de nanomaterial durante 24 horas. Posteriormente se les midió el pH y se determinó la acidez y basicidad de los adsorbentes mediante el cambio del pH de las soluciones en contacto.

III.4 Estudios de la adsorción de arsénico en los nanomateriales

En esta etapa del trabajo se realizó la adsorción del arsénico a diferentes condiciones de temperatura y pH, con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas.

Se midió la adsorción de arsénico a una concentración inicial de 1 ppm a temperaturas de 25, 35 y 45 °C y a pH menor, igual y mayor al punto de carga cero tomando en cuenta la distribución de la carga superficial del nanomaterial. En estos experimentos se pusieron en contacto 0.05 g de nanomaterial con 5 mL de la solución inicial de arsénico a las diferentes condiciones de temperatura y pH durante 24 horas en agitación constante de 80 rpm. Para obtener la concentración final se separó la solución en contacto con el adsorbente y se enriqueció la muestra con 5 mL de arsénico a una concentración de 25 ppm. Se enriqueció de igual forma para obtener la concentración inicial. El análisis de arsénico se realizó por Absorción Atómica, en un AA240FS de la marca Varian, a una longitud de onda de 193.7 nm, se utilizó acetileno-óxido nítrico como gas.

Después se calculó la cantidad de arsénico adsorbido por el nanomaterial con la siguiente fórmula:

$$a = \frac{v(C_i - C_{eq})}{m} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde a es la cantidad adsorbida, v es el volumen de la solución de As utilizada, C_i es la concentración inicial de As, C_{eq} es la concentración final de As y m es la masa de nanomaterial utilizado.

- Una vez determinadas las condiciones óptimas de temperatura y pH a las cuales se obtuvo la mayor capacidad de adsorción de As en el nanomaterial, se continuó con el estudio más detallado de la adsorción del As en los nanomateriales a través de isothermas de adsorción con estas condiciones.

III.4.1 Estudio de la cinética de adsorción para arsénico

El estudio de la cinética de adsorción se realizó utilizando una disolución de 1 ppm a diferentes tiempos de contacto (0,25, 0.5, 1, 3, 6, 12 y 24 horas) a la temperatura y pH óptimos; se pusieron en contacto 0.05 g de adsorbente con 5 mL de solución de As en agitación constante de 80 rpm.

A cada tiempo correspondiente se retiró la solución que está en contacto con el adsorbente y se enriqueció con 5 mL de la concentración de arsénico de 25 ppm, también se enriqueció la concentración inicial. Posteriormente se midieron las muestras en Absorción Atómica y con los datos ya obtenidos se obtuvo la cantidad de sustancia adsorbida por el nanomaterial en cada tiempo establecido (Ec. 12). Con este estudio se encontró el tiempo óptimo al cual se alcanza el equilibrio para llevar a cabo la construcción de las isothermas de adsorción.

III.4.2 Estudio de las isothermas de adsorción

La construcción de isothermas de adsorción de As se realizó en un intervalo de concentraciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 ppm, a la temperatura, pH y tiempos óptimos, puestas en contacto 0.05 g del nanomaterial en 5 mL de cada solución a 80 rpm. Pasado el tiempo se retiró la solución que está en contacto con el adsorbente y se repitió el procedimiento para enriquecer la concentración inicial y final para posteriormente medir las muestras en Absorción Atómica.

Una vez determinada la cantidad de sustancia adsorbida en el adsorbente (Ec.12) se graficó contra la concentración en equilibrio para obtener las isothermas de adsorción del nanomaterial; posteriormente se llevó a cabo la interpretación de los datos obtenidos experimentalmente por los modelos de Langmuir y Freundlich.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Como se mencionó en el capítulo III, se prepararon los nanomateriales soportados sobre el material mesoporoso tipo SBA-15, por el método de impregnación a volumen incipiente para estudiar la adsorción de Arsénico. Para la preparación de los nanomateriales se utilizó sulfato de cobre y tetracloro potasio paladio (II), a los cuales se les realizó un tratamiento térmico para la obtención de nanopartículas de CuO y PdO soportados en SBA-15. Para posteriormente someterlos a diferentes estudios.

IV.1 Caracterización

Estos nanomateriales se caracterizaron usando técnicas tales como, Absorción Atómica, Adsorción de N₂ a 77 K y MET, los resultados se describen a continuación:

IV.1.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)

Para determinar el porcentaje másico de cobre y paladio en los adsorbentes preparados mediante el método de impregnación a volumen incipiente, se utilizó la técnica de Absorción Atómica. La carga de los adsorbentes soportados en SBA-15 fue del 1 y 10 % para paladio y cobre, respectivamente.

IV.1.2 Adsorción de N₂ a 77 K

La determinación de las propiedades texturales, se ha llevado a cabo a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isothermas obtenidas para el soporte y los nanomateriales de cobre y paladio soportados en este se observan en la Figura IV.1. Las isothermas del soporte SBA-15, 10Cu/SBA y 1Pd/SBA se ajustan a las de tipo IV según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (Aguilar, 1985). Se puede observar en la isoterma del SBA-15 un ciclo estrecho de histéresis del tipo H1 característico de los sólidos mesoporosos, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí y casi

verticales a presiones relativas intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías de poros:

- Poros cilíndricos abiertos por los dos extremos
- Poros con radio de la parte más ancha igual a dos veces el de la parte más estrecha.
- Poros en forma de "tintero" con cuello corto y estrecho.

Se observa un ligero ensanchamiento del ciclo de histéresis por parte de los nanomateriales soportados en comparación con el que presenta la isoterma del SBA-15, por lo que se asemejan a los de tipo H2 parecidos a los de cuello de botella.

