

SEP

SNEST

DGEST

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE

ARSÉNICO EN AGUA

OPCIÓN I

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

GUTIÉRREZ MUÑIZ OMAR EDUARDO

No DE CONTROL: 04280097

ASESORES:

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES (ITT)

DR. EDUARDO ORDOÑEZ REGIL (ININ)

"2011, Año del Turismo en México"



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
D.I.Q.B.340-221/2011


Asunto: Dictamen de impresión

Febrero 28, 2011

ING. MARCO ANTONIO REYES GONZÁLEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
P R E S E N T E

Por medio de la presente, le comunico que la Comisión Revisora designada para analizar el Trabajo Profesional, **OPCIÓN (I) TESIS PROFESIONAL** denominado: "**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA**", que presenta: **C. OMAR EDUARDO GUTIÉRREZ MUÑOZ**, con número de control: **04280097**, pasante de la carrera de Ingeniería Química; para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarias para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES

Asesor



ING. FREDY CUELLAR ROBLES

Revisor


DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE

Revisor

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE TOLUCA
DEPTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y BIOQUÍMICA


DR. EDUARDO ORDÓÑEZ REGIL

Revisor



Av. Tecnológico s/n, Extrancho La Virgen, Metepec, México, C.P. 52140. Apartado postal 890
Tels. Dirección (01-722) 2 08 72 05, Subd. Planeación 2 08 72 06, Subd. Académica 2 08 72 07,
Subd. Administrativa 2 08 72 08, Conmutador 2 08 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx
www.ittoluca.edu.mx



"2011, Año del turismo en México"

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Metepec, Méx., a 01 de marzo de 2011.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ASUNTO: **Se Autoriza Impresión de Trabajo Profesional**

C. OMAR EDUARDO GUTIERREZ MUÑOZ.
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la **OPCIÓN I: TESIS PROFESIONAL** con el tema denominado: **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA"** La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

ING. MARCO ANTONIO REYES GONZÁLEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
PROFESIONALES.

C.c.p. Expediente
MARG/jps



Av. Tecnológico s/n, Extrancho La Virgen, Metepec, México, C.P. 52140, Apartado postal 890
Tels. Dirección 01 7221 2 08 72 05, Subd. Planeación 2 08 72 06, Subd. Académica 2 08 72 07,
Subd. Administrativa 2 08 72 08, Conmutador 2 08 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx
www.ittoluca.edu.mx



AGRADECIMIENTOS

A MI FAMILIA

A MIS PADRES, EL PROF. SILVERIO GUTIÉRREZ DOMÍNGUEZ Y LA PROFRA. ANA MARÍA MUÑOZ ZUBIA POR TODO SU CARIÑO Y APOYO QUE SIEMPRE ME HAN BRINDADO.

A MIS HERMANOS SERGIO, JAVIER Y CARLOS POR SU APOYO QUE ME HAN BRINDADO.

A MIS ASESORES DE TESIS

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES Y AL DR. EDUARDO ORDOÑEZ REGIL POR HABER CONFIADO EN MÍ Y HABERME DADO LA OPORTUNIDAD DE TRABAJAR CON USTEDES.

A MIS REVISORES

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE Y EL ING. FREDY CUELLAR ROBLES POR SU CONTRIBUCIÓN Y DEDICACIÓN HACIA ESTE TRABAJO.

AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES LAS FACILIDADES QUE ME BRINDARON PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO, ASÍ COMO LA AYUDA ECONÓMICA QUE ME FUE OTORGADA; ASÍ COMO AL LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL POR SUS FACILIDADES QUE ME BRINDARON.

A MIS AMIGOS

DEDICO ESTE TRABAJO A TODOS MIS AMIGOS QUE ME CONOCEN Y CON QUIEN HE COMPARTIDO BUENOS MOMENTOS DE MI VIDA, SIN OLVIDAR UNA MENCIÓN ESPECIAL PARA EL DON DE LA TIENDITA Y EL DON DE LAS QUECAS.

Resumen

La síntesis de nanopartículas de hierro para la remoción de iones metálicos en aguas contaminadas ha sido durante los últimos años tema de estudio por diferentes organizaciones mundiales. El presente trabajo de investigación presenta un método de síntesis de carbón acondicionado con nanopartículas de hierro a partir del uso de las hojas de la corona de piña, con el fin de utilizarlo en procesos de remoción de arsénico en fase acuosa.

Para la síntesis de dicho material, se utilizaron las hojas de la corona de piña como estructura de soporte de las nanopartículas de hierro. Primero se determinó la temperatura adecuada de pirólisis. Para el acondicionamiento del material de soporte, éste se puso en contacto con una solución de nitrato férrico y hexamina, debido a que el acondicionamiento del material y la síntesis del carbón se realizan durante el proceso de pirólisis, donde las moléculas de hexamina y el nitrato férrico reaccionan, provocando la reducción de las partículas de hierro y su dispersión sobre el material de soporte, obteniendo como producto un carbón acondicionado con nanopartículas de hierro.

Para la caracterización de los materiales fueron usadas técnicas como: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Espectroscopia Mössbauer; también se determinó el punto isoeléctrico y la densidad de los sitios de superficie.

Se evaluó la capacidad de sorción de arsénico de los materiales mediante la metodología tipo lotes, en donde se determinó la cinética de sorción y las isotermas en función de la concentración de arsénico y cantidad de masa.

Posteriormente, se trabajó en un sistema de flujo semi-continuo con soluciones de pentóxido de arsénico preparadas en el laboratorio para determinar el punto de ruptura.

ABSTRACT

The synthesis of iron nanoparticles for the removal of metal ions in polluted water has been in recent years the subject of study by different organizations worldwide. This paper has introduced a method of conditioning carbon synthesis of iron nanoparticles from the use of leaves in the crown of pineapple to use in Arsenic removal processes in aqueous phase.

For the synthesis of that material, we used the leaves of the pineapple crown as a support structure of iron nanoparticles. First we determined the proper temperature for pyrolysis. For the preparation of material support, we made contact with a solution of ferric nitrate and hexamine, because the carbonization and synthesis of iron take place during the pyrolysis process, where hexamine molecules and ferric nitrate react to form iron, leading to reduced iron nanoparticles and their dispersion on the support material, obtaining a carbon-conditioned product with nanoparticles of iron.

For the characterization of the materials we used techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD), Spectroscopy of X-Ray Photoelectron (XPS) and Mossbauer Spectroscopy, also determined the isoelectric point and the density of surface sites.

We evaluated the Arsenic sorption capacity of such materials by batch method, where we determined the sorption kinetics and isotherms in terms of Arsenic concentration and amount of mass. Subsequently, we worked in a semi-continuous flow with Arsenic pentoxide solutions prepared in the laboratory to determine the break point

Índice de contenido

INTRODUCCIÓN	1
1 FUNDAMENTOS	4
1.1 Carbón activado	4
1.2 Pirólisis.....	6
1.3 Nanopartículas de hierro	6
1.4 Hexamina	7
1.5 Arsénico	7
1.6 Propiedades de superficie del carbón activado acondicionado con nanopartículas	8
1.6.1 Punto isoeléctrico.....	8
1.6.2 Densidad de sitios de superficie.....	9
1.7 Caracterización estructural de los materiales	10
1.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	10
1.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	11
1.7.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	12
1.7.4 Difracción de Rayos X.....	12
1.7.5 Espectroscopía Mössbauer.....	13
1.7.6 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)	14
1.8 Estudios de Sorción	15
1.8.1 Cinética de sorción y modelos cinéticos	16
1.8.1.1 Modelo de pseudo primer orden	16
1.8.1.2 Modelo de pseudo segundo orden.....	16
1.8.2 Isotermas de sorción.....	17
1.8.2.1 Ecuación de Langmuir	17
1.8.2.2 Ecuación de Freundlich.....	18

1.9 Punto de ruptura	19
2 METODOLOGÍA	21
2.1 Acondicionamiento de la corona de la piña.....	21
2.2 Obtención del material carbonoso acondicionado con nanopartículas de hierro	22
2.3 Carbón sin nanopartículas	23
2.4 Activación del carbón con y sin nanopartículas.....	24
2.5 Titulación en masa	24
2.6 Densidad de sitios de superficie.....	24
2.7 Caracterización	26
2.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	26
2.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	26
2.7.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	27
2.7.4 Difracción de Rayos X.....	27
2.7.5 Espectroscopía Mössbauer.....	27
2.7.6 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)	28
2.8 Estudios de sorción	28
2.8.1 Cinética de sorción.....	29
2.8.2 Isotherma de sorción en función de la cantidad de masa.....	29
2.8.3 Isotherma de sorción en función de la concentración de arsénico.....	29
2.8.4 Columna.....	30
3 RESULTADOS.....	32
3.1 Síntesis y activación del carbón con y sin nanopartículas de hierro	32
3.2 Caracterización estructural	33
3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	33
3.2.2 Microscopía Electrónica Transmisión (TEM).....	38

3.2.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	39
3.2.4 Difracción de Rayos X.....	43
3.2.5 Espectroscopía Mössbauer.....	46
3.2.6 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)	48
3.3 Punto isoeléctrico del carbón con y sin acondicionamiento	50
3.4 Densidad de sitios de superficie del carbón con y sin hierro.....	52
3.4 Isotermas de sorción.....	56
3.4.1 Cinética de sorción.....	56
3.4.2 Isotherma en función de la masa	58
3.4.3 Isotherma en función de la concentración de arsénico	59
3.4.4 Ajuste a modelos matemáticos: Cinética de Sorción	61
3.4.5 Ajustes a las isotermas de Freundlich y Langmuir	64
3.4.6 Punto de Ruptura	67
CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES	71
FUENTES DE CONSULTA.....	72

Índice de Figuras

Figura 1.1 Curva ideal del punto de ruptura	20
Figura 2.1 Partes de la piña	21
Figura 2.2 Esquema del equipo de pirólisis en operación	23
Figura 2.3 Sistema de semi flujo	30
Figura 3.1 Carbón de corona de piña.....	32
Figura 3.2 Micrografía del carbón de corona de la piña	34
Figura 3.3 Análisis elemental del carbón de la hoja de corona de piña.....	34
Figura 3.4 Micrografía del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro ..	35
Figura 3.5 Micrografía del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro ..	36
Figura 3.6 Análisis elemental del carbón acondicionado con nanopartículas	36
Figura 3.7 Micrografía de carbón acondicionado con carburos de hierro.....	37
Figura 3.8 Análisis elemental del carbón acondicionado con carburos de hierro .	37
Figura 3.9 Micrografía de las nanoparticulas de hierro	38
Figura 3.10 Espectros de carbón sin hierro, carbón con hierro y carbón con carburos de hierro	40
Figura 3.11 Espectros de carbón con hierro y carbón con carburos de hierro	41
Figura 3.12 Espectros del oxígeno del carbón con hierro y carbón con carburos de hierro	42
Figura 3.13 Espectros de arsénico del carbón con hierro y carbón con carburos de hierro	43
Figura 3.14 Difractograma del carbón sin nanopartículas.....	44
Figura 3.15 Difractograma del carbón con nanopartículas de hierro.....	45
Figura 3.16 Difractograma del carbón activado con nanopartículas de hierro	45
Figura 3.17 Espectrograma Mössbauer del carbón con hierro.....	46
Figura 3.18 Espectrograma Mössbauer del carbón con carburos de hierro.....	47
Figura 3.19 Isotherma de área superficial del carbón sin hierro.....	48
Figura 3.20 Isotherma de área superficial del carbón con hierro.....	49
Figura 3.21 Isotherma de área superficial del carbón con carburos de hierro.....	49
Figura 3.22 Gráfica del punto isoeléctrico del carbón sin hierro.....	50
Figura 3.23 Gráfica del punto isoeléctrico del carbón con hierro.....	51

Figura 3.24 Gráfica número de moles de OH- adicionados contra los OH- neutralizados.....	53
Figura 3.25 Gráfica y número de moles de OH- adicionados contra los OH neutralizados.....	54
Figura 3.26 Gráfica y número de moles de OH- adicionados contra los OH neutralizados	55
Figura 3.27 Cinética de sorción del carbón con hierro y carbón sin hierro	56
Figura 3.28 Cinética de sorción del carbón con carburos de hierro y carbón sin hierro.....	57
Figura 3.29 Isoterma en función de la cantidad de masa del carbón con hierro ..	58
Figura 3.30 Isoterma en función de la cantidad de masa del carbón con carburos	59
Figura 3.31 Isoterma en función de la concentración de arsénico de carbón con hierro.....	60
Figura 3.32 Isoterma en función de la concentración de arsénico de carbón con carburos de hierro	61
Figura 3.33 Ajuste al modelo pseudo primer y pseudo segundo orden.....	62
Figura 3.34 Ajuste al modelo pseudo primer y pseudo segundo orden.....	63
Figura 3.35 Ajuste de los datos experimentales del carbón con carburos a la isoterma de Langmuir	65
Figura 3.36 Ajuste de los datos experimentales del carbón con carburos a la isoterma de Freundlich.....	65
Figura 3.37 Ajuste de los datos experimentales del carbón con hierro a la isoterma de Freundlich.....	66
Figura 3.38 Gráfico de sistema de semi-flujo continuo.....	68

INTRODUCCIÓN

El constante deterioro de nuestro planeta debido a la contaminación generada por la actividad humana, ha provocado cambios visibles y alarmantes en el comportamiento climático del mismo, donde día con día, el saber de dichos acontecimientos atípicos se ha convertido en algo cotidiano, debido a la contaminación de nuestro ambiente. Dentro de este deterioro, un punto crítico lo encontramos en la contaminación del agua con sustancias ajenas a su naturaleza como: arsénico (As), plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd), cobre (Cu), entre otros elementos peligrosos.

Este trabajo, centra principalmente su atención en la problemática de la contaminación de agua para consumo humano con arsénico (As), el cual por su grado de toxicidad se ha convertido en tema de estudio en los últimos años debido a que ha provocado un considerable deterioro en la salud humana en varias partes del mundo, así como en varias comunidades de nuestro país pertenecientes a diferentes Estados de la República Mexicana, entre los que destacan: Torreón, Chihuahua, Guadalajara, entre otros; donde la presencia de arsénico en agua para consumo humano, ha sido responsable de enfermedades como: cáncer de piel, cáncer en los pulmones, hígado, neuropatías periféricas y vasculopatías periféricas en sus habitantes.

Como fuentes principales de contaminación por arsénico se consideran regiones con una importante actividad agrícola y ganadera; así como fuentes naturales de arsénico a áreas geotermales, regiones volcánicas, tierras con arcilla, acuíferos que contienen óxido de hierro y manganeso; y como fuentes antropogénicas a la utilización desmedida de productos agrícolas, entre los que se destacan pesticidas y plaguicidas.

Con el fin de dar alternativas de solución para remover el arsénico en las zonas contaminadas, han sido realizadas diferentes investigaciones utilizando varios materiales para remover a este metaloide, entre los que destacan por su bajo costo las zeolitas, carbones activados, biosorbentes, filtros biológicos y el uso de nanopartículas, entre otros. En este contexto la nanotecnología como ciencia presenta ventajas, debido a que durante los procesos de síntesis son obtenidos materiales con áreas específicas, característica que puede representar una gran ventaja para la remoción de contaminantes en fase acuosa.

En la presente investigación se centra la atención en las nanopartículas de hierro debido a que poseen características químicas especiales que las hacen ser afines al arsénico (As), lo que representa una alternativa para la remoción de este contaminante en agua. El objetivo de este trabajo es presentar una alternativa de solución respecto al tratamiento de aguas para consumo humano contaminadas con arsénico, mediante la obtención de un material carbonoso con la inclusión de nanopartículas de hierro en su estructura a partir del uso de las hojas de la corona de piña, seguido de su evaluación para la remoción de arsénico en fase acuosa.

Para cumplir con dicho objetivo, el contenido del presente trabajo se dividió en tres partes principales: En el primer apartado: se desarrolla el estado del arte sobre el tema abordado. En el apartado 2 está dedicado a la metodología empleada para la obtención del material carbonoso acondicionado con las nanopartículas de hierro, seguido de su caracterización estructural mediante técnicas como: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Área superficial por modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET), Espectroscopía Mössbauer, la determinación de las propiedades de superficie como: punto isoeléctrico, la densidad de sitios de superficie y por último se describe el proceso de remoción de arsénico mediante el uso del material carbonoso acondicionado con nanopartículas de hierro

evaluando el tiempo de contacto, la cantidad de material utilizado, así como la concentración de arsénico en solución. En el apartado 3 se muestran de manera ordenada los resultados de la aplicación del método de síntesis del carbón activado acondicionado con nanopartículas de hierro, así como su caracterización mediante las técnicas mencionadas y los resultados respecto a la capacidad de remoción encontrada en el carbón acondicionado con y sin nanopartículas de hierro. Y finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones de esta investigación.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Carbón activado

El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito, es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 1,500 metros cuadrados o más por gramo de carbón, lo que lo ha convertido en un material muy utilizado en los procesos de remoción de contaminantes, en el área médica como agente adsorbente para envenenamientos y sobredosis por ingestión oral, así como en la implementación de filtros para aire o gases comprimidos, debido a su bajo costo de producción y sus propiedades físico-químicas tan adecuadas para un proceso de captación de algún elemento [1].

Para su síntesis, en general, cualquier materia orgánica es adecuada (ya que cualquier ser vivo está compuesto de un gran porcentaje de carbono que es la base de este material) y se pueden utilizar desde cáscaras de frutas, cortezas de árboles, desechos orgánicos urbanos, lodos activados de plantas tratadoras de aguas, así como el follaje de plantas o frutas compuestos principalmente de celulosa [2].

La celulosa es una biomolécula compuesta exclusivamente de moléculas de glucosa con una fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$. Este material al ser expuesto a un cambio térmico extremo pasa por un proceso de cambio químico por lo que amarillea, parda, se ennegrece y finalmente queda como un fino carbón. Este proceso tiene como fin la extracción de toda la humedad contenida en el material, para posterior calcinación de los hidratos de carbono para la obtención de un polvo negro fino llamado polvo de carbón [3].

Una vez sintetizado el carbón el proceso de activación consiste en reordenar los átomos de carbono en anillos tipo benceno para lograr una estructura cristalina reticular similar a la del grafito y con esto multiplicar la cantidad de poros de un carbón dando como resultado una estructura extremadamente porosa de gran área superficial disponible para llevar a cabo el proceso de sorción de impurezas que provocan olor, color o sabor indeseable, para lo cual se tienen dos procedimientos: a) proceso químico y b) proceso físico. El proceso químico de activación del material se basa en la deshidratación del carbón mediante la adición de sustancias químicas, generalmente se utiliza ácido fosfórico, cloruro de zinc o ácido sulfúrico; los cuales deshidratan al carbón y con esto se logra la activación, el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas entre 400 °C a 600 °C; las características específicas del carbón dependen fundamentalmente del tipo de sustancias químicas utilizadas. La activación física consiste en oxidar la materia prima a altas temperaturas en presencia de un agente oxidante, usualmente, vapor de agua. Debido a que la reacción es endotérmica es necesario mantener una temperatura constante, normalmente y dependiendo de la materia prima, ésta es de 800 °C [4].

En términos generales los carbones activados se clasifican en dos grandes grupos: carbones para purificación en fase líquida y carbones para purificación en fase gaseosa. Las propiedades más importantes a considerar al seleccionar un carbón son el diámetro de los poros y las características de los mismos. Los poros de un carbón activado se clasifican en tres, de acuerdo a su tamaño en: Microporos (20 Å o menos), Mesoporos (20-500 Å) y Macroporos. Las características físicas dependerán esencialmente de dos parámetros principales: la materia prima y el proceso de activación utilizado.

