



INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA,  
A.C.

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Compositos poliméricos de Poli (ácido acrílico)  
con hidróxido férrico para el tratamiento de  
efluentes contaminados con arsénico**

Tesis que presenta

**María Guadalupe Sánchez Tique**

Para obtener el grado de

**Maestra en Nanociencias y Materiales**

Director de tesis

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto de 2018.



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Compositos poliméricos de poli (ácido acrílico) con hidróxido férrico para el tratamiento de efluentes contaminados con arsénico**" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **María Guadalupe Sánchez Tique** y aprobada el **seis de agosto de dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**  
Director de la tesis

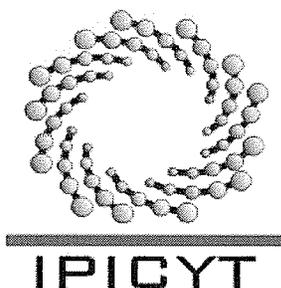
**Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo**  
Miembro del Comité Tutorial



## CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros Avanzados de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, No. de registro: 608492 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 038 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 6 días del mes de agosto del año 2018, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. María de Lourdes Berenice Celis García</b>	<b>Secretaria</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**María Guadalupe Sánchez Tique**

sobre la Tesis intitulada:

*Compositos poliméricos de poli (ácido acrílico) con hidróxido férrico para el tratamiento de efluentes contaminados con arsénico*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

El Jurado, después de deliberar, determinó

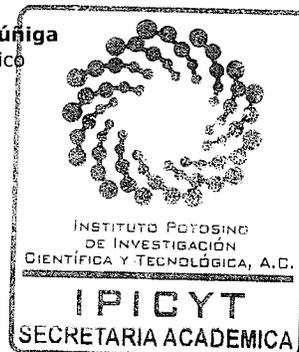
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 19:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 6 días del mes de agosto de 2018.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



## DEDICATORIAS

A Luis Eduardo, por su valioso apoyo tanto en el aspecto personal como profesional, con quien espero compartir el resto de mi vida, porque gracias a su paciencia, inteligencia e innata capacidad de enseñar, me ayuda a superar cualquier dificultad.

A Nicolás, Sofía, Vania y Emily, por ser mi motivación diaria, para ser un buen ejemplo. Por la alegría, curiosidad y voluntad que me infunden. Por recordarme la importancia de estos aspectos en el quehacer científico.

A mis padres Juan Antonio y Ricarda, por su ejemplo y perseverancia en mi formación personal y profesional, por su esfuerzo y valioso compromiso como padres.

A mis hermanos Antonio, Mariana y Liliana, por su apoyo en cualquier circunstancia.

A mi abuela por ser mi inspiración para aprender cosas nuevas todos los días.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios por su supervisión y dirección en el desarrollo de este trabajo de tesis.

A mi comité tutorial por sus valiosos comentarios.

A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

A la Ing. Quím. Ma. del Carmen Rocha Medina del LANBAMA por pruebas de ICP-OES.

Al M. en C. Juan Pablo Rodas Ortiz por las pruebas de Adsorción atómica.

A la M. en C. Victoria González Rodríguez, a la M. en C. Alejandra Ramírez González y a la Q.F.B. Miriam Cecilia Cerillos Romero por su apoyo en la utilización de los equipos del laboratorio de polímeros avanzados.

Al M. en N.M. Luis Eduardo Maldonado López, por su valioso apoyo en la realización de las pruebas de hinchamiento de hidrogeles y adsorción de arsénico.

Al grupo del Laboratorio de Polímeros: Mariana, Yareni, Mauricio, Dalia, Araceli, Juan Pablo, Erick, Elzy, Valeria, Olga; por su valioso apoyo en el transcurso de la realización de esta tesis.

Al CONACYT por la beca otorgada: 608492 para estudio de Maestría.