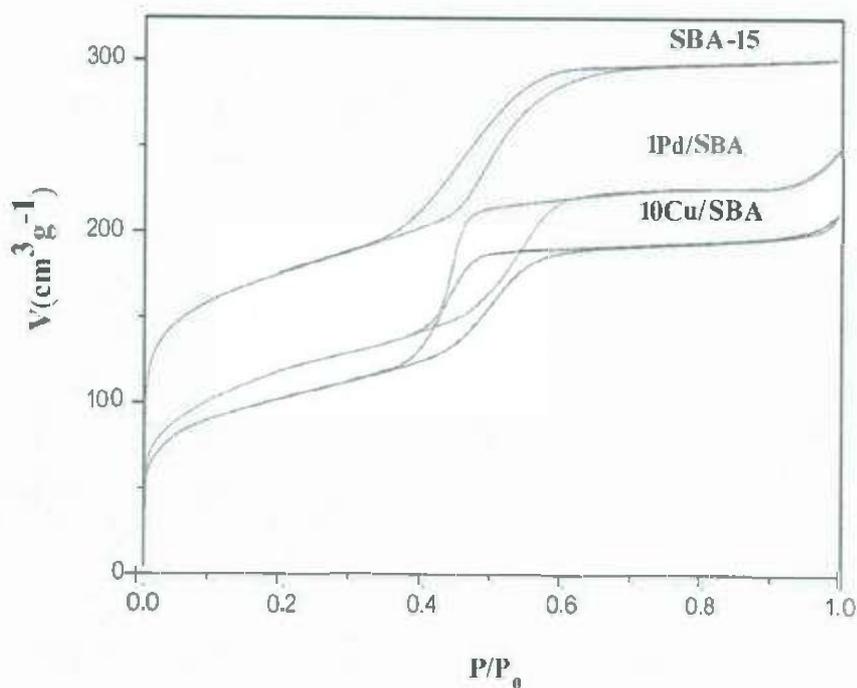


Figura IV.1. Isotermas de Adsorción de N₂ a 77 K del soporte SBA-15 y los nanomateriales.

La Tabla IV.1 resume los parámetros texturales de las muestras del soporte y los nanomateriales; puede observarse que la incorporación de cobre en el SBA-15 provoca una disminución en la superficie específica del material de partida, esta disminución es de 55.6 % para el adsorbente 10Cu/SBA. La disminución de los parámetros texturales podría indicar que al tener un mayor número de partículas (Cu^{2+}), pueden estar bloqueando u obstruyendo un mayor número de poros y por eso la disminución drástica de la superficie específica (Sakthivel et al., 2013).

Tabla IV.1. Superficie específica del soporte SBA-15 y los nanomateriales.

Materiales	S_{BET}(m²/g)	d_p(nm)	V_p(cm³/g)
SBA-15	580.64	3.28	0.46
1Pd/SBA	411	4.1	0.4
10Cu/SBA	368.96	3.54	0.33

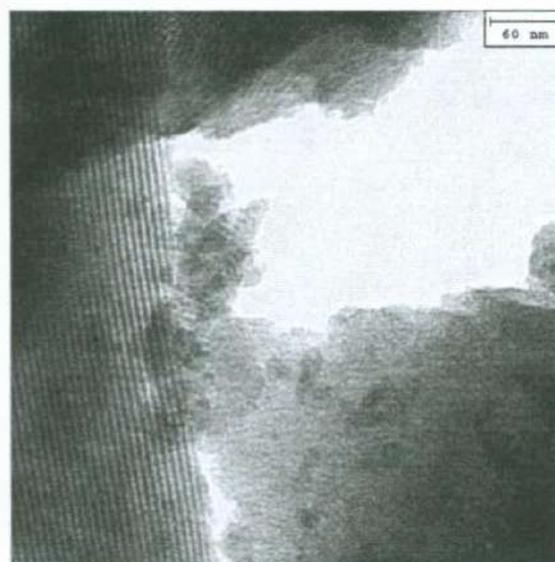
S_{BET} = Superficie específica d_p = Diámetro de poro V_p = Volumen de poro

IV.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de los nanomateriales de cobre y paladio soportados en SBA-15 se muestran en la Figura IV.2. Para ambos adsorbentes se puede observar el arreglo de mesoporos hexagonales bien ordenado y se confirma que la estructura del material SBA-15 no se ve afectada por el incremento de carga de cobre o paladio en su superficie. Los poros cilíndricos pueden observarse por arriba y por los lados, pudiendo distinguir entre la boca de los poros y la pared del poro, dependiendo de cómo llegue el haz de electrones a la muestra. Se observa también que con el incremento de carga metálica se disminuye la dispersión de la fase metálica sobre la superficie.



1Pd/SBA



10Cu/SBA

Figura IV.2. Micrografías MET de los nanomateriales.

IV.1.4 Distribución de carga superficial

En las Figuras IV.3 y IV.4 se muestra la distribución de la carga superficial de los nanomateriales 1Pd/SBA y 10Cu/SBA; éstos presentan una distribución de carga cercana a cero en un intervalo de pH de 5 a 8, siendo su PCC el valor de pH cercano a 5 para ambas muestras. Sin embargo, a valores más bajos de pH 5 predominan las cargas positivas y se podrán adsorber con mayor facilidad las especies aniónicas, mientras que a valores mayores de pH 9 predominan las negativas y se adsorberían con mayor facilidad especies catiónicas (Carol et al., 2009).

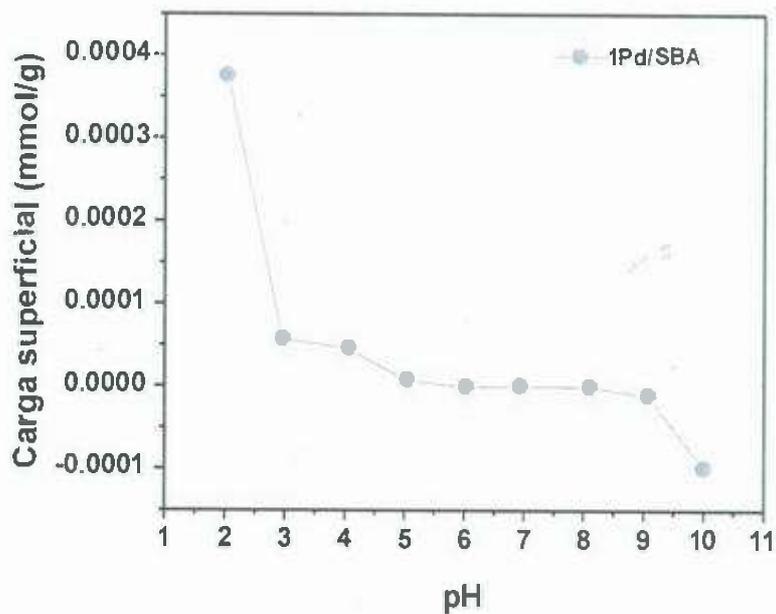


Figura IV.3. Distribución de la carga superficial del nanomaterial 1Pd/SBA.