1.2 Pirólisis

La pirólisis es un proceso que consiste en la descomposición térmica de las macromoléculas en ausencia de oxígeno para la obtención de productos de menor peso molecular (líquidos, gases y carbón natural), este proceso se opera habitualmente a temperaturas de entre 400 °C a 800 °C, un punto importante de este proceso es que a diferencia de una combustión normal, este proceso no genera dioxinas ni furanos, que son gases altamente contaminantes [5].

1.3 Nanopartículas de hierro

Las nanopartículas se caracterizan por tener dimensiones inferiores a los 100 nanómetros y han tenido una especial atención debido a la gran área superficial que presentan desde el nacimiento de la nanotecnología como una ciencia. En el ramo ambiental han sido varias las aplicaciones que estas han tenido particularmente en la remoción de iones, porque se ha podido comprobar su especial afinidad para remover iones metálicos como Pb^{2+} , Cr^6 , Ni^{2+} , As^3 , As^5 , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ba^2 . Debido a esta propiedad, se han podido acondicionar, crear y/o mejorar la capacidad de ciertos materiales para la descontaminación de cuerpos de agua naturales [6].

La síntesis de nanopartículas de hierro ha sido objeto de diferentes estudios alrededor del mundo teniendo como resultado diferentes métodos para su obtención [6-8]. Sin embargo, el problema principal de este tipo de materiales es que debido a su diminuta talla es difícil su manejo. Uno de los objetivos de este trabajo es presentar un nuevo método de síntesis de nanopartículas de hierro a partir de la reacción de nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$) y hexamina ($(CH_2)_6N_4$) formadas sobre un soporte de carbón que permita un fácil manejo de estas nanopartículas a través de un soporte sin perder su eficiencia.

1.4 Hexamina

La hexamina es un compuesto orgánico cristalino altamente soluble en agua y en solventes orgánicos de fórmula $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$, descubierto por Aleksandr Butlerov en 1859, es preparada a través de la reacción de formaldehído y amoníaco en fase gaseosa o en disolución. Como principal aplicación se tiene la producción de resinas fenólicas o compuestos de moldeo donde actúa como agente de endurecimiento para estos materiales. Tiene como propiedades físico-químicas una densidad de 1.33 g/cm^3 , punto de ebullición de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, solubilidad de 85.3 g en 100 mL y masa molecular de 140.486 g/gmol , así como el de ser un fuerte agente reductor [7].

1.5 Arsénico

El arsénico es un elemento químico de la tabla periódica de símbolo As y de número atómico 33. Se presenta mayoritariamente en la tierra en forma de sulfuros. Pertenece al grupo de los metaloides ya que muestra propiedades metálicas y no metálicas, tiene densidad de 5727 kg/m^3 , punto de fusión 887 K , calor específico 330 J/K*kg , conductividad térmica 50 W/K*m . Desde la antigüedad es conocido por su carácter extremadamente tóxico, es utilizado como agente para plaguicidas, fungicidas, entre otros; así como en el área médica y electrónica en compuestos como arseniuro de galio [8].

Por su grado de toxicidad diferentes organizaciones gubernamentales han elaborado una serie de normas respecto a los límites de concentración de este metaloide en aguas para consumo humano, en México la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994 establece un límite máximo permisible de 0.025 ppm [9].

1.6 Propiedades de superficie del carbón activado acondicionado con nanopartículas

La superficie del carbón activado tiene un carácter no-polar, proporcionando afinidad para aquellos adsorbatos no-polares, como los compuestos orgánicos. El carácter hidrófobo de los carbones se puede disminuir adicionando grupos superficiales polares. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua, de esta manera es como se aumenta el carácter hidrófilo [10].

Otra característica importante de la química superficial de un carbón es la naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y a su vez grupos básicos. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios ácidos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. Generalmente se considera que el pH medio es mayor que el punto de carga cero teniendo un predominio de las cargas negativas, por lo tanto las condiciones en las que un carbón tiene una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga positiva le serán para adsorber aniones, es por esto que optimizar la textura porosa y la química superficial de un carbón no siempre es un procedimiento sencillo debido a la interrelación de estas características del material [5,11].

1.6.1 Punto isoeléctrico

Debido al carácter anfótero que presenta el carbón activado la determinación del punto donde no existe ninguna variación de carga entre la superficie del carbón y

una sustancia alcalina o básica, es de importancia ya que con esta información se tiene una idea del comportamiento hacia un proceso de sorción ya que el carbón tendrá entonces afinidad hacia cationes o aniones [12].

La técnica para su determinación consiste en medir el potencial (voltaje) de una solución por medio de un electrodo como función de volumen de agente titulante. El potencial que se mide se puede transformar a unidades de concentración de una especie en solución; el potencial en la solución es representativo de la concentración de la especie. Este método fue originalmente desarrollado para óxidos de metales puros y posteriormente fue ampliado para otros tipos de compuestos. A los cambios registrados de pH del sistema de manera gradual hasta lograr uno constante se le conoce como el punto de carga cero, es decir un punto en donde las cargas del material se encuentran en equilibrio [14].

1.6.2 Densidad de sitios de superficie

Los sitios activos de un material, son aquellos que reaccionan para formar complejos en la superficie del material. Los iones metálicos en la capa superficial de un óxido seco no están totalmente coordinados, y las moléculas de agua pueden ocupar los sitios libres de coordinación por la vía de quimisorción. La superficie se hidroxila por transferencia de protones de la unión de las moléculas de agua a los iones de óxidos vecinos, un proceso que parece ser energéticamente favorecido debido a la neutralización de cargas en la red, la cuantificación de los sitios en la superficie se puede realizar por una titulación ácido-base que cuantifica los sitios de superficie que se han activado al hidratar la muestra [13].

1.7 Caracterización estructural de los materiales

La determinación de las características físicas y químicas de un material son de suma importancia, por lo que la morfología, cristalografía, estructura, tamaño y la composición del material se estudian mediante técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopía Mössbauer, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X; seguido de la determinación del área específica del material mediante la técnica BET.

1.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica que basa su funcionamiento en la generación de un haz de electrones incidente sobre la muestra. Los electrones son producidos por una emisión térmica, generalmente se utiliza un filamento de tungsteno caliente o por un cátodo de emisión de campo, esto bajo un sistema de vacío de entre 10^{-5} a 10^{-7} Torr. Las emisiones incididas en la muestra están entre 100 eV hasta 30 keV, la selección de la potencia de la fuente dependerá de las necesidades y las características de la muestra. Posterior a la emisión, los electrones se concentran en un pequeño rayo, el efecto de excitación provoca la expulsión de electrones de dos tipos de energía, una de ellas denominada retrodispersión de electrones y la otra energía de electrones secundarios. La interacción de la sonda con la muestra es detectada por detectores de electrones, usualmente para los electrones de retrodispersión se utilizan detectores tipo estado sólido y para los electrones secundarios se utiliza un Centello (Everhart-Thornley), la imagen obtenida representa la morfología de la muestra en el punto que fue barrida por el haz [14].

El escaneo de electrones secundarios aporta la topología del material, que se logra gracias al número de electrones que llegan al detector de electrones secundarios de cualquier punto de la superficie escaneada, esta variación de intensidad de electrones crea el contraste de la imagen que revela la morfología de la muestra. El escaneo de retrodispersión de electrones proporciona un contraste de imagen en función de la composición elemental [15,16].

1.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), es una técnica utilizada para la observación especial de cortes ultra finos, su principio de funcionamiento comienza con la generación de un haz de electrones dirigidos hacia la muestra problema, dicho haz de electrones se genera en un cañón de electrones constituido a base de un filamento de tungsteno o una fuente de hexaboruro de lantano, este equipo se opera en vacío de entre 10^{-4} a 10^{-8} kPa. Una parte de los electrones generados rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra, con la interacción de la muestra con el haz se producen varios tipos de señales. Estas señales son: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos y rayos X. Los electrones retrodispersados y los electrones secundarios no dan información de la superficie de la muestra, pero proporcionan una imagen topográfica de la misma. Los electrones absorbidos proveen información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X, por sus características permiten realizar el análisis químico de la muestra [18]. Los electrones se clasifican en dos tipos:

- Transmitidos.- Aquellos que pasan a través de la muestra sin ser desviados de su dirección incidente, llevando consigo información de la muestra.
- Difractados.- Aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia [16].

1.7.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), es una técnica utilizada para la determinación de la composición y el estado químico de una superficie estudiada, el principio de funcionamiento comienza con la generación de un haz de rayos X, generalmente se utilizan fuentes monocromáticas de Al- K_{α} y dual Mg/Al- K_{α} para la generación de estos, a un vacío de 10^{-9} Torr, dicho haz incide en la muestra barriéndola y causando la expulsión de fotoelectrones y electrones Auger del nivel básico de cada elemento químico que se encuentra en la muestra, donde la energía de cada fotoelectrón emitido es función de su energía de enlace, la cual es característica para cada elemento, para la detección de estas señales el equipo utiliza un analizador y detector de energía hemisférico. Para la generación del espectro el equipo detecta los fotoelectrones emitidos los cuales son función de la velocidad de entrada a éste, dando como resultado un espectro en donde la intensidad de cada pico representa la cantidad relativa del elemento en la muestra así como el estado químico del elemento encontrado [18].

1.7.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X, es una técnica que utiliza ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre los 0.05 y 0.25 nm, producidos por un voltaje de 35 KV el cual es suministrado a un cátodo y un metal anódico, todo esto a un vacío donde la corriente eléctrica pasa a través de un filamento de Wolframio debido a que es un material que puede resistir altas temperaturas sin sufrir un cambio en su estructura, cuando la corriente pasa a través del filamento este se calienta y libera electrones y estos a su vez se aceleran por la acción del vacío y por la gran diferencia de voltaje entre el ánodo y cátodo, consiguiendo ganar energía cinética y emitiendo rayos X, cuando esta corriente golpea la lamina de metal, los rayos X son focalizados hacia la muestra problema, de la interacción de la muestra con el rayo que incide a un ángulo de entrada sobre una superficie provista de un

número de elementos espaciados entre átomos a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de la radiación provocando que dicho rayo incidente se disperse en todas direcciones generando el fenómeno de difracción, al espacio de difracción de la muestra se le conoce como rejilla de difracción. Para el método de análisis de esta técnica se han creado diferentes vías las cuales se dividen en dos grupos: cámara de difracción y el difractómetro de rayos X, dentro de estas dos técnicas de análisis el difractómetro es la técnica que actualmente es más utilizada para la determinación de estructuras y composición de materiales [17].

El difractómetro está compuesto por cuatro rejillas dos de ellas para la fuente de rayos X y dos más para la entrada del contador, el equipo presenta dos colimadores que se encargan de disminuir la divergencia de los rayos. La muestra es colocada en un plato de una longitud de 2 cm. Estos equipos cuentan con un sistema de detección y conteo los cuales leen la intensidad de la señal, el conteo se logra mediante una conversión de una señal electromagnética a pulsos electromagnéticos que son contados por circuitos electrónicos del tipo proporcional debido a que cada pulso electromagnético genera un voltaje proporcional a la intensidad del rayo, estos circuitos pueden ser de dos tipos: proporcional de gas o proporcional de centelleo. Por otro lado para la generación de un difractograma es necesario contabilizar el número de conteos por unidad de tiempo esto se consigue mediante un ratómetro [20].

1.7.5 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica que detecta los rayos gamma emitidos por el núcleo bombardeado por una fuente de ^{57}Co el cual produce un haz de rayos gamma los cuales inciden en la muestra provocando un efecto Mössbauer, efecto que representa la ocurrencia de procesos de emisión, absorción y dispersión de rayos gamma. Este efecto está restringido por ciertos

tipos de elementos con núcleos apropiados de niveles de energía, tal como ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu y ^{57}Co ; estos elementos son los utilizados como fuente de generación de rayos gamma. Para la generación de un espectro Mössbauer la fuente de rayos gamma es movida dentro de un rango para provocar cambios en la intensidad de radiación que tiene el objeto, debido a la distancia entre la fuente y el objeto, un sistema de control que sincroniza el movimiento de la fuente con un analizador multicanal el cual toma registros de cada punto en donde la fuente irradia al objeto, esta radiación emitida por el núcleo en cada punto es captada por un detector de rayos gamma que es un contador proporcional de gas, este transforma la señal en una respuesta llamada espectro Mössbauer [18].

1.7.6 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller

Es una técnica que basa su funcionamiento en la adsorción de un gas inerte a nivel atómico sobre la superficie del material, la muestra es colocada dentro de una cámara para inducirle una corriente de gas, generalmente los equipos utilizan nitrógeno como gas de operación, el gas se va adsorbiendo en la superficie de la muestra formando una mono capa en la superficie, una vez alcanzado este punto a medida que la presión relativa es mayor, el exceso de gas se adsorbe en forma de multicapas. Como señal el equipo detecta las variaciones en la presión relativa del sistema mediante transductores de presión generando una isoterma en función de gas adsorbido expresado en volumen contra la presión relativa correspondiente a presión inicial entre la presión parcial del sistema.

La adsorción del gas en la superficie depende de varios factores como: la cantidad de superficie expuesta, la temperatura, la presión del gas y la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Debido a la poca reactividad entre una superficie y un gas, las superficies de las muestras deben ser enfriadas con el fin de aumentar la adsorción del gas sobre la superficie.

1.8 Estudios de sorción

El término sorción se refiere estrictamente a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma. La sustancia que se deposita en la interface se le nombra como adsorbato y la sustancia en cuya superficie se realiza la sorción se le denomina adsorbente.

De los dos procesos de sorción antes mencionados se define al fenómeno de adsorción como el proceso superficial por el cual átomos, iones o moléculas quedan retenidas en la superficie de un material mediante fuerzas de enlace y/o electroestáticas formando una película en la superficie del material adsorbente. Y la absorción se refiere al fenómeno donde moléculas y/o iones penetran la estructura de un adsorbente aumentando la masa de este [19]. Considerando la intensidad de las fuerzas de atracción que unen las moléculas del adsorbato al adsorbente en los sitios de adsorción, estas moléculas pueden estar en un estado móvil o fijo en una posición. Se distinguen tres tipos de sorción según este tipo de atracción:

- Sorción por intercambio iónico.- Proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.
- Fisisorción o sorción física.- Este tipo de adsorción tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que está libre de trasladarse dentro de la interface.
- Quimisorción o sorción química.- Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente [22].

Existen diferentes parámetros físico-químicos que afectan este proceso, la eficiencia del mismo depende en gran medida de las características físicas, estructurales y superficies del adsorbente como: área específica, fase cristalina, tamaño de partícula, porosidad; dentro de las características químicas encontramos el efecto de cationes y aniones en la sustancia, carga eléctrica del mismo y por último los efectos dentro del proceso, como el pH, la concentración del adsorbato y la concentración del adsorbente [22].

1.8.1 Cinética de sorción y modelos cinéticos

1.8.1.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo matemático empírico fue sugerido por Lagergren para la sorción de sistemas sólido-líquido, se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sorbente y es representado por la ecuación [20]:

$$\ln (q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 * t \dots\dots\dots(1)$$

Donde:

- = Es la constante de pseudo primer orden (h^{-1})
- = Es la cantidad adsorbida de soluto en el equilibrio
- = Es la cantidad adsorbida de soluto al tiempo t

1.8.1.2 Modelo de pseudo segundo orden

Modelo desarrollado para la sorción en sistemas sólido-líquido, se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sorbente y es representado por la ecuación [21]:

$$t/q = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \dots \dots \dots (2)$$

Donde:

= Es la constante de pseudo segundo orden ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)

= Cantidad adsorbida de soluto en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$)

= Cantidad adsorbida de soluto en el tiempo t

1.8.2.-Isotermas de sorción

Se conoce como una isoterma de sorción a la relación de equilibrio entre la concentración de la fase fluida y la concentración en las partículas del adsorbente a temperatura constante, esta información ayuda a estimar y optimizar el proceso, obteniendo en base a la isoterma de adsorción, las condiciones óptimas de operación. Existen en la bibliografía ecuaciones que tratan de ajustarse bajo ciertos parámetros de exclusividad a un sistema de operación real, para esto existen varios modelos reconocidos por varios autores como son: Ecuación de Langmuir y Ecuación de Freundlich entre las más usadas [22].

1.8.2.1 Ecuación de Langmuir

Es una de las ecuaciones más conocidas y mejor fundamentadas. Se admite generalmente en procesos de quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadas [22]. Como modelo matemático se muestra la siguiente ecuación:

$$C_e/A_e = 1/(KA_{max}) + C_e/(A_{max}) \dots \dots \dots (3)$$

Donde:

A_e = Cantidad de soluto adsorbido

C_e = Concentración al equilibrio

$K A_{max}$ = Constante de Langmuir

A_{max} = Máxima capacidad de adsorción

Cabe mencionar que para esta ecuación se tiene que tomar en cuenta la hipótesis de idealidad del sistema, como:

- 1.- Las fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas son despreciables entonces la probabilidad de sorción es igual para todas las moléculas adsorbidas.
- 2.- Únicamente las moléculas que chocan contra la superficie se adsorben.

1.8.2.2 Ecuación de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución [23]. Como modelo matemático se presenta la siguiente expresión:

$$\text{Log } A_e = (1/n) (\text{Log } C_e) + \text{Log } K \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

A_e = Cantidad de soluto adsorbido (Masa total/masa adsorbida)

C_e = Concentración del soluto

K y n= Constante de adsorción de Freundlich

Generalmente estos dos métodos se trabajan en conjunto, ya que para cada tipo de material hay un tipo especial de acondicionamiento, el tipo de contaminante o sustancia a adsorber, tiene sus propiedades específicas, por lo que primero se busca un análisis experimental y con los datos obtenidos se busca un ajuste, para con esto encontrar una correlación de los datos con las ecuaciones propuestas.

1.9 Punto de ruptura

Un sistema semi-continuo en comparación con un sistema tipo lote, es que este mantiene un flujo semi-continuo en contacto con el adsorbato el cual está empacado en una columna formando una capa, la cual está en contacto con una solución de arsénico; en consecuencia, la concentración de la solución en contacto con el sólido es constante, lo que da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido a un determinado volumen. Dentro de la columna el contaminante es adsorbido, se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente, hasta que la misma cantidad se encuentre en equilibrio con la concentración de contaminante en el flujo, en este momento esta sección de la columna está cargada a su máxima capacidad [23].

Por debajo de esta sección, se encuentra una segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa y su profundidad depende de varios factores como son: características del contaminante y el

adsorbente, factores hidráulicos. Una vez formada la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración del contaminante en el efluente comienza a incrementarse en las fracciones obtenidas de cada volumen administrado a la columna, cuando esto ocurre, se produce una ruptura en la columna, a este punto también se le conoce como el “Punto de Ruptura”, gráficamente esto se observa en la **Figura 1.1** [24].

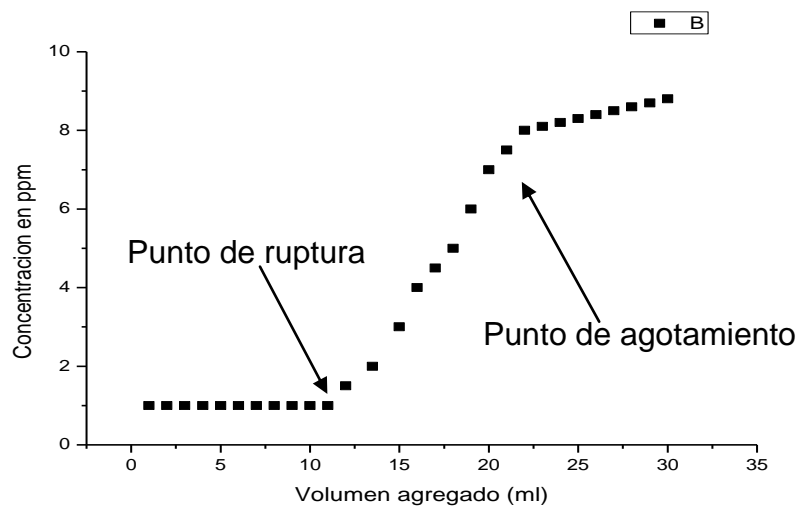


Figura 1.1 Curva ideal del punto de ruptura

La ubicación del punto de ruptura de un material adsorbente depende de varios factores como son:

- El incremento en el tamaño de partícula
- El incremento en la concentración del soluto en el flujo
- El incremento en el valor de pH
- La disminución de la profundidad del empaque

2. METODOLOGÍA

2.1 Acondicionamiento de la corona de la piña

La materia prima utilizada para la elaboración del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro son las hojas de la corona de piña **Figura 2.1** que comprende la parte superior de la estructura de la piña.