## ÍNDICE

<b>CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS</b> .....	<b>i</b>
<b>CRÉDITOS INSTITUCIONALES</b> .....	<b>ii</b>
<b>DEDICATORIAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>x</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. HIPÓTESIS</b> .....	<b>4</b>
<b>3. OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>5</b>
3.1. Objetivos específicos .....	5
<b>4. ANTECEDENTES</b> .....	<b>6</b>
4.1. Especiación del arsénico .....	7
4.2. Toxicidad del arsénico y efectos en la salud .....	8
4.3. Normatividad en México .....	9
4.4. Métodos de remoción .....	10
4.5. Adsorción .....	13
4.6. Óxidos de Hierro .....	16
4.6.1. Mecanismo de adsorción de las especies de arsénico en óxidos de hierro	18
4.7. Hidrogeles de poli (ácido acrílico) (PAA) .....	20
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>22</b>
5.1. Diseño experimental en MiniTab .....	22
5.2. Síntesis de poli (ácido acrílico) (PAA) .....	24
5.3. Evaluación de la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados .....	26
5.4. Lavado y secado .....	26

5.5.	Obtención del composito de PAA-Fe(OH) <sub>3</sub> .....	26
5.6.	Evaluación de la capacidad de remoción de arsénico de los compositos. 27	
5.7.	Determinación del punto de carga cero (PCC) .....	28
5.8.	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	28
5.9.	Caracterización por espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) .....	29
5.10.	Caracterización por Espectroscopía de Adsorción atómica (AA) .....	29
5.11.	Caracterización por espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) .....	29
5.12.	Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	30
5.13.	Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	30
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>31</b>
6.1.	Obtención de los hidrogeles y compositos PAA- Fe(OH) <sub>3</sub> .....	31
6.2.	Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sin Fe(OH) <sub>3</sub> en agua desionizada.....	33
6.3.	Punto de carga cero (PCC).....	41
6.4.	Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	42
6.5.	Contenido de hierro determinado por espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) .....	45
6.6.	Capacidad de adsorción de los hidrogeles con hidróxido férrico determinada por Adsorción atómica (AA) .....	47
6.7.	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	57
6.8.	Difracción de rayos X (DRX) .....	61
6.9.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	63
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>65</b>
<b>8.</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>67</b>
<b>9.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla 1.1.</b>	Países con mayor contaminación de agua por arsénico.	2
<b>Tabla 4.1.</b>	Estabilidad de las especies de arsénico.	7
<b>Tabla 4.2.</b>	Ventajas y desventajas de los métodos usados en la remoción de arsénico.	12
<b>Tabla 5.1.</b>	Diseño de experimentos realizado.	23
<b>Tabla 6.1.</b>	Diseño experimental generado en MiniTab.	32
<b>Tabla 6.2.</b>	Capacidades de hinchamiento de los hidrogeles de PAA.	34
<b>Tabla 6.3.</b>	Punto de carga cero evaluado para los hidrogeles de PAA.	42
<b>Tabla 6.4.</b>	Contenido de hierro en los hidrogeles funcionalizados.	46
<b>Tabla 6.5.</b>	Capacidad de adsorción de los hidrogeles de PAA- Fe(OH) <sub>3</sub> .	48
<b>Tabla 6.6.</b>	Bandas características del PAA presentes en los hidrogeles sintetizados.	58
<b>Tabla 6.7.</b>	Temperatura de transición vítrea de los hidrogeles sintetizados.	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 2.1.</b>	Esquema propuesto de interacción entre el poli (ácido acrílico), hidróxido férrico y especies de arsénico.	4
<b>Figura 4.1.</b>	Diagrama de especiación de arsénico Eh/pH.	7
<b>Figura 4.2.</b>	Complejos formados entre la superficie del hidróxido de hierro y las especies de arsénico.	19
<b>Figura 5.1.</b>	Metodología experimental de la síntesis de hidrogeles de PAA- Fe(OH) <sub>3</sub> .	25
<b>Figura 6.1.</b>	Hidrogeles de poli (ácido acrílico) sintetizados.	31
<b>Figura 6.2.</b>	Hidrogeles de poli (ácido acrílico)- Fe(OH) <sub>3</sub> .	33
<b>Figura 6.3.</b>	Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles con 0.2% de entrecruzante.	35
<b>Figura 6.4.</b>	Gráfica de efectos principales para el hinchamiento de los hidrogeles a 24 horas.	35
<b>Figura 6.5.</b>	Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles con 0.13% de entrecruzamiento.	36
<b>Figura 6.6.</b>	Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles con 0.06% de entrecruzamiento.	37
<b>Figura 6.7.</b>	Gráfica de interacción para el hinchamiento de los hidrogeles a 24 horas.	39
<b>Figura 6.8.</b>	Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el hinchamiento a 24 horas.	39
<b>Figura 6.9.</b>	Micrografías de los hidrogeles; a) E-9/Fe/As, c) E-14/Fe/As tomadas con el detector de electrones secundarios y b) E-9/Fe/As, d) E-14/Fe/As tomadas con	