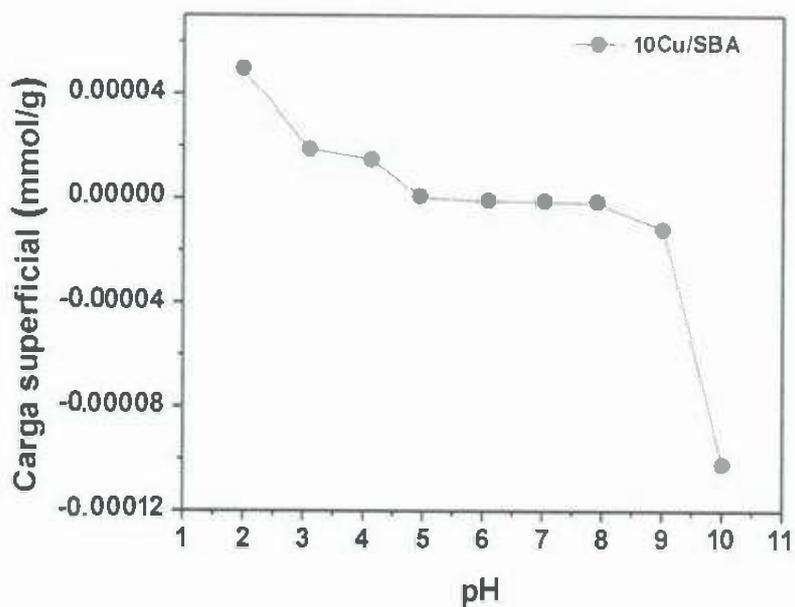


Figura IV.4. Distribución de la carga superficial del nanomaterial 10Cu/SBA.

En la Tabla IV.2 se muestran los valores de los PCC, acidez y basicidad para los nanomateriales en estudio. El nanomaterial 1Pd/SBA presenta un PCC en un pH de 5.518 por lo que se dice que es un material ácido y se corrobora con el valor de acidez ya que es mayor al de basicidad; de igual forma, el nanomaterial 10Cu/SBA tiene un valor de pH de 5.14, sin embargo presenta una mayor basicidad.

Con los resultados de la distribución de carga superficial y PCC sabemos que a valores por debajo de pH 5 y por arriba de pH 8 hay una mayor cantidad de cargas superficiales positivas y negativas, respectivamente.

Tabla IV.2. Valores del PCC, acidez y basicidad de los nanomateriales.

Adsorbente	PCC	Acidez	Basicidad
1Pd/SBA	5.52	2.22	0.84
10Cu/SBA	5.14	0.03	2.00

IV.2 Estudio de la adsorción de arsénico en los nanomateriales

IV.2.1 Adsorción de As a diferentes temperaturas y valores de pH

Se realizó el estudio de la adsorción de arsénico en los nanomateriales de cobre y paladio a una temperatura constante de 25, 35 y 45 °C y a valores de pH de 4, 5 y 6. En general, los resultados obtenidos se muestran a continuación, donde se observa que entre los dos adsorbentes, el paladio muestra una mejor adsorción que el cobre. La temperatura óptima fue de 45 °C en ambos nanomateriales, sin embargo el adsorbente de cobre presenta una mejor adsorción a un pH 4 y en el caso del paladio a un pH 5, siendo estas las condiciones óptimas donde mejor se adsorbe el As del agua. Este resultado nos indica que el arsénico (V) es adsorbido por los nanomateriales de Cu y Pd debido a fuerzas de atracción intermoleculares, ya que según la distribución de carga superficial el As pentavalente (H_3AsO_4) a un valor de pH entre 4 y 5 se encuentra como una especie con valencia 5+ (ver Figura II.3). Dicha fuerza

intermolecular causa una atracción entre el As y los nanomateriales que son de valencia positiva, por lo que existe una mayor capacidad de adsorción bajo estas condiciones.

En primera instancia se realizó el estudio de la adsorción de As en los nanomateriales a 25 °C a diferentes pH (4, 5 y 6), cuyos resultados pueden mostrarse en la Figura IV.5. Se observa que se lleva a cabo una mayor adsorción a pH 6 para ambos nanomateriales.

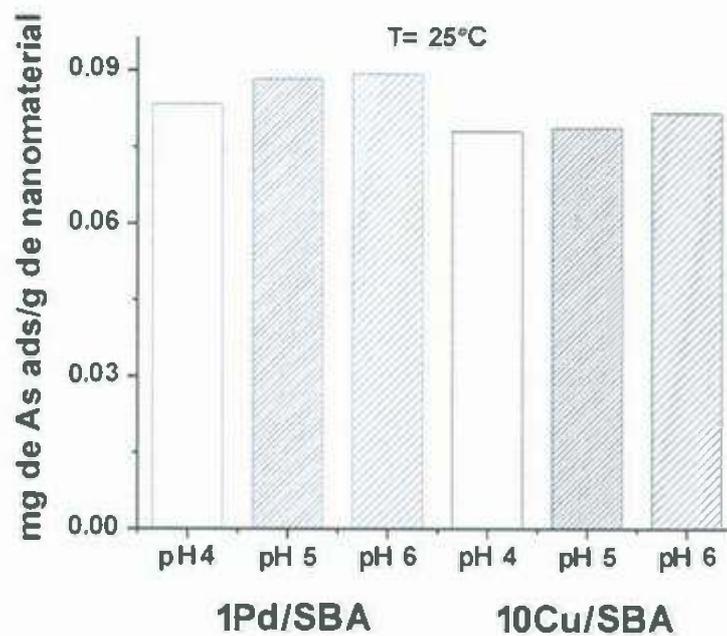


Figura IV.5. Adsorción de As en los nanomateriales a diferentes valores de pH a una temperatura de 25 °C.

Posteriormente se realizaron los estudios de adsorción a las temperaturas de 35 y 45 °C (Figura IV.6 y IV.7), donde a 35 °C el pH de 6 sigue siendo el más óptimo para la adsorción de As en ambos nanomateriales. Sin embargo, a la temperatura de 45 °C se mostró que hay una mejor adsorción entre el pH 4 para el Cu y el pH 5 para el paladio, por lo que el pH 6 deja de ser el más propicio para una mayor adsorción de As en ambos nanomateriales.

Debido a éstos resultados las condiciones óptimas para realizar los estudios de adsorción, son a pH 4 y 5 para los nanomateriales de Cu y Pd a una temperatura de 45 °C, respectivamente.