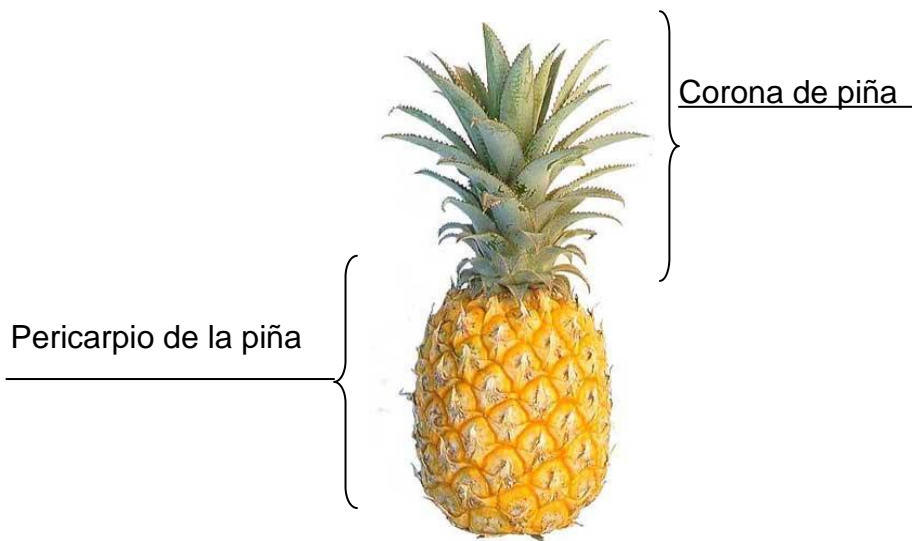


Figura 2.1 Partes de la piña

Para el acondicionamiento del material se siguieron las siguientes etapas: primeramente, las hojas de las coronas de piña fueron deshojadas para su deshidratación en un horno a temperatura de 35 °C durante un periodo de 4 días.

Posteriormente las hojas deshidratadas fueron molidas en un molino eléctrico marca Krups, en seguida el material fue tamizado a un tamaño de partícula de

entre 20 y 25 mallas. A continuación el material fue lavado con agua destilada a 100 °C en repetidas ocasiones hasta la eliminación de la clorofila y ligninas. Posteriormente, el material fue secado a temperatura de 30 °C durante 24 horas.

2.2 Obtención del material carbonoso acondicionado con nanopartículas de hierro

Para la síntesis de las nanopartículas de hierro, fue utilizada una solución de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) a 0.2 M y otra de hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) a 0.5 M en relación volumétrica 4:1 respectivamente.

En un vaso de precipitado fueron colocados 3 g de la hoja de corona de piña, se adicionaron 17 mL de la solución de nitrato férrico/hexamina, cuidando que todo el material quedara perfectamente impregnado con la solución para que fuese homogéneo dicho proceso. En seguida, el material se colocó en un desecador de vacío modelo Heated Vacuum Disecator marca GCA a un vacío de -20 mmHg durante 24 hr a 30 °C, hasta evaporar toda el agua contenida en el material.

Para el proceso de pirólisis, se utilizó un horno tipo tubular modelo Molda Minimate 55036 Marca LINDBERG. Fue necesario contar con un tubo de vidrio tipo vycor resistente a altas temperaturas y un crisol rectangular de porcelana de 15x5x3 cm, así como de un termopar. En el crisol se colocaron 3 g del material seco y enseguida se introdujo en la parte media del tubo de vidrio, mismo que fue montado en el horno como se muestra en la **Figura 2.2**, el tubo cuenta con una entrada de nitrógeno para asegurar la atmósfera inerte y con una salida de gases que son atrapados en un recipiente con agua.

El equipo se opera con incrementos de temperatura, inicialmente se programa a 500 °C, se deja estabilizar y se incrementa la temperatura a 550 °C hasta que se estabilice y se incrementa a 600 °C a continuación se deja pirolizar el material a esta temperatura por un periodo de 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se deja enfriar el carbón con la corriente de nitrógeno por 15 minutos, una vez frío el material es retirado y almacenado en tubos de polipropileno.

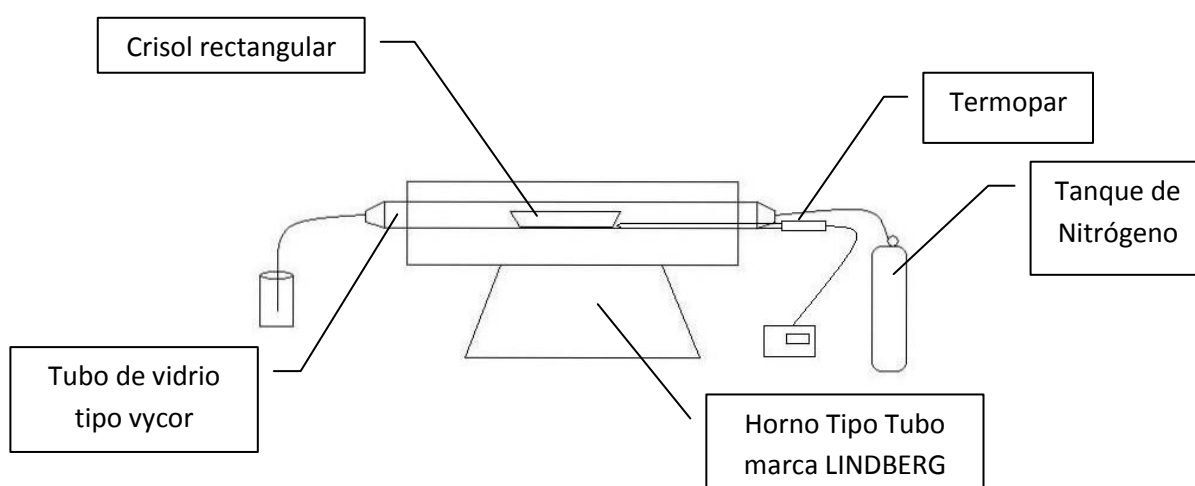


Figura 2.2 Esquema del equipo de pirólisis en operación

2.3 Carbón sin nanopartículas

Para determinar la participación del soporte carbonoso de las nanopartículas de hierro en el proceso de remoción de arsénico en fase acuosa, fue necesario obtener un material carbonoso sin nanopartículas de hierro, que fue usado como testigo, para determinar la concentración de arsénico removido por las nanopartículas de hierro y la concentración de arsénico removido por el carbón.

Para la obtención del material carbonoso sin nanopartículas metálicas, se pesaron 3 g de hojas de la corona de piña previamente acondicionadas, en seguida se

colocaron en el crisol rectangular y se pirolizó de la misma manera como se describe en el apartado anterior.

2.4 Activación del carbón con y sin nanopartículas

Para la activación del carbón, fue empleado un método físico, utilizando vapor de agua. En un recipiente de acero inoxidable de 2 L de capacidad con una válvula de liberación ubicada en la parte superior del recipiente, se puso a hervir agua destilada hasta el punto de ebullición, en seguida 1 g de carbón colocado sobre un papel filtro fue puesto en contacto con el flujo de vapor cerca de la válvula de salida durante 20 minutos, para que el vapor de agua entrara en contacto con el carbón.

2.5 Titulación en masa

Para la determinación del punto isoeléctrico de los materiales de estudio se prepararon 10 muestras de carbón y 10 muestras de carbón con nanopartículas de hierro en tubos de polipropileno variando la cantidad de masa en cada uno: 0.001, 0.01, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 2.5 gramos, en seguida fueron adicionados 10 mL de agua destilada, posteriormente fueron puestos en agitación durante 24 horas, después de ese tiempo el pH de cada suspensión fue medido.

2.6 Densidad de sitios de superficie

Para este estudio, se utilizaron 100 mg de carbón sin nanopartículas, 100 mg de carbón con hierro y 100 mg carbón con carburos de hierro respectivamente y fueron puestos en contacto con 30 mL de una solución de (NaClO₄) 0.1 M

durante 24 horas, se utilizaron soluciones de (HCL) 0.1 M y de (NaOH) 0.1 M para ajustar el pH, para la solución de NaOH el agua para aforar fue hervida previamente y nitrogenada. Cada una de las soluciones puestas en contacto con los materiales, así como un blanco de referencia (solución de perclorato de sodio) se titularon, ajustando previamente las suspensiones a un pH de 2, a medida que se agregó la solución titulante se midieron los cambios de pH de cada una de las muestras.

Para cuantificar el número y la densidad de los sitios de superficie del carbón con ó sin acondicionamiento y carbón con carburos de hierro fue empleada la siguiente ecuación:

$$D_s(\text{sitios} \cdot \text{nm}^2) = (N_1 - N_2) / (2 \cdot N_a) / A \cdot C \cdot V \cdot (10^{-2}) (10^{18}) \dots \dots \dots (5)$$

N1.- Número de OH⁻ presentes en el blanco

N2.- Número de OH⁻ adsorbidos por el carbón

N_a.- Constante de Avogadro= 6.023x10²³

A= Área superficial del Carbón (m²·g⁻¹)

V= Volumen inicial de la titulación (L)

C= Concentración del compuesto en la solución (g·L⁻¹)

2.7 Caracterización

Para la caracterización del material se utilizaron diferentes técnicas: MEB, MET, DRX, XPS, BET y Espectroscopía Mössbauer, las cuales nos proveyeron de información durante el desarrollo de la investigación.

2.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La preparación de la muestras consistió en fijar una pequeña cantidad de muestra sobre una cinta de carbono pegada a un porta muestras, en seguida se introdujo a la cámara de vacío del MEB. Para este análisis se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo 5990LV con 25 KeV, con una sonda para EDS marca Oxford modelo 7274 con resolución de 133 eV. Las muestras fueron analizadas mediante el uso de una computadora en donde se obtuvieron las micrografías y los análisis químicos correspondientes.

2.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Una pequeña cantidad de muestra fue disuelta con una mezcla de dimetil sulfoxido ((CH₃)₂SO) y acetonitrilo ((CH₃)CN) en relación 1:1 en volumen, esta solución ayudó al desprendimiento de las nanoparticulas de hierro del material de soporte, en seguida la suspensión fue colocada en un baño de ultrasonido durante 15 minutos, transcurrido este tiempo se tomó una gota de muestra y se colocó en una rejilla de cobre. Una vez seca la muestra por evaporación de los solventes la rejilla es colocada en el porta muestra e introducida a la cámara de vacío. Para este análisis se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL 2010, el equipo se operó a 0.5. Las muestras fueron analizadas mediante el uso de una computadora en donde se obtuvieron las micrografías correspondientes.

2.7.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Para este análisis, una pequeña cantidad de muestra fue colocada sobre el porta muestras y se introdujo en la cámara de vacío del espectrómetro, todo esto a un vacío de 10^{-9} Torr. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de Rayos X marca Thermo Scientific modelo K-Alpha. Para la deconvolución de los espectros se utilizó el software ORIGIN.

2.7.4 Difracción de Rayos X

Para este análisis se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra, que fueron colocados sobre un vidrio biselado y cubiertos con otro vidrio, en seguida se frotó un vidrio contra el otro hasta lograr que la muestra se esparciera y se formara una capa fina, se tomó el vidrio con la muestra y se introdujo a la cámara del Difractómetro de Rayos X. Para este análisis se utilizó un Difractómetro de rayos X marca Siemens D500. Para la determinación de especies encontradas se comparó con estándares de la "Joint Commite on Powder Diffraction Standards" (JCPDS).

2.7.5 Espectroscopía Mössbauer

Aproximadamente 1 mg de muestra fue molida hasta formar un polvo fino que fue en seguida compactada y colocada en un porta muestras, en seguida fue puesto enfrente de la fuente de radiación gamma para su irradiación, todo esto a una presión de 1 atm. La fuente utilizada para este tipo de análisis fue ^{57}Co con una intensidad de 150 KeV el equipo utilizado fue una fuente de radiación gamma marca WISEL con una instrumentación marca ORTEC.

2.7.6 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller

Para este análisis se pesaron aproximadamente 10 mg de carbón de muestra de cada uno de los materiales, se colocaron dentro de un porta muestras, el cual fue introducido en la cámara de vacío, el equipo se opera a una presión de 5×10^{-7} Pa, para este análisis se utilizó un equipo marca BELSORP-Max manipulado mediante el software BELMaster.

2.8 Estudios de sorción

Para realizar los estudios de sorción, debido a la toxicidad del arsénico, fue utilizada como medida de seguridad una caja de guantes sellada, además de trabajar con guantes, cofia, cubre bocas; así como un sistema de extracción adecuado.

Para la preparación de la solución patrón de 1000 ppm se utilizó un estándar de pentóxido de arsénico (As_2O_5) marca MERK que fue acidificada con 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Los experimentos de sorción de As (V) sobre los materiales carbonosos fueron realizados por el método de lotes, que consiste en poner en contacto las dos fases (sólido-líquido) en tubos de polipropileno de 15 mL de capacidad, con agitación constante de 30 rpm variando condiciones como: masa, concentración y tiempo. La forma de determinación de la concentración de arsénico en los remanentes de cada muestra se hace a través de un equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica marca GBC modelo 932AA, a una longitud de onda de 193 nm.

2.8.1 Cinética de sorción

Para determinar el tiempo óptimo de remoción de arsénico en fase acuosa se prepararon 7 muestras en tubos de polipropileno con 30 mg de material y 10 mL de la solución 0.025 ppm de pentóxido de arsénico a diferentes tiempos de contacto: 15 min, 30 min, 45 min, 1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr; a 30 rpm. Para la determinación de la concentración de Arsénico en los remanentes, fueron tomados 2 mL de cada muestra y diluidos en 8 mL de HNO₃ 0.01 M, en seguida las concentraciones de arsénico en cada una de las muestras se determinaron por absorción atómica.

2.8.2 Isotherma de sorción en función de la cantidad de masa

Para evaluar la capacidad de sorción del material en función de la cantidad de masa se prepararon 7 muestras del material variando la cantidad másica a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 mg; en seguida se colocaron en tubos de polipropileno de 15 mL de capacidad y se agregaron 10 mL de solución de arsénico a 0.025 ppm y se agitaron por 1 hr a 30 rpm. Posteriormente se extrajeron 2 mL de cada muestra y se diluyeron en 8 mL de HNO₃ 0.01 M, en seguida las concentraciones de arsénico en cada una de las muestras se determinaron por absorción atómica.

2.8.3 Isotherma de sorción en función de la concentración de arsénico

Para evaluar la capacidad de sorción del material en función de la concentración de arsénico en solución, se prepararon 7 disoluciones variando la concentración de arsénico de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 ppb; en seguida se colocaron en tubos de polipropileno de 15 mL de capacidad, se agregaron 30 mg a cada tubo de carbón con nanopartículas de hierro y carbón con carburos de hierro respectivamente, posteriormente se tomaron 10 mL de cada disolución preparada

y se agregaron a cada tubo, se agitaron durante 1 hr a 30 rpm. Posteriormente se separaron 2 mL de cada muestra y se diluyeron en 8 mL de una solución de HNO_3 0.01 M, en seguida las concentraciones de arsénico en cada una de las muestras se determinaron por absorción atómica.

2.8.4.- Columna

Para los estudios de remoción de arsénico en columna, se empacó una columna de 1 cm de diámetro con 250 mg de carbón con carburos de hierro, se montó un sistema de semi-flujo como se muestra en la **Figura 2.3**.

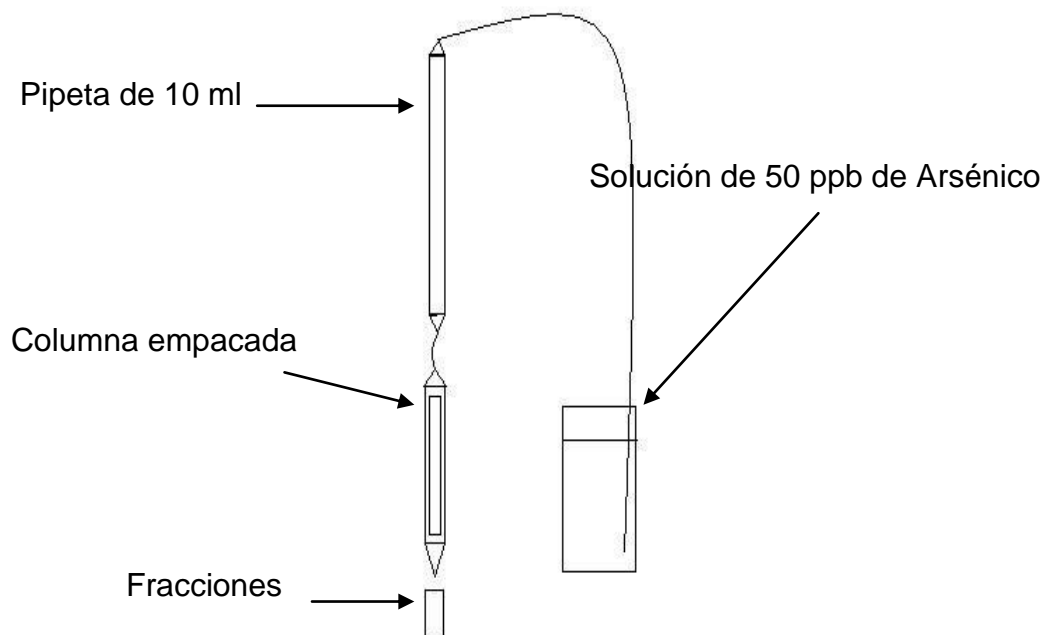


Figura 2.3 Sistema de semi flujo

Para estos experimentos se utilizó una solución de 50 ppb de arsénico, un flujo de 500 mL de esta solución se hizo pasar por la columna y se tomaron fracciones de 20 mL. De cada fracción se tomaron 2 mL y fueron diluidos en 8 mL de una solución de HNO₃ 0.01 M, la determinación de la concentración de arsénico en la fracción remanente se hizo por absorción atómica.

3. RESULTADOS

3.1 Síntesis y activación del carbón con y sin nanopartículas de hierro

Como resultado del proceso de pirolisis de la hoja de la corona de la piña, se obtuvo un producto de color negro, como se muestra en la **Figura 3.1** se puede observar una diferencia entre los dos materiales obtenidos a través de dos diferentes procesos de acondicionamiento inicial aplicado. La **Figura 3.1 a)** muestra al carbón sin acondicionamiento químico para la formación de nanopartículas de hierro. La **Figura 3.1 b)** muestra al carbón con nanopartículas de hierro, que al ser puesto en contacto con un imán muestra su carácter ferromagnético.