	el detector de electrones retrodispersados.	43
<b>Figura 6.10.</b>	Micrografías de los hidrogeles; <b>a)</b> E-9/Fe/As, <b>c)</b> E-14/Fe/As tomadas con el detector de electrones secundarios y <b>b)</b> E-9, <b>d)</b> E-14 tomadas con el detector de electrones retrodispersados.	44
<b>Figura 6.11.</b>	Micrografías de los hidrogeles; <b>a)</b> E-9/Fe/As y <b>b)</b> E-14/Fe/As con el detector de electrones retrodispersados.	44
<b>Figura 6.12.</b>	Diagrama de efectos estandarizados como respuesta a la consistencia.	49
<b>Figura 6.13.</b>	Diagrama de Pareto de efectos para el control de pH.	51
<b>Figura 6.14.</b>	Gráfica de efectos principales para la máxima adsorción de arsénico.	52
<b>Figura 6.15.</b>	Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la máxima adsorción de arsénico.	52
<b>Figura 6.16.</b>	Gráfica de interacción para la máxima adsorción de arsénico.	53
<b>Figura 6.17.</b>	Gráfica de optimización de las variables experimentales.	56
<b>Figura 6.18.</b>	Espectros de hidrogeles E-9/Fe, E-14/Fe, E-9 y E-14.	58
<b>Figura 6.19.</b>	Espectros de hidrogeles E-9/Fe, E-9/Fe/As, E-14/Fe, E-14/Fe/As.	59
<b>Figura 6.20.</b>	Espectros del precipitado de Fe(OH) <sub>3</sub> sintetizado, a diferentes condiciones.	60
<b>Figura 6.21.</b>	Difractogramas del Fe(OH) <sub>3</sub> a temperatura ambiente y a 100°C.	62
<b>Figura 6.22.</b>	Difractogramas de los hidrogeles hinchados E-9/Fe y E-14/Fe.	62
<b>Figura 6.23.</b>	Difractograma de NaCl. PDF card-00-005-0628.	63

## RESUMEN

Durante los últimos años la demanda de agua potable ha aumentado y las fuentes de agua han mostrado señales de contaminación, por diversas sustancias de distintos orígenes y con diferentes grados de toxicidad. Entre los compuestos más dañinos se encuentran los metales pesados; donde el arsénico por su interacción con los seres vivos representa un alto riesgo para la salud pública y demás seres vivos. Los compuestos de arsénico afectan a millones de personas en el mundo, por lo cual es imperativa la investigación y desarrollo de tecnologías que permitan su remoción efectiva, aun a bajas concentraciones.