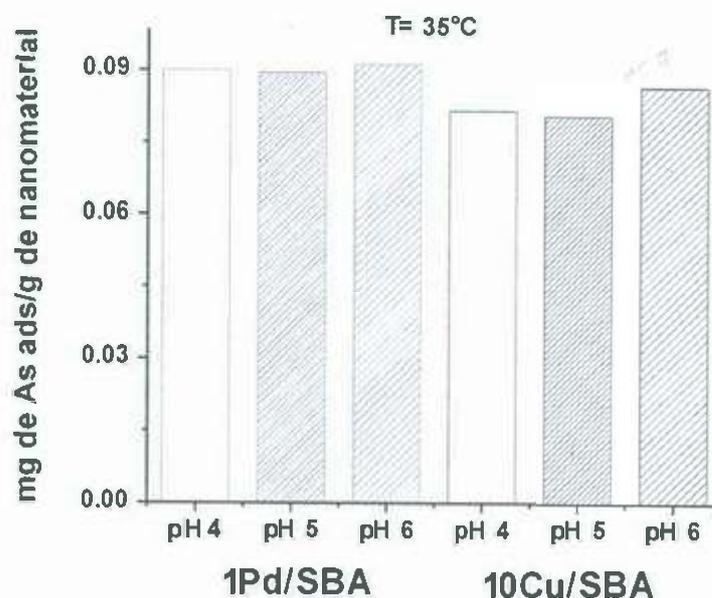


Figura IV.6. Adsorción de As en los nanomateriales a diferentes valores de pH a una temperatura de 35 °C.

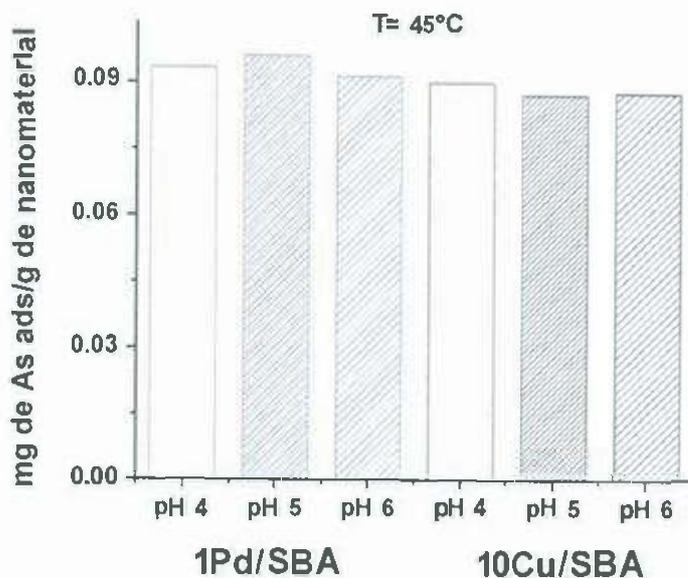


Figura IV.7. Adsorción de As en los nanomateriales a diferentes valores de pH a una temperatura de 45 °C.

IV.2.2 Estudio de la cinética de adsorción

Las cinéticas de adsorción de As y los nanomateriales se muestran en la Figura IV.8. Donde ambos nanomateriales alcanzan el equilibrio casi al mismo tiempo aproximadamente a partir de 180 min; de igual forma se observa que el paladio es el nanomaterial que más As adsorbe con una capacidad de adsorción de 0.095 mg de As adsorbidos/g de nanomaterial en comparación con 0.089 mg de As adsorbidos/g de nanomaterial de cobre.

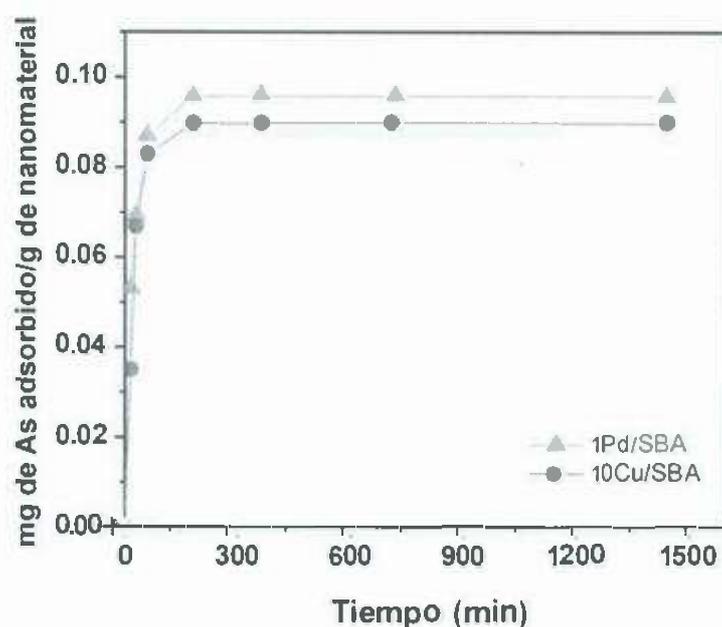


Figura IV.8. Cinéticas de adsorción de As en los nanomateriales a 45 °C.

En la Tabla IV.3 se muestran los valores de los ajustes de las cinéticas de adsorción a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Se observa que las cinéticas se ajustan al modelo pseudo-segundo orden con una correlación de 0.999. De igual forma, se observa que la capacidad de adsorción en el equilibrio de este modelo es similar a la obtenida experimentalmente, lo cual corrobora que las cinéticas de adsorción se ajustan correctamente al modelo pseudo-segundo orden.

Tabla IV.3. Ajuste de las cinéticas de adsorción a los modelos cinéticos de adsorción.