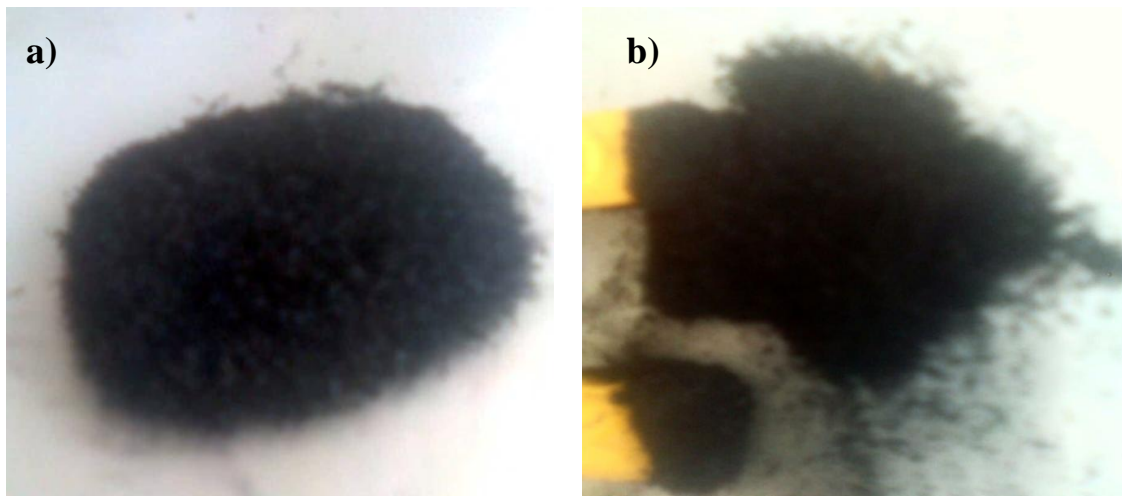


Figura 3.1 Carbón de corona de piña

Como resultado del proceso de activación efectuado al material carbonoso acondicionado con nanopartículas de hierro, se obtuvo un tercer material denominado carburo de hierro, por lo tanto se procedió a la caracterización y evaluación de los tres materiales: carbón sin nanopartículas, carbón con nanopartículas de hierro y carbón con carburos de hierro.

3.2 Caracterización estructural

Para conocer la morfología, topografía, cristalografía y composición elemental de los materiales obtenidos fueron utilizadas diversas técnicas tales como: MEB, TEM, XPS, BET, DRX y Espectroscopia Mössbauer.

3.2.1 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido

La micrografía de la estructura del carbón sin hierro **Figura 3.2** obtenida a partir de las hojas de la corona de piña muestra formas rectangulares que corresponden a la macro estructura del pericarpio de la piña, lo cual indica que después del proceso de pirolisis el material no ha perdido su estructura rígida natural, debido a esto tenemos un material con rigidez estructural y gran área de soporte para las nanopartículas de hierro.

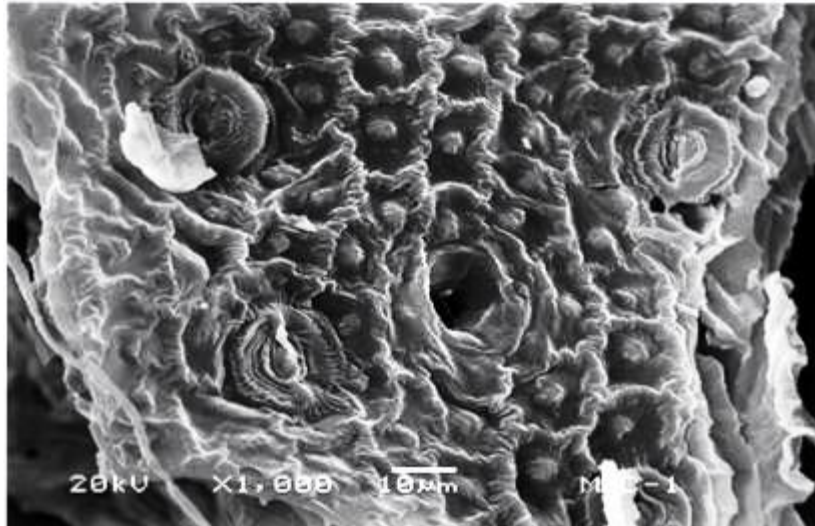


Figura 3.2 Micrografía del carbón de corona de la piña

El análisis elemental de la muestra **Figura 3.3** del carbón sin hierro presenta como principales componentes: carbono con un 66.98 % y trazas de otros elementos como: oxígeno, silicio y potasio; esto es de esperarse debido a que el material precursor es orgánico natural.

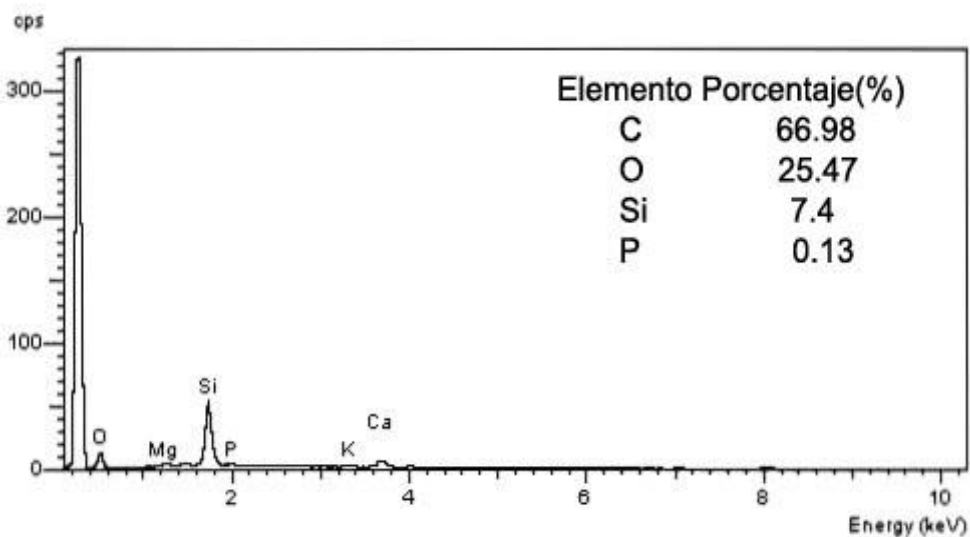


Figura 3.3 Análisis elemental del carbón de la hoja de corona de piña

En la micrografía obtenida del material carbonoso acondicionado con nanopartículas de hierro **Figura 3.4**, se observa una distribución homogénea de las nanopartículas de hierro sobre el material de soporte. En el análisis elemental semi-cuantitativo puntual EDS presentado en las **Figuras 3.3 y 3.6**, se observa un claro incremento en la cantidad de hierro en la muestra. En la **Figura 3.4** se observan diminutos puntos blancos que confirman la presencia de las nanopartículas de hierro, su distribución en el material de soporte indica que la técnica de síntesis utilizada en este trabajo a base de la reacción de nitrato férrico y hexamina es adecuada, debido a que la disociación de la molécula de nitrato férrico sucede y la acción de reducción de la hexamina provoca que el hierro no se aglomere en un punto y esto provoca la generación de nanopartículas con una distribución sobre el material de soporte adecuada.

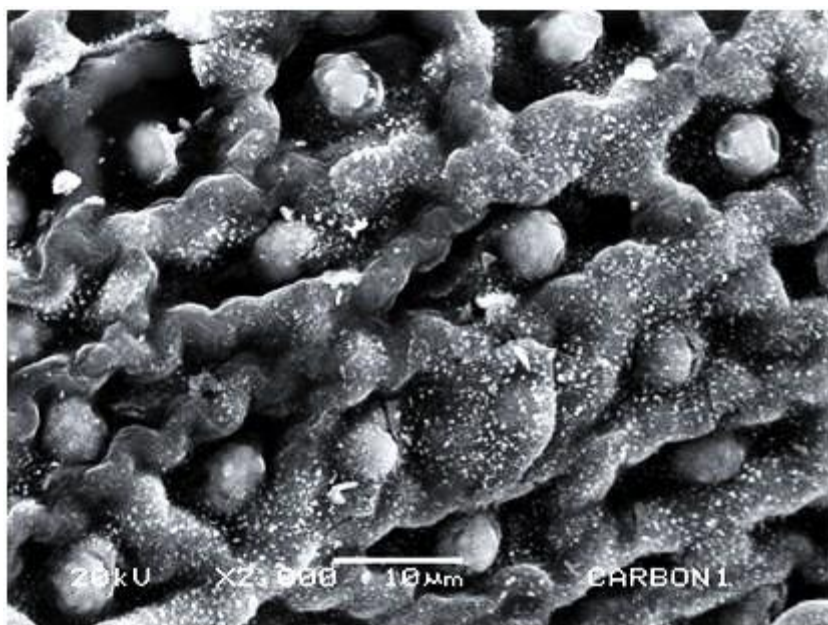


Figura 3.4 Micrografía del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro

En la micrografía obtenida del carbón con hierro **Figura 3.5**, se observa la distribución y la morfología de las partículas de hierro, encontrando formas en su mayoría asimétricas, esto se puede atribuir al proceso de síntesis donde la

formación de las nanopartículas no siguen ningún patrón definido. Por otro parte, también se puede observar el tamaño de partícula encontrando partículas entre los 0.1 a 0.5 μm

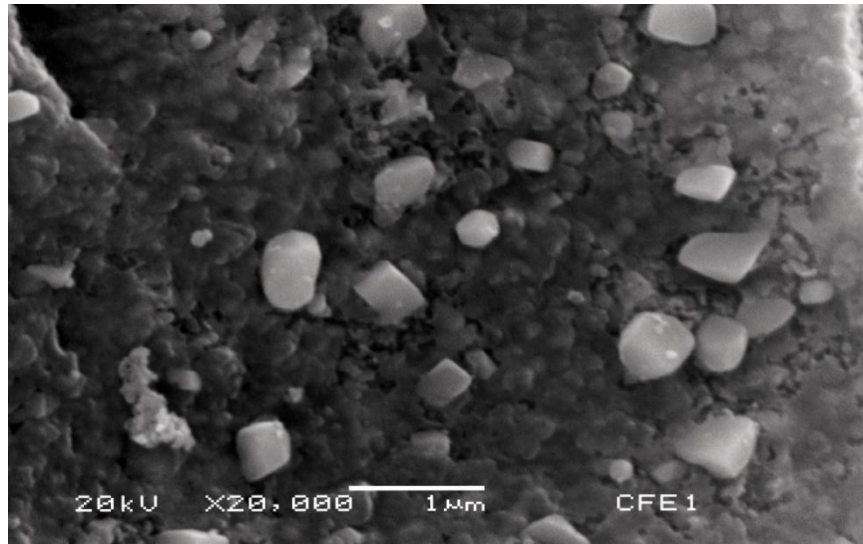


Figura 3.5 Micrografía del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro

El análisis elemental de la muestra **Figura 3.6** indica la presencia de trazas de calcio cuya presencia puede ser atribuida a impurezas presentes en los reactivos utilizados.

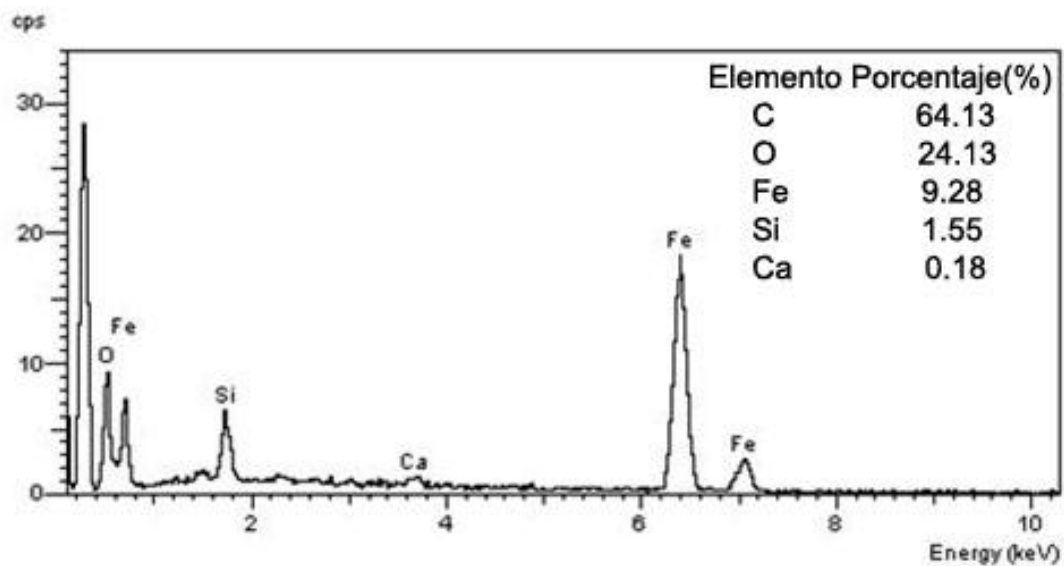


Figura 3.6 Análisis elemental del carbón acondicionado con nanopartículas

Después del proceso de activación del material carbonoso acondicionado con nanopartículas de hierro, en la micrografía de la **Figura 3.7** se observa un cambio significativo de la estructura del material en comparación con la **Figuras 3.4 y 3.5** que se atribuye a la formación de carburos de hierro [24].

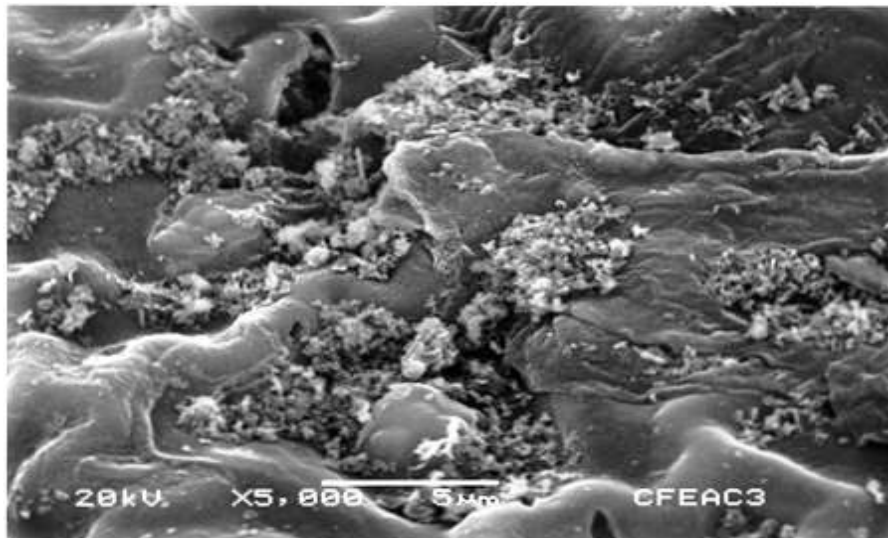


Figura 3.7 Micrografía de carbón acondicionado con carburos de hierro

El análisis elemental **Figura 3.8** no muestra ningún cambio aparente, todo debido a que la reacción entre el carbono y el hierro no produjo ninguna reducción por lo tanto se sigue teniendo la misma proporción másica.

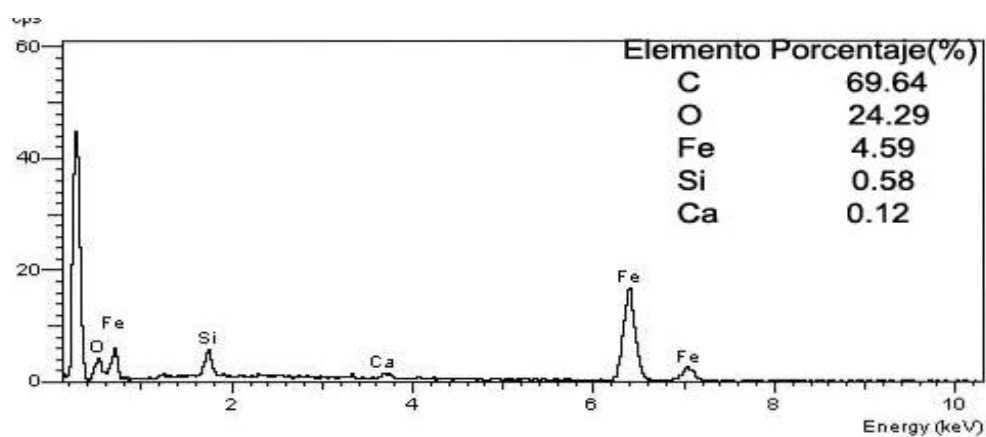


Figura 3.8 Análisis Elemental del carbón acondicionado con carburos de hierro

3.2.2 Caracterización mediante Microscopia Electrónica Transmisión

En la micrografía del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro obtenida por TEM **Figura 3.9**, se observa la presencia de las nanopartículas de hierro.

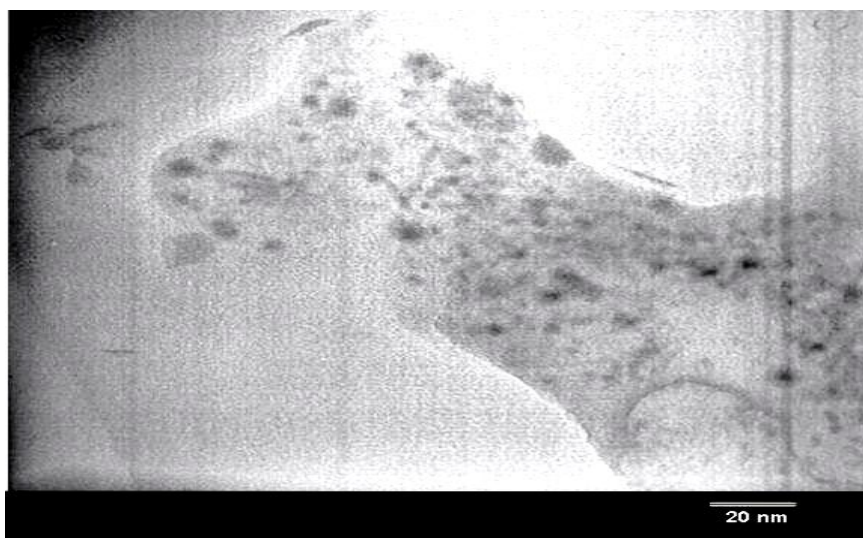


Figura 3.9 Micrografía de las nanopartículas de hierro

La estructura del carbón es de baja densidad laminar con un tamaño aproximado de 250 nm. En general las nanopartículas presentan diferentes tamaños en un rango de 1 a 10 nm de diámetro, éstas se encuentran distribuidas uniformemente a lo largo de la superficie del material de soporte, esta distribución observada está en concordancia con los resultados obtenidos por MEB. Esta distribución homogénea indica que el uso de la hexamina durante el proceso de síntesis, favorece significativamente la distribución de las nanopartículas de forma homogénea sobre el material.

3.2.3 Caracterización mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Como resultado de este análisis se obtuvieron espectros de cada elemento encontrado en cada uno de los materiales, en la **Figura 3.10 a, b y c** se muestran los espectros del oxígeno 1s presente en el carbón sin hierro, carbón con hierro y carbón con carburos de hierro respectivamente, en la **Figura 3.10 a)** encontramos un pico definido con un centro de gravedad en la región de 531.8 eV esto se atribuye al estado elemental del carbono en forma de grafito, en la **Figura 3.10 b)** se observa una variación significativa debido al acondicionamiento dado al material, en el espectro encontramos dos picos definidos, uno de ellos en la región de 529.9 que se atribuye a la formación de óxidos férricos (Fe_2O_3) formados durante el proceso de pirolisis; el segundo pico dentro del rango 531.1 eV es atribuido al carbono elemental en la muestra y por último, en la **Figura 3.10 c)** encontramos la deconvolución de tres picos definidos en tres regiones, uno con centro del gravedad a 529.8 que puede relacionarse a los enlaces carbono oxígeno sobre la superficie del material, otro con centro de gravedad de 531 eV que se le puede asociar a la relación del oxígeno con el carbono y por último otro pico a 533.33 eV que puede atribuirse a agua adsorbida después de haber sometido al material a un proceso de activación con vapor de agua.