La presente investigación se realizó con el objetivo de encontrar un material, con base en poli (ácido acrílico) e hidróxido férrico, que mediante mecanismos de adsorción pudiera remover arsénico de medios acuosos. Para ello se sintetizaron 19 hidrogeles de poli (ácido acrílico) (PAA), debido a que poseen alta capacidad de hinchamiento en medios acuosos y grupos funcionales con potencial en procesos de adsorción. Además, se propone aprovechar el hecho de que el arsénico tiene una afinidad natural al hierro, por lo que se sintetizó un precipitado de hierro que fue insertado en el hidrogel con la finalidad de mejorar su capacidad de adsorción de arsénico.

Estos compositos de PAA-Fe(OH)<sub>3</sub>, fueron caracterizados mediante diversas técnicas con el objetivo de evaluar su estructura y desempeño; y con ello correlacionar el efecto de las distintas variables que formaron parte del diseño experimental. A partir de los resultados obtenidos se determinó que los hidrogeles de PAA pueden adsorber hasta 90.64% y que hidrogeles con hidróxido férrico lograron 100% de adsorción de la concentración inicial de arsénico, además de que el hierro ayudó a que no se desorbiera el arsénico durante el proceso de adsorción, por efecto del cambio de pH.

**Palabras clave:** Hidrogeles, poli (ácido acrílico), Adsorción, Arsénico, Fe(OH)<sub>3</sub>.

## ABSTRACT

In recent years, the drinking water demand has increased and water sources have shown signs of contamination, due to various substances of different origins and with different degrees of toxicity. Among the most harmful compounds are heavy metals; where arsenic, by its interaction with living beings, represents a high risk to public health and to other living beings. Arsenic compounds affect millions of people in the world, therefore it is imperative to research and develop technologies that allow their effective removal, even at low concentrations.

The present research was carried out with the objective of finding a material, based on poly (acrylic acid) and ferric hydroxide, which through adsorption mechanisms could remove arsenic from aqueous media. To do this, 19 poly (acrylic acid) hydrogels (PAA) were synthesized, because they have both, high swelling capacity in aqueous media and functional groups with potential in adsorption processes. In addition, it is proposed to take advantage of the fact that arsenic has a natural affinity to iron, hence an iron precipitate was synthesized and inserted into the hydrogel in order to improve its arsenic adsorption capacity.

These PAA-Fe(OH)<sub>3</sub> composites were characterized by various techniques in order to evaluate their structure and performance; and with that correlate the effect of the different variables that were part of the experimental design. From the results obtained it was determined that the PAA hydrogels can adsorb arsenic up to 90.64% and that hydrogels with ferric hydroxide achieved a 100% adsorption of the initial concentration, in addition to the fact that iron helped to prevent desorption of arsenic during the adsorption process, due to the change in pH.

**Keywords:** Hydrogels, poly (acrylic acid), Adsorption, Arsenic, Fe(OH)<sub>3</sub>.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una creciente necesidad de agua potable y se estima que dos tercios de la población mundial ya sufren escasez por al menos un mes al año. Ya que es imperativo garantizar la demanda y el abastecimiento del uso diario de agua de la población, además de sectores como el agrícola, la extracción de mantos acuíferos ya no es la opción más viable, debe buscarse; el desarrollo de tecnologías para el tratamiento del agua, de modo que, se pueda aprovechar este recurso de manera sustentable dado que el agua dulce es un recurso limitado que además; está siendo afectado por la contaminación y la sobreexplotación. Se calcula que más de 80% del agua de uso industrial es liberada al medio ambiente sin un tratamiento previo, contaminando más fuentes de agua dulce, lo cual afecta directamente los ecosistemas, la salud del ser humano y demás seres vivos que la necesitan para sobrevivir [1].