Muestra	Q _e (mg/g) exp	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
		Q _e (mg/g)	K ₁ (1/min)	R ²	Q _e (mg/g)	K ₂ (mg/g min)	R ²
10Cu/SBA	0.089	0.011	0.009	0.671	0.090	1.191	0.999
1Pd/SBA	0.095	0.013	0.015	0.812	0.096	1.482	0.999

Para comprender de mejor manera el proceso cinético de adsorción se necesita conocer cual etapa es la determinante en este proceso (la difusión de la capa límite o la difusión intrapartícula), ya que el modelo pseudo-segundo orden solo proporciona información del proceso completo de adsorción. Por lo tanto, se realizó el ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de difusión de Weber-Morris (Weber-Morris, 1963) que indica si la pendiente de la gráfica Q_e vs t^{1/2} pasa por el origen quiere decir que la difusión intrapartícula es la etapa limitante del proceso cinético de adsorción. De lo contrario, está involucrado otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula. (Sinan, 2006)

De igual forma se obtuvieron tres diferentes regiones que representan las diferentes etapas del proceso de adsorción, en donde la primera región indica el transporte de las moléculas del As en la superficie de los nanomateriales (difusión externa), la segunda región describe la adsorción gradual del As que corresponde a la etapa de la difusión intrapartícula (difusión interna). Esta etapa controla la velocidad de adsorción y la tercera región (adsorción) donde se encuentra la meseta horizontal que se atribuye al establecimiento del equilibrio y es aquella donde ocurre la adsorción sobre los sitios activos de la superficie del adsorbente. Este comportamiento se ha encontrado en estudios previos (Sánchez, 2012).

En las siguientes Figuras IV.9 a IV.10 se muestran los resultados de la difusión intrapartícula del As en los adsorbentes, donde se pueden observar solo dos regiones, la primera que corresponde al proceso completo de difusión

intrapartícula (externa e interna), debido a que en esta región se observa un mayor incremento en la cantidad de sustancia adsorbida y además que es la etapa más lenta del proceso de adsorción, y la segunda etapa que pertenece a la adsorción en todos los sitios activos en la superficie de los nanomateriales hasta alcanzar el equilibrio. En este caso se puede decir que la difusión interna y externa ocurren en paralelo y la adsorción ocurre en serie, respecto a las primeras.

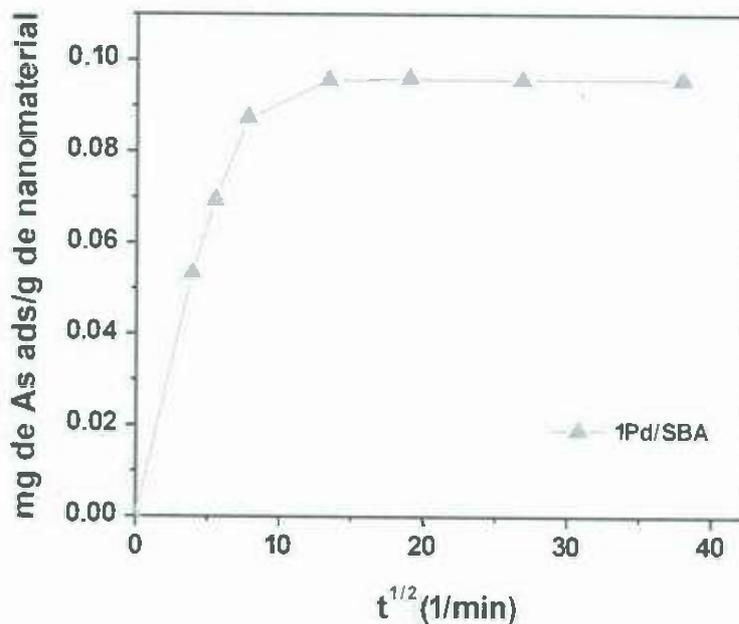


Figura IV.9. Ajuste de difusión intrapartícula del As en el 1Pd/SBA.

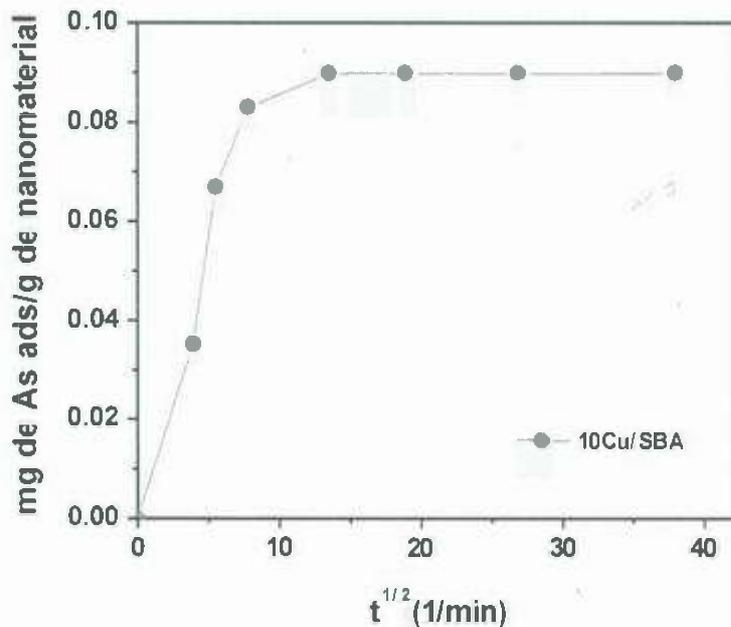


Figura IV.10. Ajuste de difusión intrapartícula del As en 10Cu/SBA.

En la Tabla IV.4 se muestran los parámetros de la difusión intrapartícula de la adsorción de As en los nanomateriales, en donde se observa que la constante de difusión intrapartícula (K_{dis1}) es mayor que la de adsorción (K_{dis2}), por lo tanto el proceso controlante es la difusión, debido a que la adsorción se incrementa rápidamente mientras las moléculas del As se difunden a través de todo el nanomaterial, para posteriormente mantenerse constante, indicando que se ha alcanzado el equilibrio.

Por otro lado, al comparar las constantes de difusión intrapartícula para los dos nanomateriales se observa que la K_{dis1} (1Pd/SBA) es casi igual K_{dis1} (10Cu/SBA), indicando que la difusión del As en ambos materiales es efectiva.

Tabla IV.4. Parámetros de difusión intrapartícula de la adsorción de As en los nanomateriales.

Muestra	K_{dis1}	R^2	K_{dis2}	R^2
1Pd/SBA	0.01	0.995	0.0000002	0.9903
10Cu/SBA	0.012	0.9194	0.0000004	0.9774

Sin embargo, los bajos valores de los ajustes (R^2) y del hecho que la pendiente de la difusión intrapartícula no pasa por el origen, permite deducir que esta etapa no es el único mecanismo que controla la velocidad de adsorción, lo que se corrobora ya que también el proceso de adsorción puede ser descrito por modelo pseudo-segundo orden.