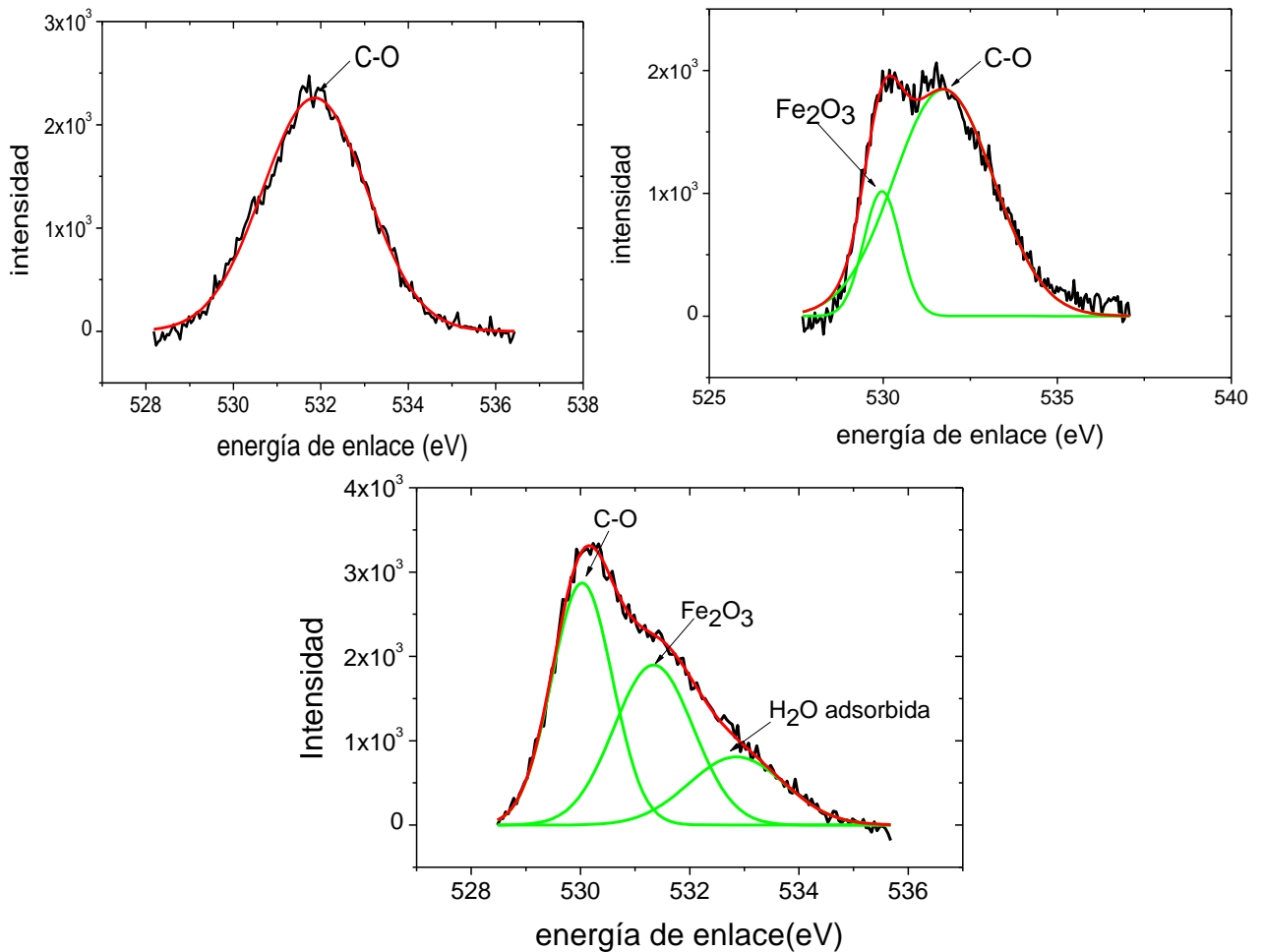


Figura 3.10 Espectros de carbón sin hierro, carbón con hierro y carbón con carburos de hierro

La deconvolución de los espectros de hierro 2p se muestran en las **Figuras 3.11 a y b**. En la **Figura 3.11 a)** el espectro del carbón con hierro muestra tres picos, el primero de ellos con centro de gravedad a 710.1 eV que puede atribuirse a la formación de nanopartículas de Fe⁰, el siguiente pico con centro de gravedad a 711.5 eV representa la formación de nanopartículas de Fe²⁺ y otro a 714.5 eV representan la formación óxidos de hierro (Fe₂O₃) formados durante la síntesis del material.

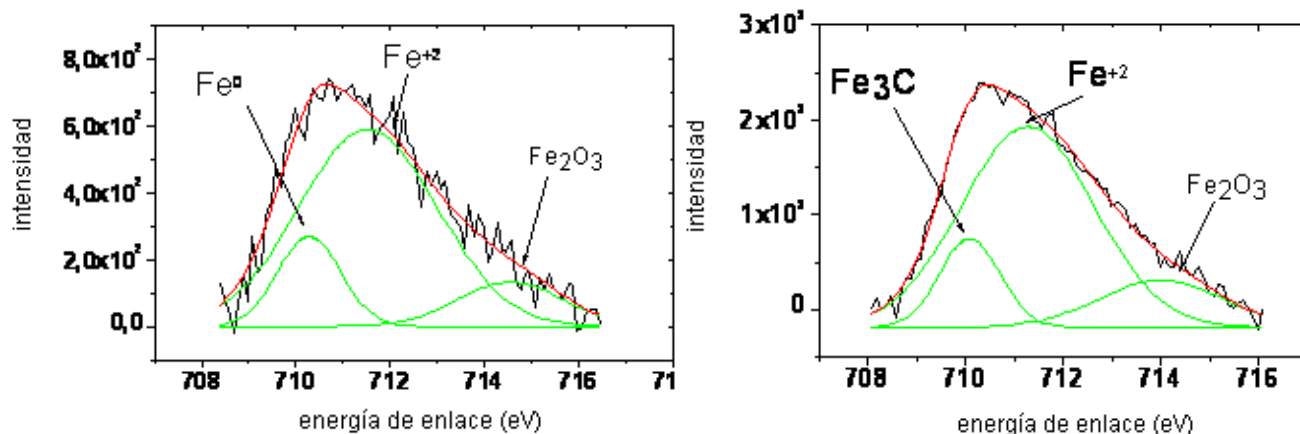


Figura 3.11 Espectros de carbón con hierro y carbón con carburos de hierro

Los espectros del hierro 2p del carbón con carburos de hierro se presentan en la **Figura 3.11 b)** la cual muestra tres señales con centros de gravedad a 710.08 eV, 711.27 eV y 714.11 eV, conservando la señal que asociamos a las nanopartículas de Fe_3C y Fe^{2+} a 710.08 eV, las otras dos señales pertenecen a los óxidos y oxohidróxidos de hierro. Se aprecia que la señal es mayor y es más suave que la anterior, debido a que los carburos de hierro son formas de sales fuertes.

La deconvolución de los espectros del oxígeno 1s de las muestras que estuvieron en contacto con el As (V) se presentan en las **Figuras 3.12 a y b)**. La **Figura 3.12 a)** muestra la deconvolución del espectro de oxígeno correspondiente al carbón con hierro que presenta dos picos con centros de gravedad, uno en 530.8 eV y otro a 532 eV los cuales son representativos de los óxidos formados sobre el material durante la síntesis del mismo y/o enlaces carbono-oxígeno, así como hierro-oxígeno. La **Figura 3.12 b)** es representativa del carbón con carburos, este tiene dos picos principales, uno de ellos con centro de gravedad a 530.1 eV que puede ser atribuido a los óxidos férricos y el otro pico a 531.8 eV. Como se puede observar son señales muy parecidas entre las dos deconvoluciones esto nos indica que no existe ninguna reacción entre el oxígeno y el arsénico.

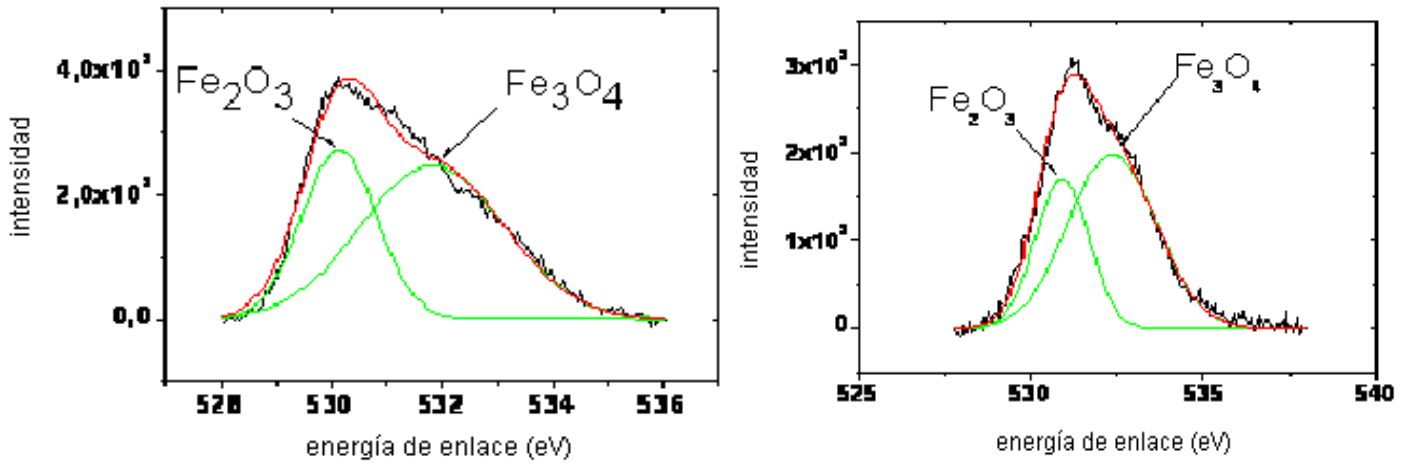


Figura 3.12 Espectros del oxígeno del carbón con hierro y carbón con carburos de hierro

Los espectros de arsénico generados a partir del análisis de muestras de carbón con hierro y carbón con carburos de hierro que estuvieron en contacto con el As (V) se presentan en las **Figuras 3.13 a y b**. La **Figura 3.13 a)** muestra un pico principal con centro de gravedad a 45 eV los espectros con esta forma, se atribuyen a la formación de iones arseniato $[AsO_4]^{3-}$ formados en el proceso de quimisorción [25]. En la **Figura 3.13 b)** se presenta el espectro perteneciente al carbón con carburos, se encuentra de igual manera un espectro muy parecido al anterior con un pico con centro de gravedad a 45.07 eV el cual representa la formación de iones arseniato para con esto lograr el mecanismo de reacción para la quimisorción llevada al contacto del contaminante sobre el material adsorbente [27].

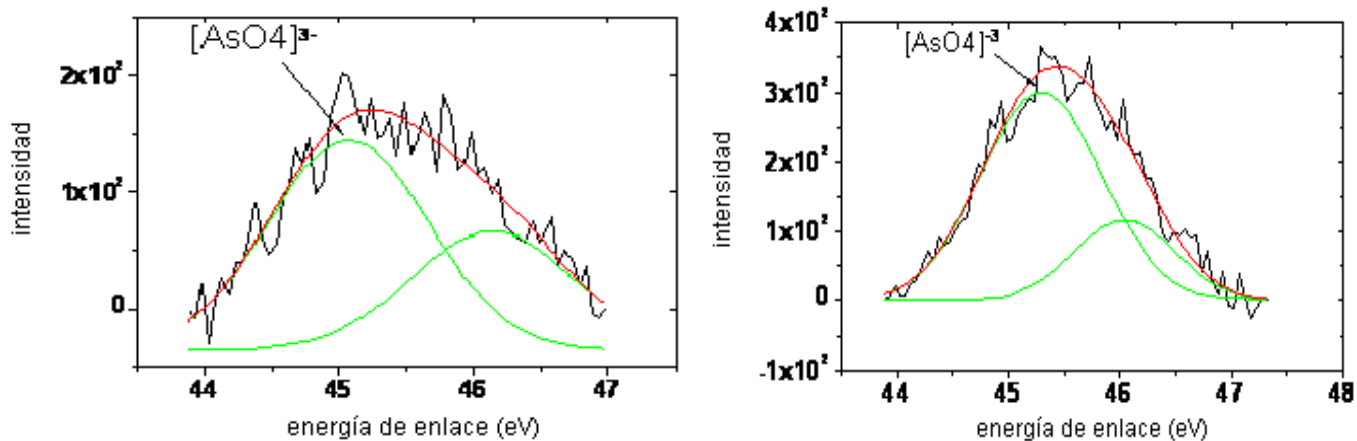


Figura 3.13 Espectros de arsénico del carbón con hierro y carbón con carburos de hierro

3.2.4 Caracterización mediante Difracción de Rayos X

Para la identificación de las fases cristalográficas de los materiales, estos fueron evaluados mediante la técnica de Difracción de Rayos X. En la **Figura 3.14** se observa el difractograma del carbón sin acondicionar con partículas de hierro, el patrón obtenido coincide con la tarjeta JCPDS 050-0926 correspondiente al carbono, en donde se observa una región amorfa entre 10 y 30 en la escala 2θ , que puede ser atribuida a la fracción orgánica del precursor utilizado para la síntesis. El difractograma muestra que se trata de un carbón puro sin ninguna contaminación con algún elemento no deseado, después de haber sometido a las hojas de la corona de pinya al proceso de pirolisis durante 3 horas.

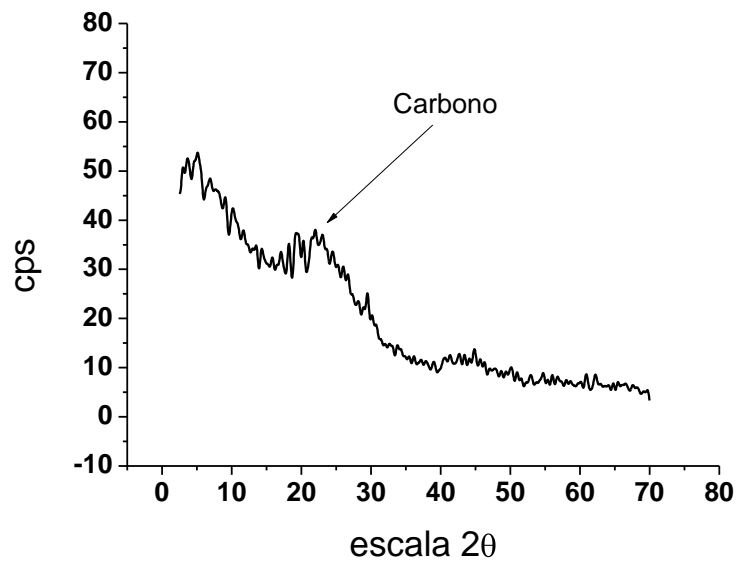


Figura 3.14 Difractograma del carbón sin nanopartículas

En el difractograma del carbón acondicionado con las nanopartículas de hierro **Figura 3.15**, se observa que presenta una diferencia significativa en comparación con el difractograma de la **Figura 3.14** que corresponde al carbón no acondicionado. Dicha diferencia es atribuida a la presencia de hierro en el segundo material. En el espectro se observa la presencia de un pico ancho entre 10 y 35 en la escala 2θ con un centro en 22 que confirma la presencia de hierro en la muestra de carbón, esto concuerda con la tarjeta JCPDS 065-4899 correspondiente al hierro.

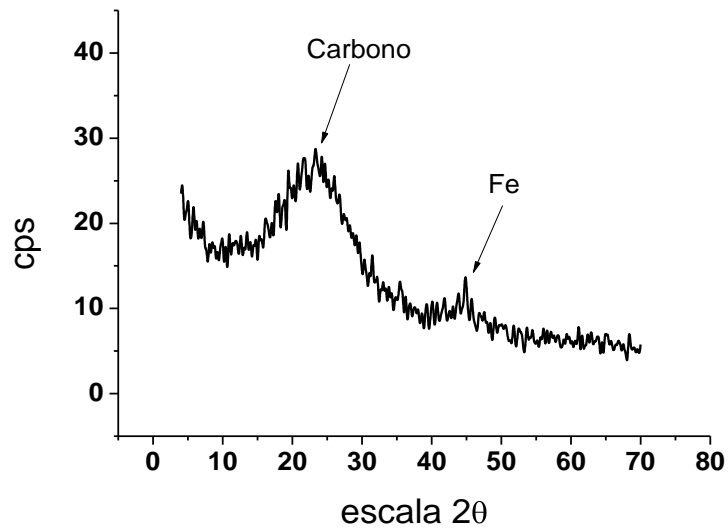


Figura 3.15 Difractograma del carbón con nanopartículas de hierro

El difractograma del carbón con carburos de hierro (Fe_3C), **Figura 3.16** muestra la presencia de esta nueva especie, que coincide con la tarjeta JCPDS 075-0910 la cual corresponde a la molécula (Fe_3C). Esto es resultado del proceso de activación del material carbonoso con nanopartículas de hierro, debido a la oxidación del material de hierro al entrar en contacto con el vapor de agua, también se identificó una segunda fase cristalográfica correspondiente al óxido de hierro (Fe_2O_3) de acuerdo con la tarjeta JCPDS 054-0489.

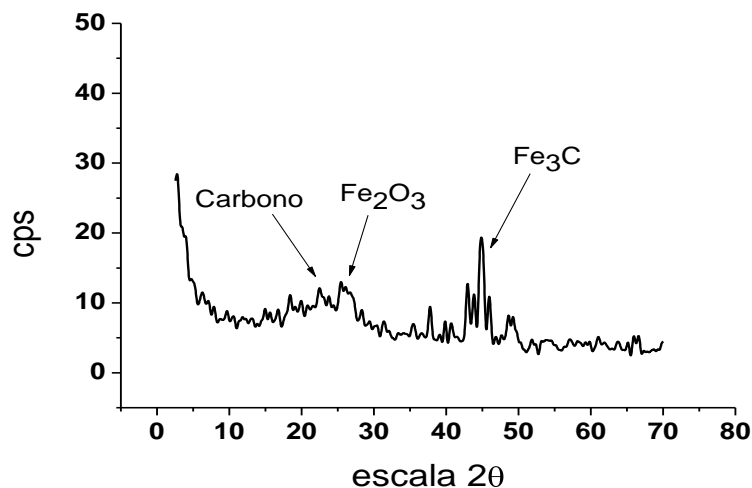


Figura 3.16 Difractograma del carbón activado con nanopartículas de hierro

3.2.5 Espectroscopía Mössbauer

El espectro Mössbauer del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro que se presenta en la **Figura 3.17**, muestra un singlete, un doblete y un sextete, que al ser comparado con la base de datos Mössbauer Effect Data Center se encontró que el material sintetizado tiene dos tipos de hierro uno Fe^0 y Fe^{2+} . A partir de los parámetros Mössbauer se infiere que el singlete proviene de nano cristales de Fe^0 con un tamaño menor a los 10 nm. El doblete también indica que se tiene un producto reducido y representa al Fe^{2+} probablemente formando algún tipo de aducto. Finalmente el sextete con un campo magnético de 33.55 T se asocia al Fe^0 y Fe^{2+} pero con un tamaño de cristal mayor a 10 nm [26]. Estos tres productos se formaron en la síntesis del carbón acondicionado con hierro que consiste en la reacción de nitrato férrico y hexamina a una temperatura de 600° C.