El informe mundial para el desarrollo del agua 2017 señala que de 181 países sólo 55 tenían información sobre la generación, tratamiento y potencial uso de aguas residuales y que los demás países sólo contaban con datos parciales sobre el estatus de este problema en su territorio, sin contar que los que sí tenían registros completos los presentaban desactualizados [2]. Todo lo cual dificulta el correcto análisis de la situación actual, tanto a escala global como particularmente para zonas con mayor demanda de agua potable. El agua potable y para riego requieren que sean controlados el tipo y cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en ella, lo cual avala que su uso no afectará negativamente la salud de los consumidores, sin embargo, el agua de proceso de industrias como la minera, las fundidoras y de recubrimientos metálicos contamina con diferentes compuestos metálicos el agua con potencial uso para consumo humano.

Entre los contaminantes más relevantes se encuentran los metales pesados, los cuales, dependiendo de su naturaleza química, causan diversas afecciones a la salud de los seres vivos, esto debido a sus niveles de toxicidad y al grado de exposición en el cual algunas zonas se encuentran debido a su predisposición territorial o a la cercanía con industrias que los generan como subproductos.

De acuerdo con la OMS (Organización Mundial de la Salud) entre las 10 sustancias más nocivas para el ser humano se encuentra el arsénico [3]. Mayoritariamente como especies arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) y arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) a las que se encuentran expuestas millones de personas en el mundo, principalmente en países como; Argentina, Bangladesh, Chile, China, India, México y los Estados Unidos de América (Tabla 1.1) [4].

**Tabla 1.1.** Países con mayor contaminación de agua por arsénico.

<b>País</b>	<b>Población expuesta</b>	<b>Concentraciones (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>
<b>Bangladesh</b>	$3 \times 10^6$	<0.5-2500
<b>Oeste de Bengala</b>	$6 \times 10^6$	<10-3200
<b>China</b>	$5.7 \times 10^6$	10-1820
<b>Argentina</b>	$2 \times 10^6$	<1-5300
<b>México (La Lagunera)</b>	$0.4 \times 10^6$	8-620
<b>Chile</b>	$0.5 \times 10^6$	100-1000
<b>Vietnam</b>	$>10 \times 10^6$	1-3050
<b>EU</b>	-	2.1

En México, las concentraciones más elevadas reportadas se han encontrado en Zimapán, Hgo., con un intervalo de 14 a 1000  $\mu\text{g/L}$ , la Comarca Lagunera y en estados como San Luis Potosí, Zacatecas, Guanajuato y Sonora donde se han documentado concentraciones de 2 a 305  $\mu\text{g/L}$  en algunos de sus municipios [5], aunque algunos reportes expresan la presencia de niveles por encima de 5000  $\mu\text{g/L}$  en zonas como Cerrito Blanco, San Luis Potosí.

Entre las fuentes de exposición el agua destinada a consumo humano, los cultivos regados y los alimentos preparados con agua contaminada son las más comunes, este problema se agudiza en zonas que difieren del uso de un adecuado tratamiento del agua. En el caso de México más de 75% del agua que se destina a uso urbano tiene su origen en el subsuelo, al igual que 75% del agua que se incorpora a los procesos industriales lo cual refiere la importancia de las fuentes de agua subterránea, en donde se ha identificado la presencia de arsénico principalmente en zonas del centro y norte del país primordialmente en acuíferos aluviales, áreas de actividad minera y aguas geotérmicas [6].

Actualmente, existen diversos métodos y tecnologías aplicables a la remoción de arsénico como: oxidación-reducción, ablandamiento con cal, coagulación-filtración, adsorción, electrodiálisis y filtración con membranas de ósmosis inversa y nanofiltración por mencionar los más relevantes. Sin embargo, de estos métodos el que resulta más prometedor es la adsorción ya que ofrece versatilidad para trabajar en amplios intervalos de concentración de metal contaminante, alta efectividad mediante sus sitios activos ya sea física o químicamente, bajos costos de operación y adsorbentes económicos y en la mayoría de los casos regenerables [7]. Sin embargo se requiere que estos adsorbentes tengan características como: altas áreas superficiales, gran cantidad de sitios activos y cuantiosos defectos superficiales, además de la presencia de grupos funcionales que influyan en el fenómeno de modo que el material pueda remover del agua el arsénico y el contaminante permanezca dentro de la matriz del material [8].