Por lo tanto estos resultados sugieren que el proceso cinético de adsorción en estos materiales es complejo e influyen tanto la difusión en la etapa límite como la difusión intrapartícula, este comportamiento se ha reportado en la adsorción de As en nanopartículas de hierro (Vitela, 2013).

IV.2.3 Estudio de las isotermas de adsorción

En las Figuras IV.11 a IV.12 se muestran las isotermas de adsorción de As en los nanomateriales, y sus ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich a las condiciones óptimas de pH y temperatura obtenidas, las cuales son para el adsorbente de paladio y cobre a un pH de 5 y 4, a 45 °C, para el estudio en el equilibrio del proceso de adsorción. En la Figura IV.11 se observa que el 1Pd/SBA presenta un tipo de isoterma de clase S, subclase 3, (Giles, 1960), esto quiere decir, según la literatura, que las moléculas del adsorbato (As) tienen una atracción moderada hacia las fuerzas de atracción del adsorbente y con una orientación probable de manera vertical o inclinada, apareciendo una segunda capa adsorbida en la curva sobre la primera debido a que aumenta la afinidad del adsorbato después de haberse adsorbido algunas moléculas de éste debido a fuerzas de enlace intermoleculares. Para el 10Cu/SBA

(Figura IV.12) el tipo de isoterma presente es de clase L, subclase 4, lo que sugiere que al igual que el 1Pd/SBA la adsorción cede de manera rápida al comienzo de la adsorción impidiendo que la adsorción prosiga con moléculas adsorbidas orientadas de forma horizontal para posteriormente se siga adsorbiendo hasta la formación de una segunda monocapa y una posible reorientación de las moléculas del As. La presencia del Pd y Cu en la sílice mesoporosa SBA-15 tiene un efecto en el proceso de adsorción y éste se aprecia en las isotermas debido a la disminución de la capacidad de sustancia adsorbida conforme aumenta el contenido de metal, el cual disminuye en el soporte 1Pd/SBA > 10Cu/SBA con valores de 0.092 y 0.090 mg de As adsorbidos por cada g de nanomaterial, respectivamente.

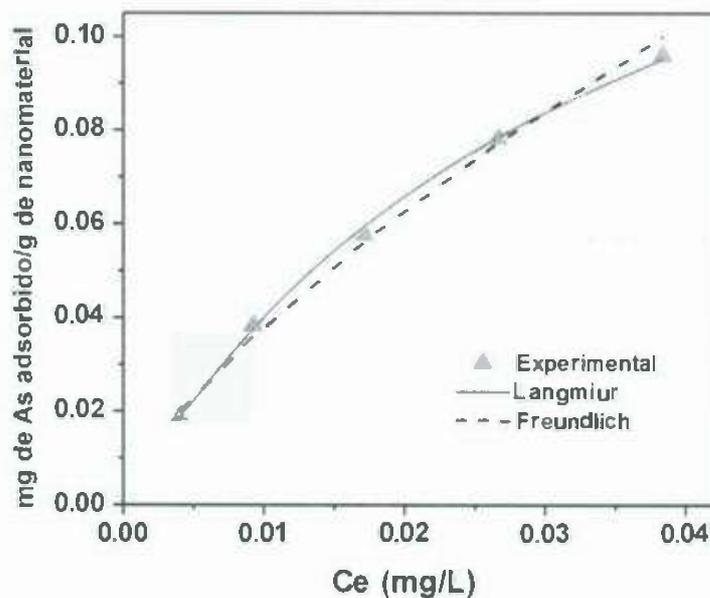


Figura IV.11. Isotherma de adsorción de As en 1Pd/SBA.

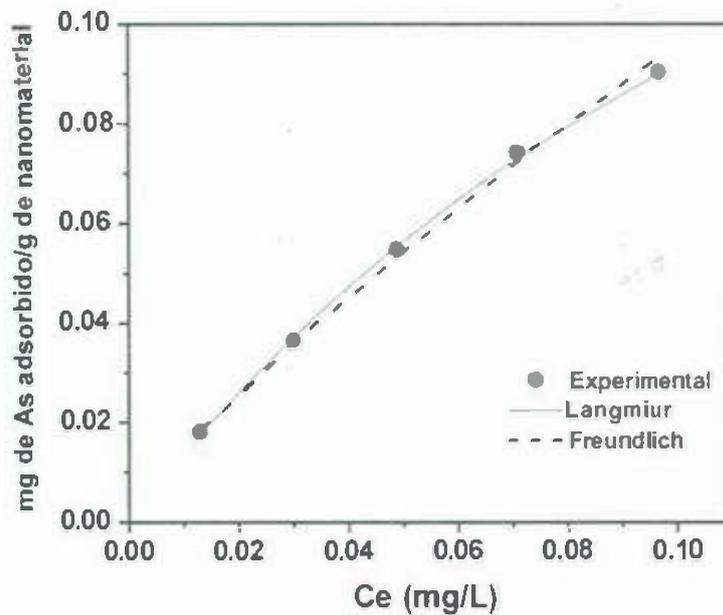


Figura IV.12. Isotherma de adsorción de As en 10Cu/SBA

Esta información obtenida a partir de las isotermas de adsorción se complementa a través del ajuste a modelos teóricos de adsorción por lo tanto se realizó el ajuste a modelos que nos describen capacidades de adsorción y el grado de interacción entre el adsorbato y adsorbente.

En la Tabla IV.5 se muestran los valores obtenidos de los parámetros de los modelos de adsorción a los cuales fueron ajustadas las isotermas de adsorción de As en los nanomateriales. Se puede observar que el modelo que muestra un mejor ajuste es al modelo de Freundlich, el cual es un modelo empírico que describe la fuerza de interacción entre el adsorbato y adsorbente (n) y la cantidad máxima de sustancia adsorbida (K). Para este modelo, el 10Cu/SBA muestra la menor interacción con As y la menor capacidad máxima de As adsorbido en comparación con el nanomaterial 1Pd/SBA que muestra la mayor interacción con el As y la mayor capacidad máxima de adsorción de este elemento. Con el ajuste al modelo de Freundlich, los valores de cantidad de sustancia máxima adsorbida encontrada, indican que a concentraciones más bajas se obtendría mejor ajuste, por otro lado con el modelo de Langmuir se

observó que la fuerza de interacción entre el adsorbato y adsorbente (K) es mayor para el 1Pd/SBA, además de que mostro un buen ajuste; pero sin embargo la capacidad en la monocapa es menor al del 10Cu/SBA.