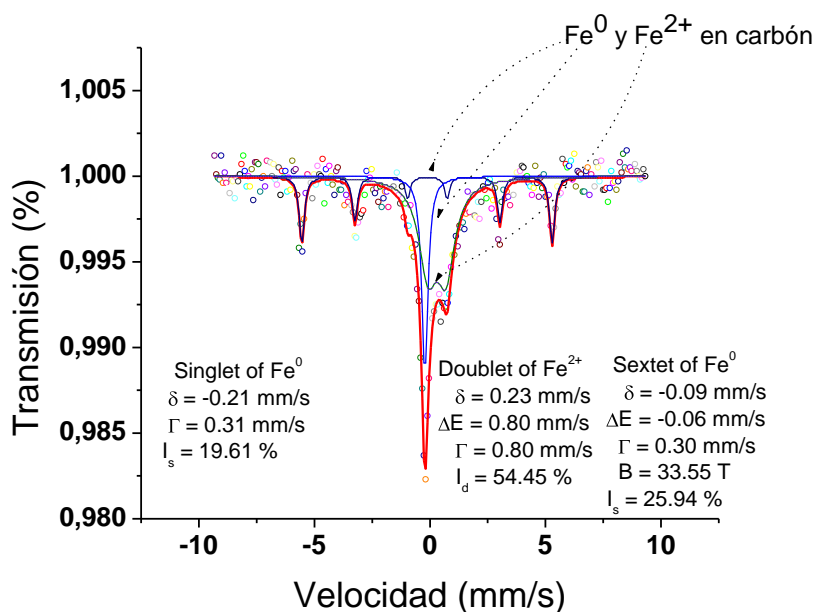


Figura 3.17 Espectrograma del carbón con hierro

En el espectro Mössbauer del carbón con carburos de hierro **Figura 3.18**, se observa la presencia de un doblete y un sextete, que al compararse con la base de datos Mössbauer Effect Data Center indica que el material sintetizado se compone de dos tipos de hierro Fe_3C y Fe^{2+} . En donde a partir de los parámetros Mössbauer se infiere que el doblete proviene de nano cristales de Fe^{2+} con un tamaño de partícula superior a los 10 nm y el sextete con un campo magnético de 20.29 T, que se asocia a los nanos cristales de Fe_3C con tamaño de partícula superior a los 10 nm [27]. Estos productos son resultado del proceso de síntesis del material acondicionado con hierro y su posterior activación con vapor de agua.

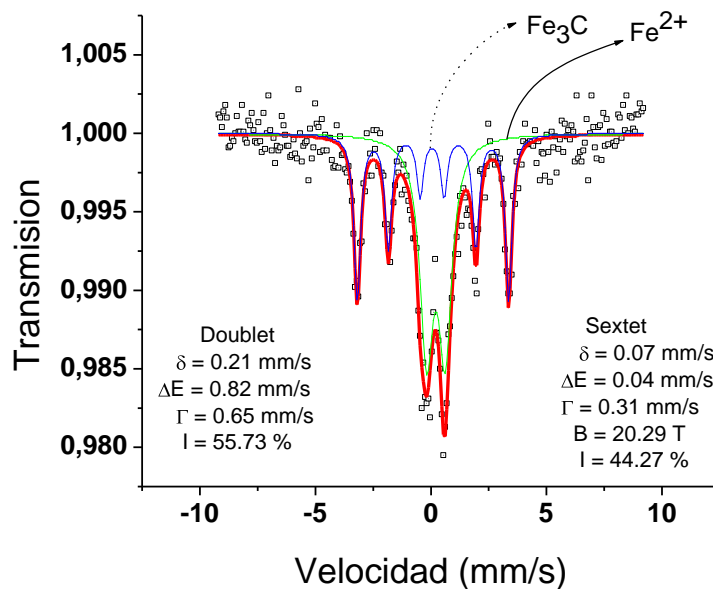


Figura 3.18 Espectrograma del carbón con carburos de hierro

Para este análisis no se consideró evaluar al carbón sin nanopartículas ya que esta técnica es exclusiva para compuestos o materiales que tengan hierro en su estructura.

3.2.6 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller

La isoterma elaborada a partir de los datos obtenidos del proceso de sorción sobre la superficie del carbón sin hierro se presenta en la **Figura 3.19**, donde se observa una tendencia lineal en la sorción del gas sobre la superficie del material indicando con esto, la existencia de una mono capa por la tanto, se deduce que el material presenta una baja área superficial.

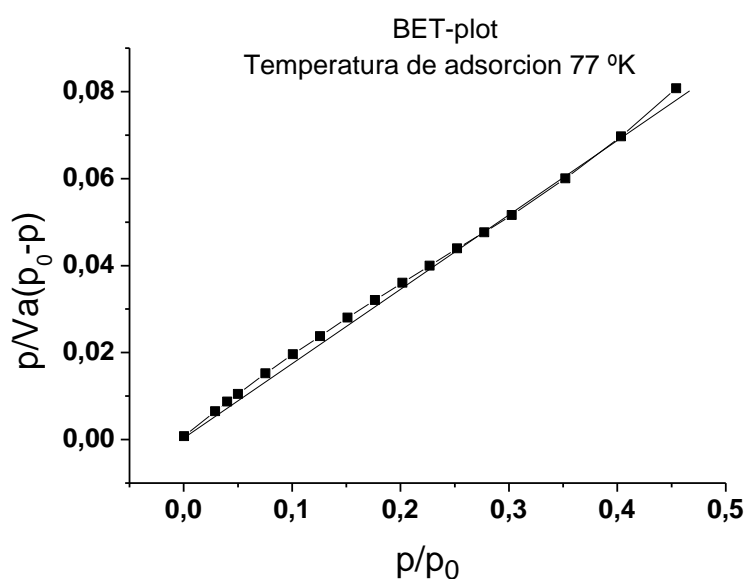


Figura 3.19 Isotherma de área superficial del carbón sin hierro

En la isoterma elaborada a partir de los datos obtenidos del proceso de sorción sobre la superficie del carbón con hierro **Figura 3.20**, se observa que en la parte inferior de la gráfica una tendencia lineal, indicando la formación de la mono capa en la superficie. En la segunda parte del gráfico se observa una tendencia logarítmica indicando la formación de multicapas sobre la superficie lo cual nos indica que el material presenta una área superficial mayor en comparación con la **Figura 3.19** del carbón sin hierro.

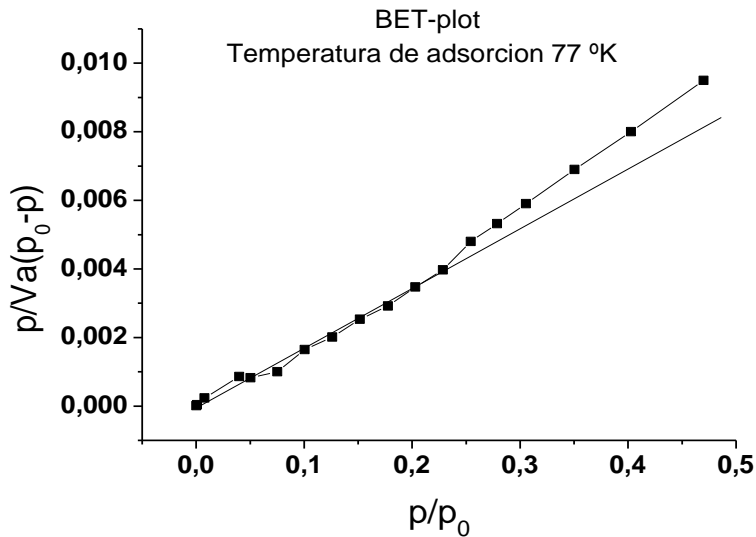


Figura 3.20 Isoterma de área superficial del carbón con hierro

En la isoterma elaborada a partir de los datos obtenidos del proceso de sorción sobre la superficie del carbón con carburos de hierro que se presenta en la **Figura 3.21**, se puede observar en la parte inferior de la gráfica una tendencia lineal indicando la formación de la mono capa en la superficie. En la segunda parte del gráfico se observa una tendencia logarítmica con una amplitud ligeramente mayor en comparación del grafico anterior **Figura 3.20**, indicando la formación de una multicapa sobre la superficie.

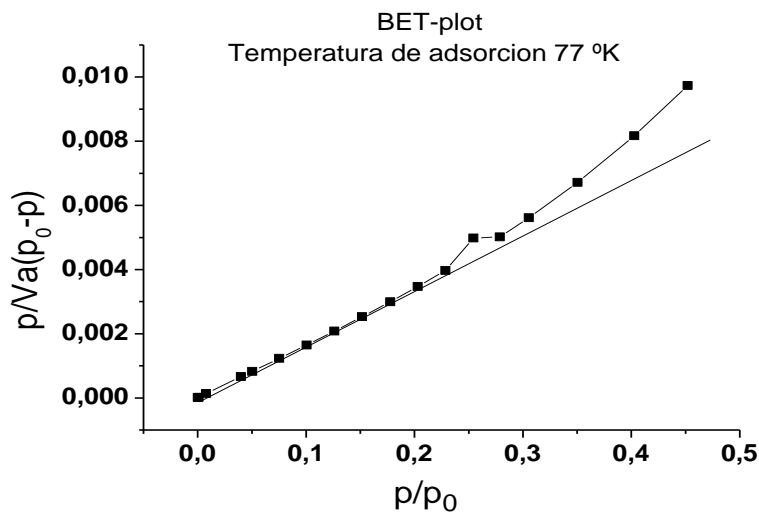


Figura 3.21 Isoterma de área superficial del carbón con carburos de hierro

En la **Tabla 3.1** se resumen los valores obtenidos del área específica de cada uno de los materiales estudiados, en donde se observa un aumento significativo del área específica de los materiales acondicionado con hierro en comparación con el carbón sin acondicionar.

Tabla 3.1 Resultados de área superficial de cada material

Materiales	carbón sin hierro	carbón con hierro	carbón con carburos de hierro
Área superficial (m ² /g)	2.5	25.4	25.8

3.3.-Punto isoeléctrico del carbón con y sin acondicionamiento

La gráfica de carbón sin acondicionamiento presenta el punto isoeléctrico a un pH de 10 tal como se muestra en la **Figura 3.22**.

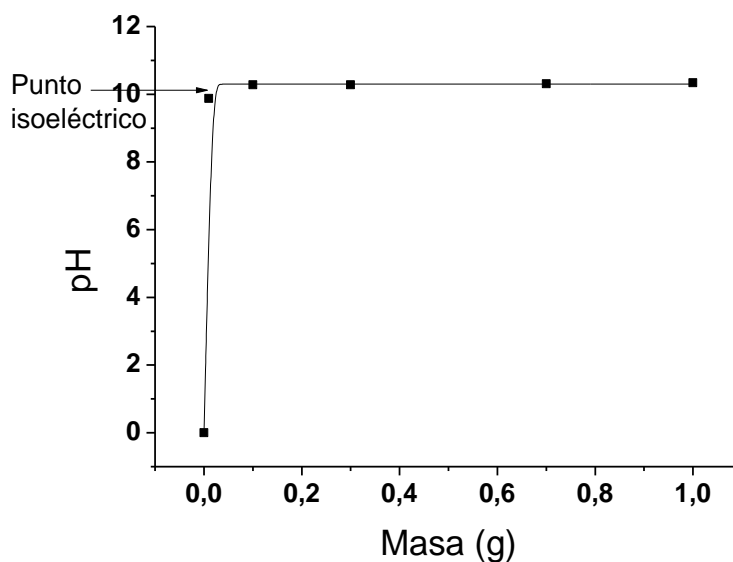


Figura 3.22 Gráfica del punto isoeléctrico del carbón sin hierro

En la gráfica resultante del proceso de titulación en masa del carbón acondicionado con nanopartículas de hierro presentado en la **Figura 3.23**, se observa que después del proceso de hidratación de 24 h, la formación de sitios hidroxilados de superficie se mantiene constante, lo que significa que las cargas sobre la superficie del mismo se mantienen en equilibrio a un pH de 10, indicando que el punto isoeléctrico del carbón acondicionado lo encontramos a este valor de pH.

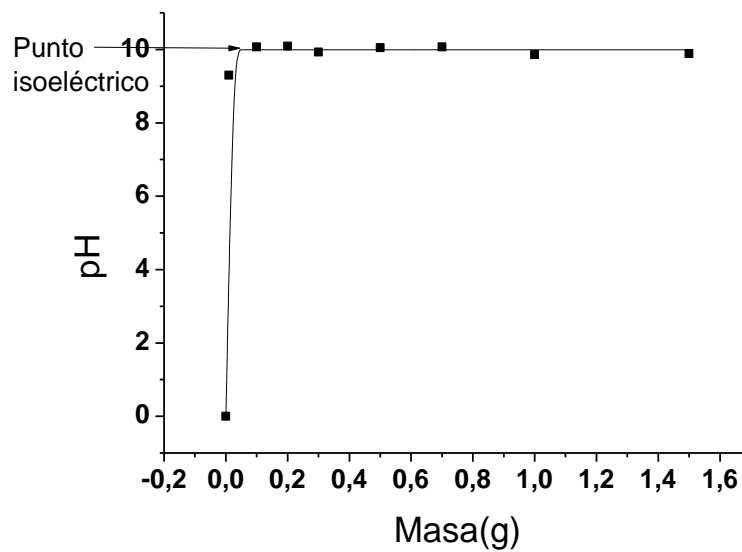


Figura 3.23 Gráfica del punto isoeléctrico del carbón con hierro

Por lo tanto de acuerdo a los resultados el punto isoeléctrico para ambos materiales se encuentra en un rango de pH alcalino por lo que se espera, serán más propicios a tener un mejor rendimiento en procesos de sorción en medios ácidos.

3.4 Densidad de sitios de superficie del carbón con y sin hierro

De las gráficas construidas a partir del número de moles de OH⁻ adicionados en la titulación contra los OH⁻ neutralizados que se presentan en las **Figuras 3.24, 3.25 y 3.26**, se utilizaron las pendientes de cada recta y se calcularon los parámetros N1 y N2 para la determinación de la densidad de sitios de superficie aplicando la ecuación correspondiente.

A) Carbón sin hierro

Aplicando la primera derivada de cada recta que corresponde a la pendiente de la recta del blanco **Figura 3.24** se obtiene: N1 = 2.25428e⁻⁴ y N2 que corresponde a la pendiente de la recta del carbón sin hierro= 2.3463e⁻⁴

Aplicando la ecuación tenemos que:

$$D_s(\text{sitios.nm}^2) = (2.3463e^{-4} - 2.25428e^{-4})(6.023^{23}) / (2.505 * 3.3 * 30(10^{-3})(10^{18})) = 1.11 \text{ sitios/nm}^2$$

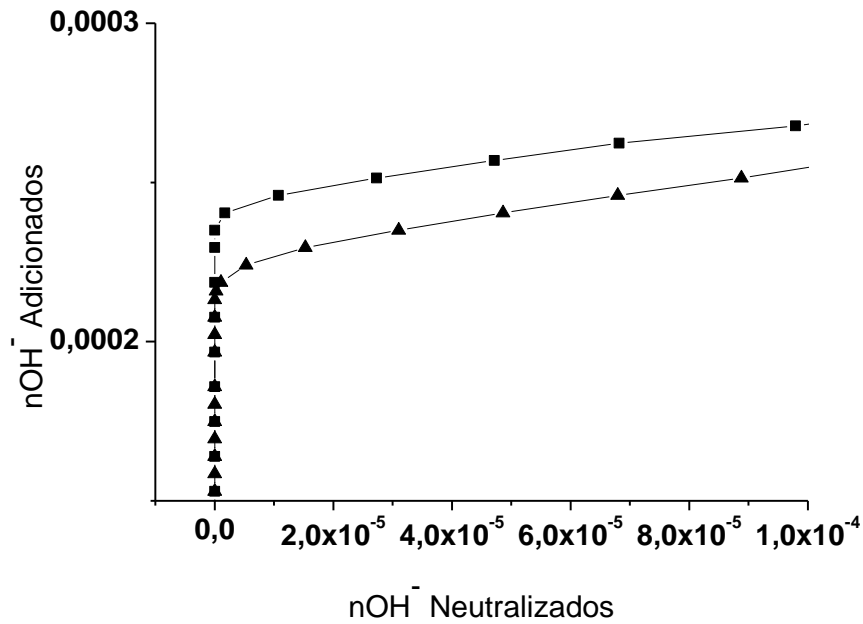


Figura 3.24 Gráfica número de moles de OH⁻ adicionados contra los OH⁻ neutralizados

B) Carbón con hierro

Aplicando la primera derivada de cada recta que corresponde a la pendiente de la recta del blanco **Figura 3.25** se obtiene: $N1 = 1.65497e^{-4}$ y $N2$ que corresponde a la pendiente de la recta del carbón con hierro= $1.2694e^{-4}$

Aplicando la ecuación:

$$D_s(\text{sitos.nm}^2) = (1.65497e^{-4} - 1.2694e^{-4})(6.023^{23}) / (25.4 * 3.3 * 30(10^{-3})(10^{18})) = 4.54 \text{ sitios/nm}^2$$

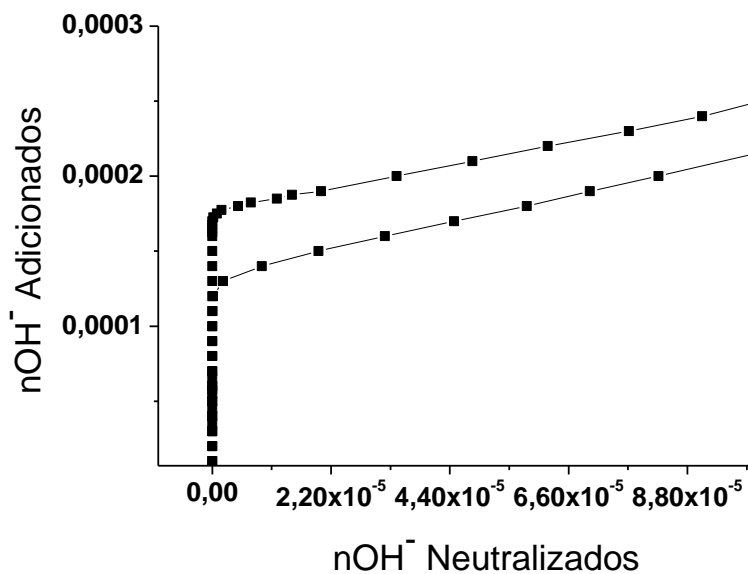


Figura 3.25 Gráfica y número de moles de OH⁻ adicionados contra los OH neutralizados

C) Carbón con carburos de hierro

Aplicando la primera derivada de cada recta que corresponde a la pendiente de la recta del blanco **Figura 3.26** se obtiene: $N1 = 1.65497e^{-4}$ y $N2$ que corresponde a la pendiente de la recta del carbón sin hierro = $1.18914e^{-4}$

Aplicando la ecuación tenemos que:

$$D_s(\text{sitios.nm}^2) = (1.65497e^{-4} - 1.1891e^{-4})(6.023^{23}) / (25.82 * 3.3 * 30(10^{-3})(10^{18})) = 5.48 \text{ sitios/nm}^2$$

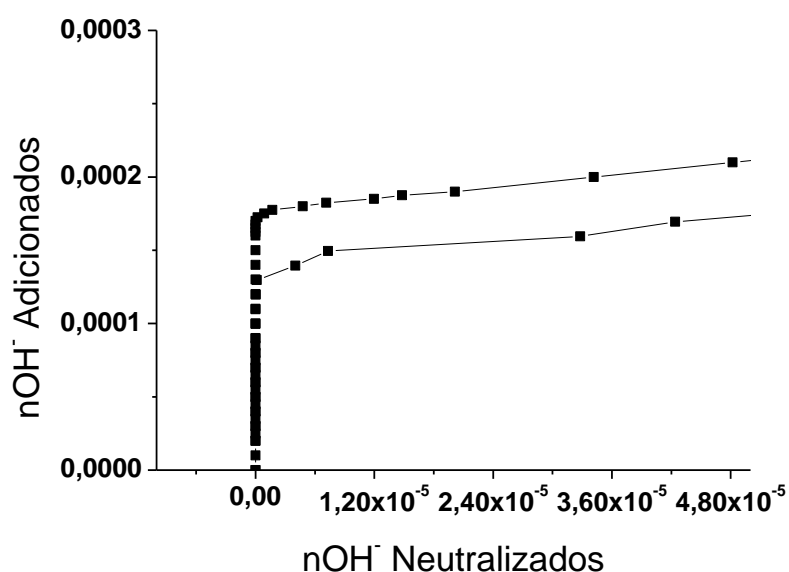


Figura 3.26 Gráfica y número de moles de OH⁻ adicionados contra los OH neutralizados

En la **Tabla 3.2** se resumen los valores obtenidos de la densidad de sitios activos cuantificados para cada material, en donde se observa que el carbón sin acondicionamiento posee un valor pequeño comparado con el de los otros materiales, indicando que la capacidad de sorción de este material puede ser baja debido a que no existen sitios donde el contaminante (As V) pueda ser sorbido. Por otro lado, el carbón con hierro y carbón con carburos presentan valores semejantes, lo cual predice un comportamiento similar en el proceso de sorción para ambos materiales.