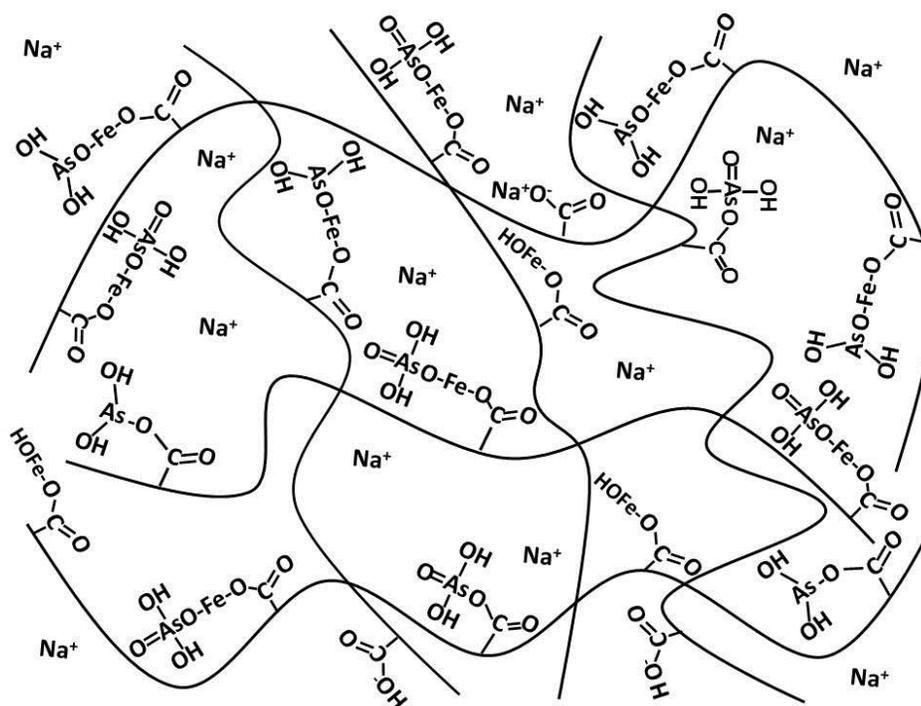
Recientemente se ha abordado el estudio de materiales poliméricos funcionalizados con nanopartículas, principalmente materiales que exhiben grupos funcionales afines a las especies de arsénico presentes en el agua, ejemplo de ellos son: membranas poliméricas, hidrogeles y estructuras tipo core-shell [9].

En este trabajo de tesis se abordó el estudio de hidrogeles de poli (ácido acrílico) (PAA) funcionalizado con hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  para la remoción de arsénico. Este material se sintetizó considerando diversos parámetros como porcentajes de iniciador, entrecruzante, neutralizante, pH, concentración inicial de arsénico y porcentaje de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Para el diseño de experimentos se utilizó el software MiniTab. Posteriormente se evaluó su desempeño en términos de la capacidad de adsorción de arsénico en medio acuoso, controlando el pH de acuerdo a las especificaciones para cada experimento de modo que más tarde se pudiera correlacionar la importancia de las variables descritas anteriormente. Para conocer las propiedades de los hidrogeles sintetizados se realizaron diversas caracterizaciones además de estudiar el efecto del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en el sistema.

## 2. HIPÓTESIS

La presencia del hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en el poli (-ácido acrílico) PAA mejorará la capacidad de adsorción de arsénico, debido a la interacción de los grupos  $(\text{OH}^-)$  presentes en ambos compuestos con las especies de arsénico (ver Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Esquema propuesto de interacción entre el poli (ácido acrílico)-hidróxido férrico y especies de arsénico ( $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$ ).

### 3. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar compositos de PAA-  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  para estudiar su capacidad de remoción de arsénico en medios acuosos.