Tabla IV.5. Parámetros de los ajustes de las isotermas de adsorción en los nanomateriales.

Muestra	Langmuir			Freündlich		
	a_m	K	R^2	n	K	R^2
1Pd/SBA	0.185	27.683	0.994	1.38	1.068	0.994
10Cu/SBA	0.248	5.883	0.982	1.234	0.617	0.999

Capítulo V. Conclusiones

1. La cantidad de carga metálica presente en el adsorbente; modificó sus propiedades texturales, como la disminución de la superficie específica, volumen de poro, acidez y PCC.
2. La capacidad de adsorción de As en los adsorbentes está determinada por la presencia de sitios activos ácidos a $\text{pH} < 5$ en la superficie de los nanomateriales que permite la adsorción de As (V) debido a las fuerzas intermoleculares.
3. A valores de $\text{pH} 4$ y $\text{pH} 5$ y a temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$ hay una buena adsorción de As por lo tanto, las fuerzas de interacción entre As-Pd o As-Cu son más fuertes que las interacciones entre el As y los sitios del soporte.
4. Los estudios de la cinética de adsorción indican que en el adsorbente 1Pd/SBA la molécula de arsénico es más rápida en comparación con el 10Cu/SBA, debido posiblemente a la disminución de poro con el incremento de carga metálica.
5. La disminución de carga paladio en el soporte mejoró la capacidad de adsorción de As debido a una mayor interacción de este elemento con el centro de adsorción del Pd.
6. Con la obtención de las condiciones óptimas fue posible estudiar la adsorción con otros adsorbentes, permitiendo así conocer la naturaleza de los sitios de adsorción de nuevos metales.
7. El estudio de adsorción con los nanomateriales Cu y Pd soportados en SBA-15, mostraron resultados efectivos para la remoción de As en aguas contaminadas, logrando remover un 99% utilizando 1Pd/SBA y un 96% con 10Cu/SBA, bajando las concentraciones de As a niveles bajos en aguas superficiales según la NOM-127-SSA1-1994.

Capítulo VI. Recomendaciones

Se recomienda dar un seguimiento a este trabajo utilizando nuevas formas de síntesis de nanomateriales, ya sea de Cu, Pd u otros para poder continuar con el estudio de la adsorción de As en aguas contaminadas.

Se recomienda optimizar los valores de pH, temperatura y tipo de adsorbente para disminuir aún más los niveles de As.

Se recomienda disminuir el porcentaje másico del adsorbente Cu al 1% para ver su comportamiento como adsorbente.

Se recomienda un estudio para la regeneración de los nanomateriales por medio de diferentes métodos como presión y temperatura.

Bibliografía

- Aguilar, Gelacio. 1985. *Adsorción Y Catálisis*: Universidad Autónoma de Puebla.
- Alguacil, Francisco José, et al. 2004. "Precipitación De Arsénico Desde Efluentes Metalúrgicos." *Revista de Metalurgia* 412: 409-412.
- Antilén M., Amiama F., Otaiza M., Armijo F., Escudey M., Pizarro C., Miranda A. (2015). A new methodology to evaluate adsorption capacity on nanomaterials. Springer. DOI 10.1007/s11051-015-3016-3.
- Bissen M., Frimmel F.H., 2003a. Arsenic - a review. - Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31(1), 9-18.
- 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 (2009) 406-411. University of Wyoming, Laramie, WY, USA.
- Castro A., Torres L.G. e Iturbe R.(2003). Risk of aquifers contamination in Zacatecas, Mexico, due to mine tailings. *Memories. 10th International Conference on Tailings and Mine Waste*. Vail, CO, pp 255-262.
- Cornejo, M(2007). Evaluación del efecto del Arsénico y Cadmio. Tesis de Grado - USFQ. Quito Ecuador.
- Duker, A., Carranza E. y Hale, M. 2004. Arsenic geochemistry and Elath. *Environmental International*. vol. 31: 631-641.
- Fiol N. y Villaescusa I. (2001). Adsorción de Cu (II) y Pb (II) de disoluciones acuosas y residuos de pinyol de oliva. Tesina de Licenciatura, Departamento de Ingeniería 226 F. Mejía-Zamudio et al. *Química Agraria y Tecnología Agroalimentaria*. Universidad de Gerona, Gerona, España, 13 p.
- García Reyes, B. B. 2009. *Biosorption of Chromium (III) by Agro-Waste Materials: Characterization, Sorption-Desorption Studies, Mechanism, and Adsorption Kinetic Experiments*. Tesis De Doctorado. México: Instituto Potosino de Investigación Ciencia y Tecnología A.C.
- Ghanizadeh, G., Ehrampoush, M.H., Ghaneian M.T. 2010. *Application of Iron Impregnated Activated Carbon for Removal of Arsenic from Water*. University of Medical Sciences, Tehran, Iran.: Department of Environmental Health, Health School and Health Research Center.

- Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. 1960. *Studies in Adsorption. Part Xi. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*. The Royal College of Science and Technology, Glasgow.: Department of Chemical Technology.
- Goel R., Kapoor S.K., Misra K. y Sharma R.K. (2004). Removal of arsenic from water by different adsorbents. *Indian J. Chem. Tech.* 11, 518-525.
- Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I. (2014). Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem Eng J* 256:187-204.
- Guzman-Lloclla M.Y. 2013. Fitoestabilización con (plantas macrofitas) *Lemna minor*, en las aguas del río Chaluánca. Universidad Alas Peruanas, Facultad de Ingenierías y Arquitecturas.
- IBEROARSEN, 2009. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED. Argentina.
- Izquierdo, J. et al. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Edición de la Universidad de Barcelona. España.
- Jara-Marini M. E., García-Rico L. (2006). Distribution of Arsenic in Three Geochemical Fractions of Surface Sediments from Coastal Sites of Sonora, Gulf of California, Mexico. *Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo, A. C. Division of Food Science, Km 0.6 Carretera a la victoria, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico*. DOI: 10.1007/s00128-006-0973-3.
- Järup L., 1994, Hazards of heavy metal contamination, *Department of Epidemiology and Public Health, Imperial College, London, UK*. 68: 167-182.
- Johnston, R.; Heinjnen, H.; Wurzel, P., 2001. Arsenic in Drinking Water, Cap. 6: *Safe Water Technology, OMS, Final Draft*.
- Kundu S., Gupta AK (2005), Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *J Colloid Interface Sci* 290:52-60.
- Laugel G., Arichi J., Bernhardt P., Moliere M., Kiennemann A., Garin F., Louis B. (2009). Preparation and characterisation of metal oxides supported on SBA-15 as methane combustion catalysts. *EISEVIER*. Volume 12, Issues 6-7. Pages 731-739.