Tabla3.2 Resultados de la densidad de sitios activos de cada material

Materiales	carbón sin hierro	carbón con hierro	carbón con carburos de hierro
Densidad de sitios activos/nm ²	1.11	4.54	5.48

3.4 Isotermas de sorción

Para la determinación de las condiciones óptimas de sorción del carbón con y sin nanopartículas de hierro y el carbón con carburos de hierro, los materiales fueron evaluados a través del sistema de sorción tipo lote variando el tiempo de contacto, masa del adsorbente y la concentración de arsénico en solución.

3.4.1.- Cinética de sorción

El gráfico obtenido a partir del proceso de sorción entre el carbón acondicionado con hierro y el contaminante As(V) a 25ppb, en función del tiempo de contacto: 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4 h **Figura 3.27**; muestran, para el caso del carbón acondicionado con hierro una sorción significativa a partir de 15 minutos, logrando un máximo de sorción de 60 % de la concentración inicial del contaminante en la solución de contacto, para finalizar con una saturación máxima del material a partir de 3 h de contacto con una remoción del 95 % de arsénico.

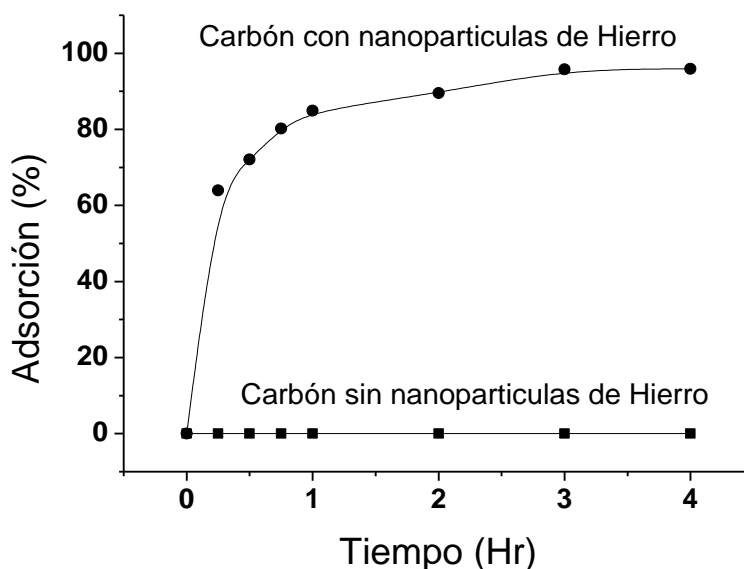


Figura 3.27 Cinética de sorción del carbón con hierro y carbón sin hierro

Por otro lado, en el mismo gráfico también se presenta el comportamiento del carbón sin acondicionamiento, mostrando pobre desempeño en el proceso de sorción, donde a pesar de haberlo puesto en contacto por periodos de tiempo superiores a 3 horas, no presentó ninguna variación en el porcentaje de remoción de arsénico en solución.

El gráfico construido a partir de los resultados del proceso de sorción del carbón con carburos de hierro y el carbón sin acondicionamiento en contacto con arsénico As (V) **Figura 3.28**, indican que para el primer material se tiene una remoción superior al 70 % durante los primeros 15 minutos de contacto.

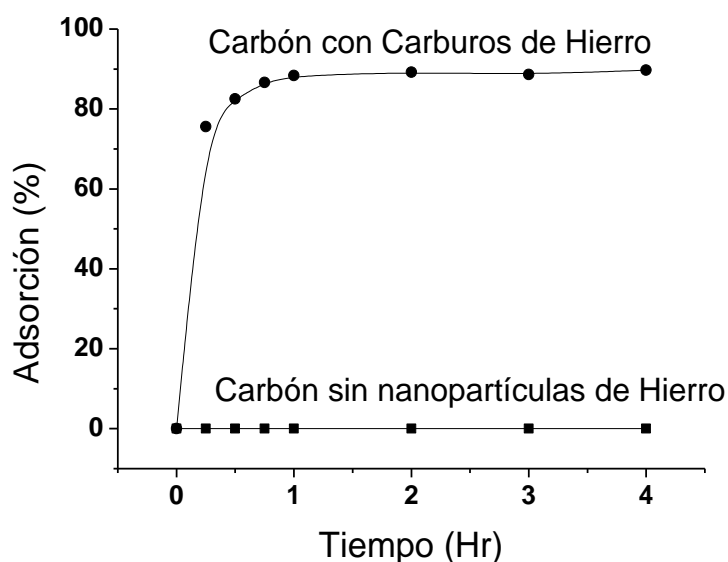


Figura 3.28 Cinética de sorción del carbón con carburos de hierro y carbón sin hierro

El comportamiento de este material comparado con el carbón con hierro, muestra una mejoría en su desempeño, esto se puede atribuir a la reactividad tan elevada que tienen los carburos de hierro, ya que estos son catalogados como iónicos lo

cual indica que su estructura atómica aun está incompleta y falta un enlace en el carbón, la cual facilita la rápida interacción con el metaloide.

De acuerdo a los resultados presentados en las **Figuras 3.27 y 3.28** el proceso de remoción de arsénico se puede atribuir en un 100% a las nanopartículas de hierro y carburos de hierro, verificándose con esto que el material carbonoso no tiene participación alguna en el proceso de remoción de arsénico.

3.4.2 Isoterma en función de la masa

El gráfico construido con los datos obtenidos del proceso de sorción de carbón con hierro variando la masa de este en cada punto se presenta en la **Figura 3.29**. En donde se observa un incremento en la capacidad de remoción a medida que la masa aumenta, siendo hasta los 80 mg que se obtiene el 100 % de remoción del arsénico en solución, esto se atribuye a la reactividad del material.

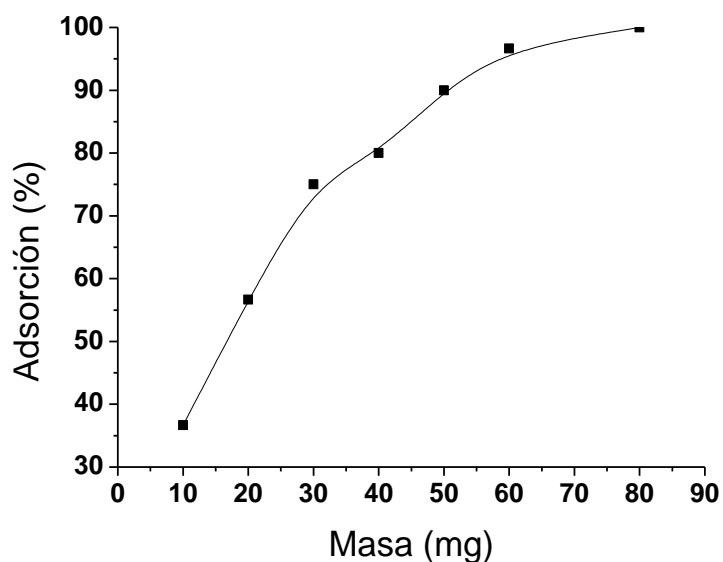


Figura 3.29 Isoterma en función de la cantidad de masa del carbón con hierro

El gráfico construido a partir de los datos obtenidos del proceso de sorción en función de la cantidad de masa del carbón con carburos puesta en contacto con el contaminante As (V) **Figura 3.30**. Muestra un incremento exponencial en la capacidad de sorción del material a medida que este aumenta, logrando a partir de los 50 mg de material en contacto tener un 100 % de sorción del contaminante.

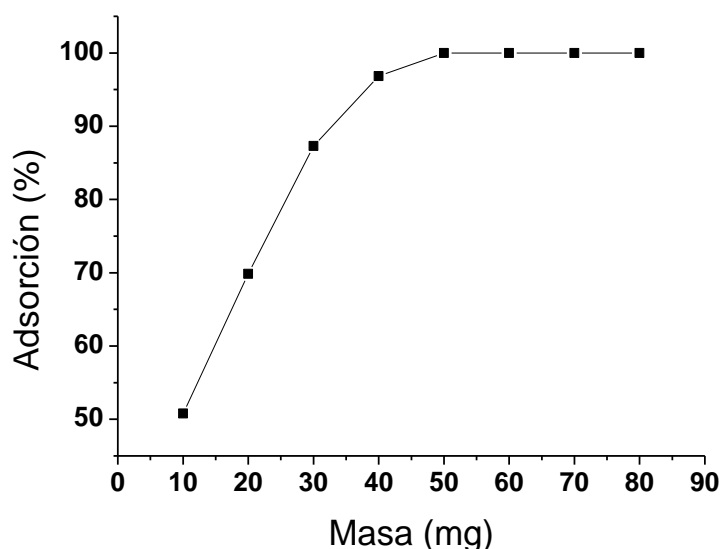


Figura 3.30 Isotherma en función de la cantidad de masa del carbón con carburos

A pesar de que experimentalmente se trabajó en las mismas condiciones para los dos materiales con un tiempo de contacto de 1 hora, el carbón con carburos es capaz de remover el 100 % de arsénico en solución, mientras que el carbón con hierro necesita de un mayor tiempo o en su defecto una masa mayor para alcanzar el 100 % de remoción.

3.4.3 Isotherma en función de la concentración de arsénico

El gráfico del experimento de sorción del As (V) con el carbón con hierro en función de la variación de la concentración, es presentado en la **Figura 3.31**, en

donde se observa una tendencia lineal de sorción. En la parte inferior de la gráfica se muestra la saturación del material con un mínimo de sorción del 55 %, en la parte intermedia a medida que las concentraciones en cada punto van disminuyendo el porcentaje de sorción aumenta, hasta alcanzar el 100 % de sorción.

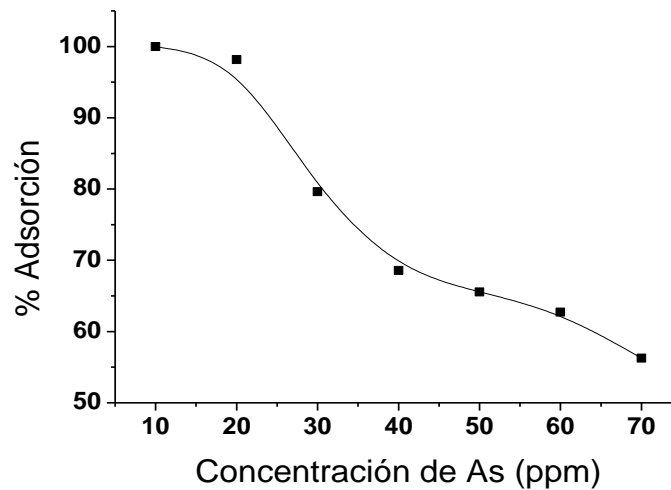


Figura 3.31 Isoterma en función de la concentración de arsénico de carbón con hierro

El gráfico elaborado a partir de los datos obtenidos del experimento de sorción de arsénico en solución con el carbón con carburos se presenta en la **Figura 3.32**. En la gráfica se puede observar una tendencia casi lineal, encontrándose la saturación del material (30 mg de masa) con arsénico. En la segunda sección en la parte superior del gráfico se muestra una sorción del 100 %, atribuida a que la concentración del contaminante está por debajo del límite de saturación del material para la misma cantidad de masa.

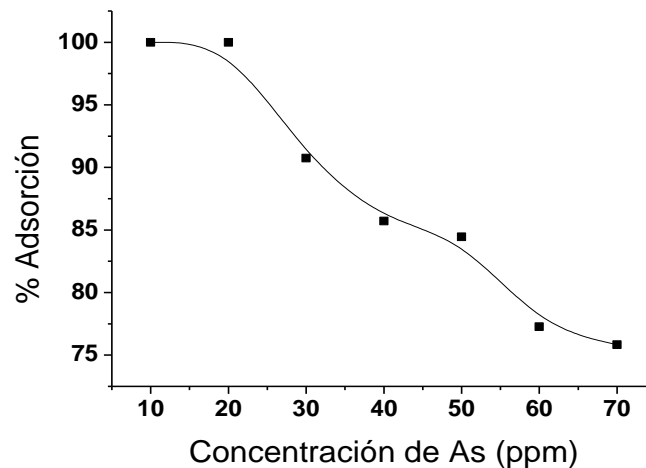


Figura 3.32 Isoterma en función de la concentración de arsénico de carbón con carburos de hierro

3.4.4 Ajuste a modelos matemáticos: Cinética de sorción

Los datos experimentales de la cinética de sorción se ajustaron a las ecuaciones de los modelos cinéticos de Lagergren (pseudo primer orden) y pseudo segundo orden, ambos modelos utilizan un análisis de regresión no lineal, descrito por las ecuaciones presentadas en apartados anteriores de este trabajo.

Los ajustes obtenidos para la sorción de iones de arsénico por los tres materiales estudiados, se muestran en las **Figuras 3.33 y 3.34**. En la **Figura 3.33 a)** se muestra el ajuste realizado con la ecuación de pseudo segundo orden para el carbón con carburos de hierro y en la **Figura 3.33 b)** se muestra el ajuste realizado con el modelo de pseudo primer orden para el mismo material, en comparativa se tuvo un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación de 0.9999 en comparación con el ajuste de pseudo primero orden que fue de 0.7755, este resultado puede atribuirse al tipo de

sorción presentada en el proceso ya que el modelo de pseudo segundo orden obedece más a procesos de quimisorción [22,27].

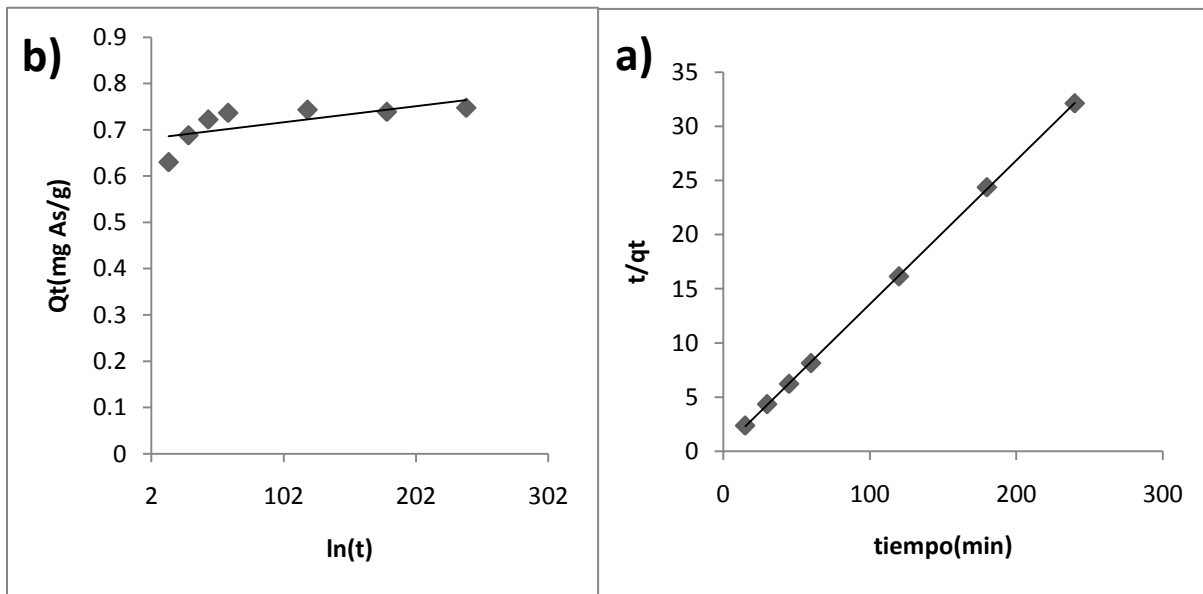


Figura 3.33 Ajuste al modelo pseudo primer y pseudo segundo orden

En la **Figura 3.34 a)** se muestra el ajuste realizado con la ecuación de pseudo segundo orden para el carbón con carburos de hierro y en la **Figura 3.34 b)** muestra el ajuste realizado con el modelo de pseudo primer orden para el mismo material, en comparativa se tuvo un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación de 0.999 en comparación con el de pseudo primero orden que fue de 0.9726, este resultado puede atribuirse al tipo de sorción presentada durante el proceso ya que el modelo de pseudo segundo orden obedece más a procesos de quimisorción [22,28].

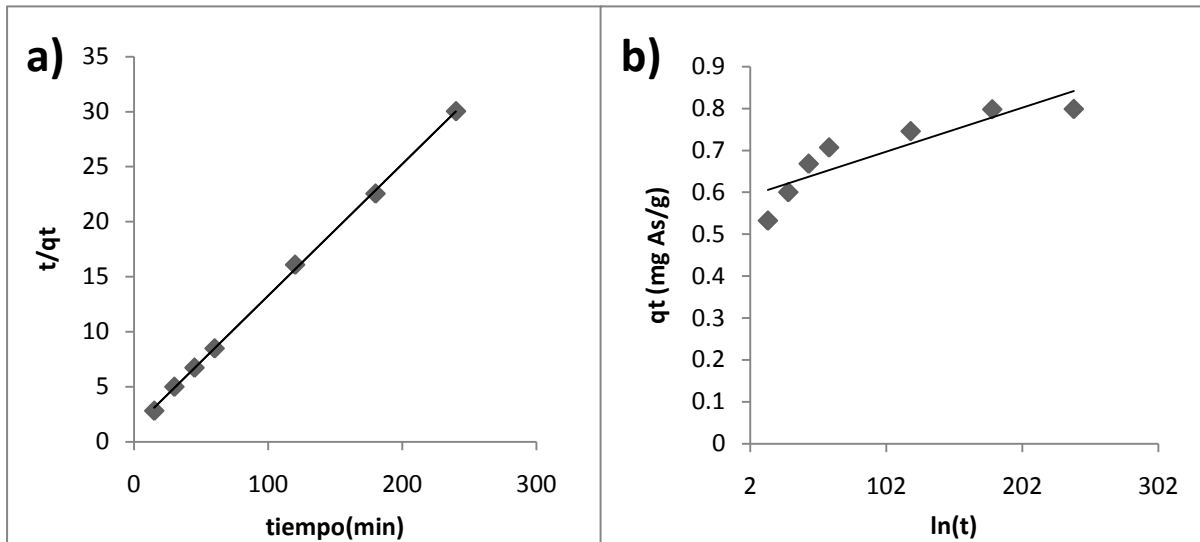


Figura 3.34 Ajuste al modelo pseudo primer y pseudo segundo orden

En la **Tabla 3.3** se muestran los parámetros obtenidos a partir de los ajustes realizados a los datos experimentales de sorción, de cada uno de los materiales estudiados. El parámetro H_0 [22] que se refiere a la tasa inicial de sorción de cada material, obtenido del modelo de pseudo segundo orden resulto que para el carbón con carburos es cuatro veces mayor al H_0 del carbón con hierro, este resultado tiene una lógica ya observada desde los experimentos, debido a que los carburos de hierro como se ha explicado son formas de sales iónicas los cuales tiene una velocidad de reacción mayor que las nanopartículas de hierro [29].

Tabla 3.3 Parámetros de los modelos de pseudo segundo orden y pseudo primero orden

Tipo	Parámetros		
	Carbón sin hierro	Carbón con hierro	Carbón con carburos de hierro
Pseudo primer orden	$K_1=0$ $R^2=0$	$K_1=0.001$ $R^2=0.9726$	$K_1=0.0003$ $R^2=0.7755$
Pseudo segundo orden	$K_2=0$ $R^2=0$ $H=0$	$K_2=0.011$ $R^2=0.994$ $H_0=0.7687$	$K_2=0.056$ $R^2=0.999$ $H_0=3.23$

De los tres materiales estudiados el carbón con carburos es el que presenta el valor de la constante de velocidad más grande al realizarse el ajuste matemático mediante el modelo de pseudo segundo orden ($k_2= 0.056 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$), dato que comprueba lo observado durante la experimentación. En general los dos materiales tienen un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden, esto es debido a que en el primer experimento realizado, al poner en contacto el contaminante (As V) con el carbón sin hierro este no presentó ningún porcentaje de remoción de arsénico. Con estos resultados se observa que el carbón no tiene ninguna participación en el proceso de remoción de As (V) en fase acuosa sirviendo únicamente como soporte de las nanopartículas y carburos de hierro. El ajuste al modelo de pseudo segundo orden indica que durante el proceso de remoción domina la quimisorción.

3.4.5 Ajustes a las isotermas de Freundlich y Langmuir

Los datos experimentales de las isotermas en función de la concentración de arsénico fueron ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich, utilizando el

programa Statistica 7. Los resultados se muestran en la **Figuras 3.35, 3.36 y 3.37**, para el carbón con carburos y carbón con hierro.

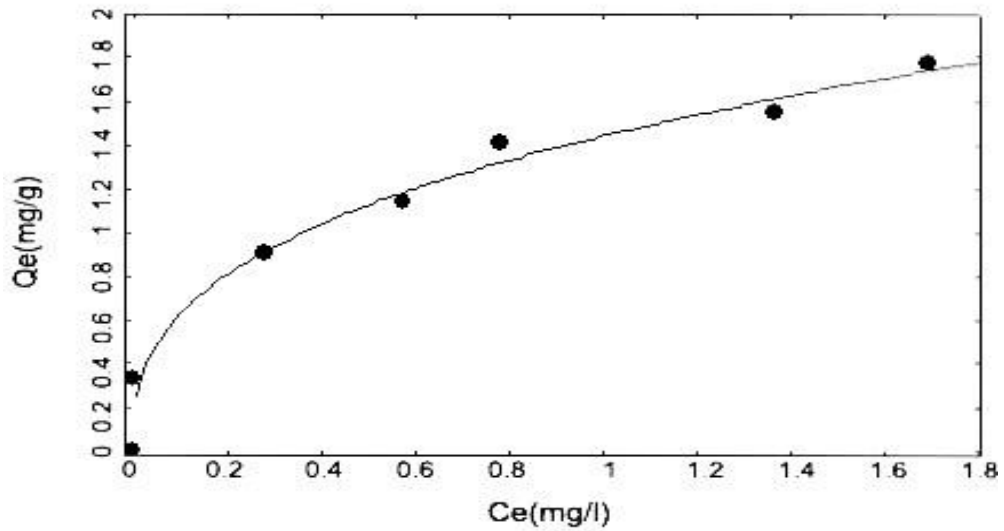


Figura 3.35 Ajuste de los datos experimentales del carbón con carburos a la isoterma de Langmuir

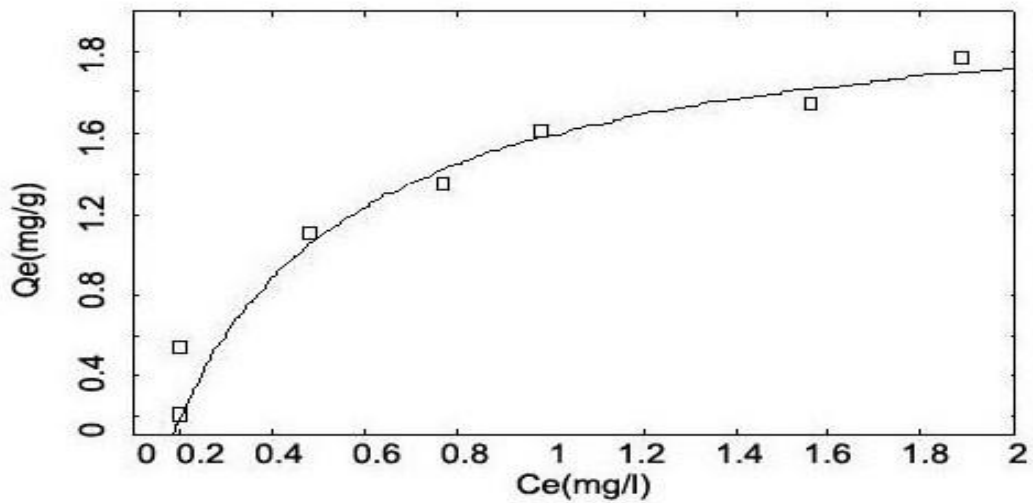


Figura 3.36 Ajuste de los datos experimentales del carbón con carburos a la isoterma de Freundlich

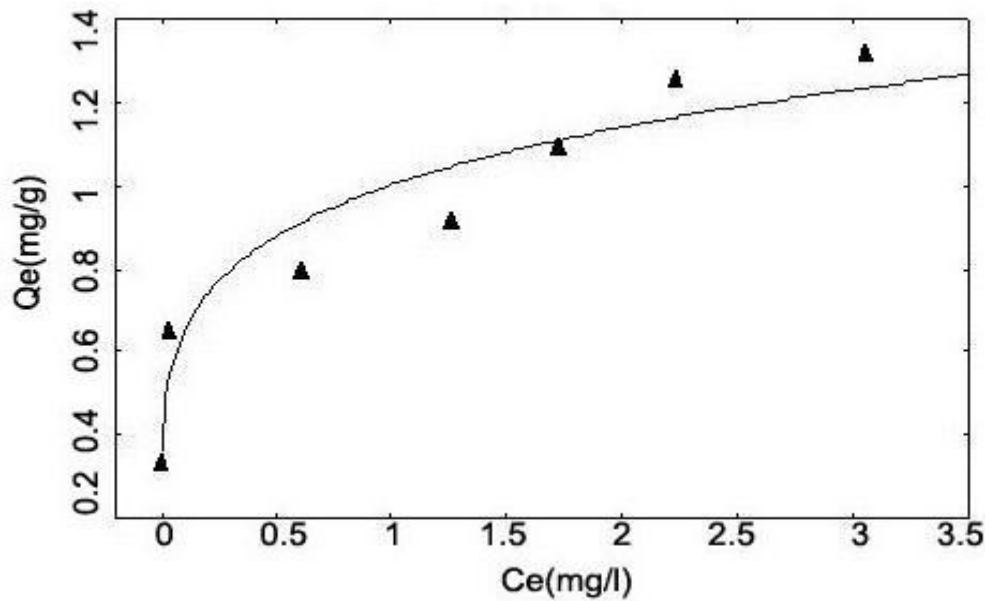


Figura 3.37 Ajuste de los datos experimentales del carbón con hierro a la isoterma de Freundlich

En la **Tabla 4** se observan los parámetros obtenidos de las ecuaciones de los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich, al ajustar los datos experimentales de la sorción de iones arseniato con los dos materiales estudiados.

Los datos muestran el mejor ajuste de las isotermas al modelo de Freundlich con constantes de correlación de 0.98 para el carbón con carburos de hierro y de 0.94 para el carbón con hierro, lo que indica que el mecanismo de adsorción de iones de arseniato es mediante quimisorción por multicapas en superficies heterogéneas en ambos materiales.

De las isotermas de Freundlich se obtienen dos parámetros importantes: K_f y n que son las constantes empíricas del modelo de Freundlich, que se relacionan

con la capacidad e intensidad de adsorción. Los valores de n calculados para ambos materiales muestran que la intensidad de adsorción en el carbón con carburos es el doble comparado con la del carbón con hierro, este dato está de acuerdo con el comportamiento de las isotermas de sorción de los carburos de hierro, que presentan una mayor reactividad en comparación con las isotermas del carbón acondicionado con las nanopartículas de hierro. Por otra parte, el valor de K_f correspondiente al carbón con carburos de hierro muestra un valor más elevado en comparación con el carbón con hierro, esto es debido a la reactividad de los materiales.

Tabla 3.4 Tablas de las constantes de Langmuir y Freundlich

Materiales	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	A_{max}	k	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Carbón con carburos de hierro	2.11	2.4	0.97	1.44	0.3571	0.98
Carbón con hierro				0.999	0.1897	0.94

3.4.6 Punto de Ruptura

El gráfico que muestra el comportamiento del carbón con carburos de hierro sometido a un sistema de semi-flujo continuo de una solución de arsénico se presenta en la **Figura 3.38**. Dicho gráfico se puede dividir en tres zonas principales: la primera de ellas es la parte inferior en donde encontramos un comportamiento lineal y la columna es capaz de retener casi un 100 % de la

concentración de arsénico en la solución. Después encontramos una zona intermedia que comienza con el punto de ruptura de la columna, encontrándose a partir de que fueron pasados 80 mL de la solución de arsénico, en donde se observa que la concentración que se retiene va disminuyendo gradualmente a medida que el flujo va pasando sobre esta. Finalmente, en la parte superior del gráfico encontramos un comportamiento lineal que se atribuye a la saturación de la columna dejando de retener al contaminante; a este punto también se le conoce como punto de agotamiento, y se encuentra a partir de que fueron pasados por la columna 400 mL de solución de arsénico sobre el material adsorbente.

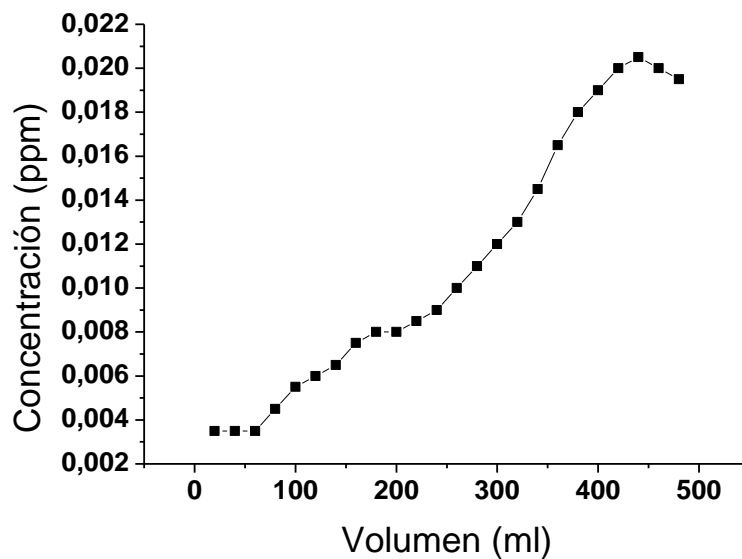


Figura 3.38 Gráfico de sistema de semi-flujo continuo

CONCLUSIONES

En la primera parte de esta investigación, se obtuvo la síntesis de nanopartículas de hierro a partir de la reacción de nitrato férrico y hexamina en hojas de la corona de la piña, obteniéndose un material carbonoso acondicionado con partículas metálicas de talla nanométrica, probando que el método de síntesis propuesto en este trabajo es eficaz y económico.

Dicho material presenta como principales características una distribución homogénea de las partículas y nanopartículas asimétricas con tamaños de entre 1 a 100 nm. El carbón obtenido resultó ser una estructura de soporte con rigidez adecuada con características que son apropiadas para su utilización en procesos de remoción de contaminantes en fase acuosa. Como resultado de su activación mediante el uso de vapor de agua se obtuvo un segundo material identificado como carburo de hierro.

Los dos materiales fueron utilizados para la remoción de As (V) en fase acuosa mediante los métodos de lotes y columna, obteniéndose buenos porcentajes de remoción en ambos. Como resultado de los ajustes matemáticos de las isothermas y los datos de cinética de sorción se obtuvo que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de sorción de los iones de arsénico, en donde se encontró que el proceso de remoción del carbón con hierro y el carbón con carburos de hierro se lleva a cabo mediante el proceso de quimisorción.

De los ajustes de las isothermas de sorción a los modelos matemáticos Langmuir y Freundlich, se encontró que los datos experimentales se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich para ambos materiales concluyéndose que el mecanismo de adsorción está dado por una quimisorción por multicapas en superficies heterogéneas.

En los estudio del punto de ruptura, se observó que el material acondicionado con carburos de hierro tiene alta capacidad de remoción de As (V) desde la fase primaria, alcanzado el punto de ruptura rebasados los 60 ml de solución logrando con esto remover hasta 75 ppb de As, hasta encontrar la saturación de la columna pasados los 400 ml de solución.

A partir de los resultados se concluye que el mejor adsorbente de arsénico en solución fue el carbón con carburos de hierro, debido a que mostró una mayor reactividad al contacto con el contaminante, así como una capacidad de sorción bastante adecuada para procesos de sorción de As(V) en fase acuosa.

RECOMENDACIONES

Investigar más sobre el proceso de activación del carbón, aumentando la temperatura del vapor o utilizar el acondicionamiento químico utilizando ácidos fuertes para poder aumentar el área superficial del carbón para lograr que el material sin presencia de partículas metálicas mejore su capacidad de remoción.

Investigar más sobre el método de pirolisis utilizando otro tipo de gases inertes de ultra alta pureza para evitar la oxidación de partículas durante la síntesis de las mismas; evaluar la síntesis de los carburos de hierro e incrementar la presión del vapor utilizado.

Evaluar los en procesos de flujo semi-continuo con muestras reales de aguas contaminadas y hacer un escalado de la columna de adsorción, para poder determinar si es posible el uso de uno de los materiales de manera industrial o doméstica.

FUENTES DE CONSULTA

1.-**González, J.** 2007. "Evaluation of the impact of Climatic Change on the Economic Value of Land in Agricultural" J. Agricultural Research, Vol. 68, Págs. 56-68.

2.-**Rivera Huerta, M. L; Piña Soberanis, M.** 2007 "Tratamiento de agua para la Remoción de Arsénico Mediante Adsorción de una zeolita natural Acondicionada." Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Vol. 1, Págs. 1-2.

3.-**Razet, D.** 2009. "Biochemical Analyses protein Glucids Lipids in the Flesh of the Shells." J. French Research Insitutute for the Explotation of the Sea, Vol. 1, Págs. 10-100.

4.-**Harris, P., Zheng, L., Kazu, S.** 2008. "Imaging the Atomic Strcuture of Activated Carbon." J. Physics Condensed Matter, Vol. 20, Págs. 5.

5.-**Miranda Guardiola, R., Segovia Martínez, C., Sosa Blanco, C.** 2006. "Pirolisis de Llantas usadas: Estudio Cinético." Facultad de Ciencias Químicas. Vol. 9, Págs. 8-9.

6.-**Ûzûm, Ç, Shahwan, T., Eroglu, A.E.** 2010. "Aplication of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueos Co ions under various experimental conditions." J. Chemical Engineering, Vol. 144, Págs. 213-220.

7.-**Stranski, I.** 2008. "Thermal Decomposition of Hexamethylenetetramine." J. Advances in Catalysis, Vol. 9, Págs. 406-414

8.-**Hurtado Jimenez, R., Gardea Torresdey, J.L.** 2006. "Arsenic in Drinking water in the Los Altos de Jalisco región of México." J. Pan American of Public Health, Vol. 20, Págs. 236-247.

-
- 9.-**Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales.** 1994 "Modificación a la norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Gaceta Oficial de la Federación. Vol.1, Págs. 1-6.
- 10.- **Mopoung, S., Nogklai, W.** 2008. "Chemical and Surface properties of longan seed activated charcoal." J. Physical Sci., Vol. 3, Págs. 234-239.
11. -**Harrelson, T.** 1998. "Activated Charcoal- Uses in Modern Natural Healing." J. Total Health, Vol. 1, Págs. 1-2.
12. -**Galgano, P., Seoud, O.** 2010. "Colloid and Interface". J. Colloid and Surface Science, Vol. 345, Págs. 1-130.
13. -**Yuehe, L., Ren, Z.** 2002. "Nanoelectrode Arrays Based on Low site Density Aligned Carbon Nanotubes." J.Nano Letters, Vol. 3, Págs. 107-109.
- 14.-**Yacaman, J. M., Reyes Gasga, J.** 1995. "Microscopia Electronica: una visión del Microcosmos." Fondo de Cultura Economica. Vol. 1, Págs. 1-50.
15. -**Picolli, L.C.** 2006. "Transmission electron Microscopy Study of the Neonatal Rat Mucosa Tongue Treated with Special attention to the Bacterias on the Epithelial Cell Membrane." J. Morphology, Vol. 24, Págs. 159-163.
16. -**Jeanne, A.** 2010. "Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy Techniques." International Publisher Sci Technology, Vol. 2, Págs. 10-50.
17. -**Friel, J.** 2003. "X-ray and image Analysis in Electron Microscopy." Princeton Gamma- Tech, Vol. 1, Págs. 10-98.

18.-**Sorescu, M.** 2003. "Introducción a la Microscopia Mossbauer para estudiantes de Licenciatura." J. Materials Education, Vol. 25, Pags. 145-154.

19.-**Smith, J., Van Ness, H., Abboth, M.** 1996. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química." McGraw Hill/Interamericana, Vol. 5, Págs. 613-633.

20.-**Mathialagan, T., Viraraghavan, T.** (2003). "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite." J. Sep. Sci. Technol. Vol. 38, Págs. 57-76.

21.- **Ho, Y. S., Ng, J.C.Y., Mckay, G. (2001).** "Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics." J. Sep Sci. Technol. Vol 36, Pags. 241-261.

22.-**McCabe, J., Smith, P., Wkren, L.** 1991. "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química." McGraw-Hill. Vol.1, Págs. 797-821.

23.-**Jimenez Nuñez, M. de la L., M. Teresa Olgún Gutiérrez y Marcos J. Solache-Ríos.** 2008. "Defluoración de agua potable por hidrotalcita de níquel y sus productos de calcinación" 8º Congreso Internacional, 14º Congreso nacional de Ciencias Ambientales y 3er Congreso de Medio Ambiente. Vol. 1 Págs. 24-25.

24.-**Gee K., Rahman. G., Hoon Jang. J., Young Song. Y., Woo Seo. S., Freeman. A.J., Olson. G.B.** (2010). "A systematic Study on iron carbides from Firts-principles." J. Materials Sci. Vol. 654, Pags. 47-50.

25.-**Sasakia. K., Nakano. H., Wilopo. W., Miura. Y., Hirajima T.** (2009). "Sorption and speciation of arsenic by zero-valent iron." J. Colloids and Surfaces. Vol. 343. Pags. 8-17.

26.-**Cabral-Prieto A., Reyes-Felipe A. A., Siles-Dotor M.G.** (1999). "Synthesis and characterization of nanophasic goethite and magnetite particles from oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in a high oxidation." Vol. 10, Pags. 311-326.

[27].-**Lv. L., He., J., Wei, M., Evans, G.G., Duan, X.** (2006). "Kinect Studies on Flouride removal by Calcined layered doublé hydroxides." Ing. Eng. Chem.Res. Vol. 45, Págs. 8623-8628.

[28].-**Lv. L., He., J., Wei, M., Evans, G.G., Duan, X.** (2006). "Kinect Studies on Flouride removal by Calcined layered doublé hydroxides." Ing. Eng. Chem.Res. Vol. 45, Págs. 8623-8628.

[29].-**Narkiewicz U., Guskos N, Arabczyk W., Typek J., Bodziony T., Konicki W., Siorek G.G, Kucharewicz I., Anagnostakie, E.A.** (2004). "XRD, TEM and magnetic resonance studies of iron carbide nanoparticle agglomerates in a carbon matrix." J. European Materials Research Society. Vol. 42. Pags 1127-1132.