- Leyva, R.; Flores, J. V; Díaz, P. E. (2008) *Adsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Garbón Activado Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution onto Activated Garbon Fiber*, 19 (5), 2736.
- Lowell S. y Shields J. 1984. *Powder Surface Area and Porosity*, edited by Second edition. New York, U.S.A.: Chapman and Hall.
- Mahlknecht J., Steinich B. y Navarro de Leon I. (2004). Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environ. Geol.*, Vol. 45, pp.781-795.
- McCabe, W.; Smith, J. y Harriot, P. (1993). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 5ta edición. McGraw-Hill. España.
- McDonald K. J., Reddy K. J., Singh N., Prakash singh R., Mukherjee S. (2014). Removal of arsenic from groundwater in West Bengal India using CuO nanoparticle adsorbent. Springer-Verlang Berlin Heidelberg. DOI 10.1007/s12665-014-3645-3.
- M., Rivera Huerta Ma. L. y Piña Soberanis. 2005. *Tratamiento De Agua Para Remoción De Arsénico Mediante La Adsorción Sobre Zeolita Natural Acondicionada*. Morelos, México.: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Mejia-Zamudio F., Valenzuela-Garcia J., Aguayo-Salinas S. y Meza-Figeroa D. 2009. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxido de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (4) 217-227, 2009. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, 2Departamento de Geología, Universidad de Sonora.
- Meliker J.R y Nriagu J.O. 2007. Arsenic in drinking water and bladder cancer:review of epidemiological evidence. *Trace metals and other contaminants in the environment*, 9, 581-584.
- Miroslava Vaclavikova, George P. Gallios, Slavomir Hredzak, Stefan Jakabsky. (2008). Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Polocity*. Volume 10, Issue 1, pp 89-95.
- Mohan, D. y Pittman, C. U. 2007. *Arsenic Removal Fron Water/Wastewater Using Adsorbents-a Critical Review*. Vol. 142: *Journal of Hazardous Materials*

- Muñoz M.A., Buitrón J.A., De Ormaechea B., 2005. Remoción de arsénico y fluor, estudio de un caso en la localidad de Eduardo Castex, LaPampa. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 28 octubre 2005. Argentina.
- Norma Oficial Mexicana., 127-SSA1-1994. (2000) Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización: Diario Oficial Mexicano.
- Paredes Ramirez J. L. (2012) "Remoción de arsénico del agua para el uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en ingeniería. Facultad de Ingeniería Campus Morelos.
- Petkova V. S. y Rivera Huerta Ma. 2009. *Evaluación De Diversos Minerales Para La Remoción De Arsénico De Agua Para Consumo Humano*. Morelos, México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Planer Friedrich, M. Armenta, B. Merkel. (2001). Origin of arsenic in the groundwater of the Rioverde basin, Mexico. SpringerLink. Environmental Geology. Volume 40, Issue 10, pp 1290-1298.
- Randhawa N.S., Murmu N., Tudu S., Sau D. C. (2014). Iron oxide waste to clean arsenic-contaminated water. Springer International Publishing Switzerland. Environ Chem Lett 12:517-522.
- Reyes-Gomez Victor M., Alarcon-Herrera M. T., Gutierrez M., Nuñez Lopez D. (2013). Fluoride and Arsenic in an Alluvial Aquifer System in Chihuahua, Mexico: Contaminant Levels, Potential Sources, and Co-occurrence. Water, Air, & Soil Pollution. 224:1433.
- Rodríguez, R., A. Armienta, J. Berlin y J.A. Mejía, (2002), "As and Pb groundwater pollution of the Salamanca Aquifer system. Origin, mobilization and restoration alternatives", Red Book IAHS, pp. 561-565, Inglaterra.
- Romero F. M., Armienta M. A., Gutiérrez M. E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de yales mineros. Rev. Int. Contam. Ambient. Vol. 24, pp43-54.

- Sakthivel G., Kavitha T., Swaminathan S., Uma M. K. (2013). Investigation of the photodegradation properties of iron oxide doped mesoporous SBA-15 silica. *Journal of Porous Materials*. Volume 20, Issue 5, pp 1009-1015.
- Sinan, M. 2006. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *J. Hazard Mater.* 137(1): 157-164.
- Smedley P. L., Kinniburgh D. G. (2002). *A Review of the Source, Behavior and Distribution of Arsenic in Natural Water*: Applied Geochemistry 17.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. USA: Oxford University Press.
- Treyball, R.E. 2000. *Operaciones Unitarias de Transferencia de Masa*. McGraw-Hill, Mexico.
- USEPA. (2006). "List of Drinking Water Contaminants and Mcls." Accessed 15/01, 2015. www.epa.gov/safewater/arsenic/index.html.
- Vitela-Rodriguez, Alma Veronica, and Jose Rene Rangel-Mendez. 2013. "Arsenic Removal by Modified Activated Carbons with Iron Hydro(Oxide) Nanoparticles." *Journal of Environmental Management* 114, no. 0 (1/15/): 225-231. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.004>.
- Weber W.J Y Morris J.C. 1963. Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. San, Eng, Div. 2*, 31-59, 1963.
- Xiaowei Wang, Wenjun Liu, Desheng Li, Weifang Ma. (2009). Arsenic (v) removal from groundwater by GE-HL nanofiltration membrane: effects of arsenic concentration, pH, and coexisting ions. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. Volume 3, Issue 4, pp 428-433..
- Yu. V. Babak, L. A. Melnik, V. V. Goncharuk. (2014). Removal of arsenic compounds from natural waters using a hybrid system (photocatalysis-reverse osmosis). *Journal of Water Chemistry and Technology*. Volume 36, Issue 6, pp 296-302.
- Zierold, K.M., L. Knobeloch, y H. Anderson. (2004). Prevalence of chronic diseases in adults exposed to arsenic-contaminated drinking water. *Am J Public Health*, Vol. 94 No. 11, pp. 1936-7.