#### 3.1. Objetivos específicos

- A.** Identificar la relación óptima de PAA-Iniciador-Entrecruzante para la obtención de un hidrogel de PAA.
- B.** Neutralizar el hidrogel de PAA con NaOH para mejorar su capacidad de hinchamiento.
- C.** Funcionalizar el hidrogel de PAA con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  para aumentar la cantidad de sitios activos para la remoción de As.
- D.** Identificar las condiciones óptimas para la remoción de As, considerando pH, concentración inicial de As y tiempo de contacto entre el composito y el As.
- E.** Determinar si la presencia de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es relevante para la adsorción de arsénico.

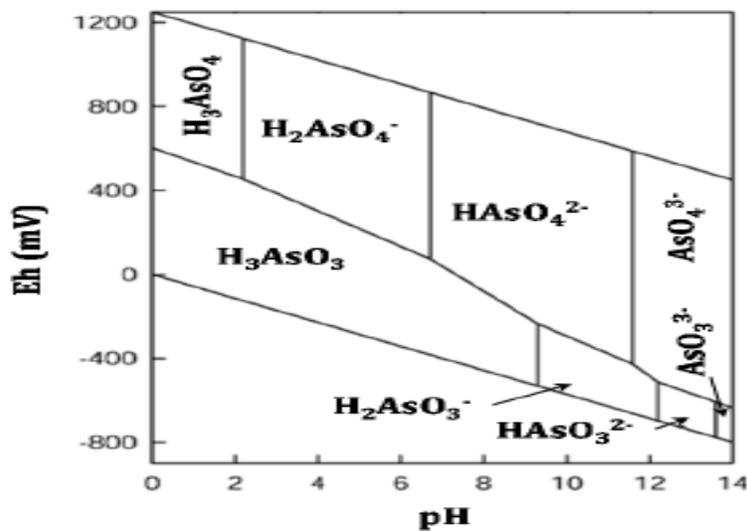
#### 4. ANTECEDENTES

Actualmente se ha incrementado el estudio de un gran número de materiales como una alternativa en aplicaciones ambientales, ya que se busca encontrar aquellos que cumplan con las características necesarias para su utilización en la resolución de un problema, principalmente con el objetivo de mejorar los métodos convencionales o encontrar alternativas más viables sin que ello implique un aumento en los costos y el tiempo destinado a los procesos tradicionales. Entre las aplicaciones más importantes del estudio y desarrollo de nuevos materiales con carácter ambiental se encuentra la remoción de metales pesados de fuentes de agua, ya que dependiendo de su origen industrial, puede contener distintos compuestos como: Níquel (Ni), Cadmio (Cd), Hierro (Fe), Plomo (Pb), Mercurio (Hg), Zinc (Zn), Cromo (Cr) y Arsénico (As), los cuales debido a su toxicidad representan una preocupación mundial por el constante aumento de la población expuesta y su prevalencia en diversos medios físicos y biológicos.

Entre los metales más peligrosos para la salud destaca el arsénico, el cual de manera natural se encuentra en forma de minerales, mediante su combinación con azufre, hierro y oxígeno, de estos aproximadamente 200 minerales son responsables de liberar arsénico a fuentes de agua subterránea [10]. Sin embargo, el aumento de arsénico en fuentes de agua se debe principalmente a la desestabilización de estos minerales mediante procesos de erosión, extracción minera, fundición de metales como oro, plata y cobre o por vertimiento de residuos industriales sin tratamiento. Aunque también se utiliza industrialmente como agente de aleación, pigmentos, textiles, papel, adhesivos metálicos, pinturas protectores de la madera, procesos de curtido de pieles, fabricación de plaguicidas, aditivos y productos farmacéuticos y más recientemente en la industria microelectrónica y en la fabricación de semiconductores, lo que ha generado un aumento en la contaminación de efluentes debido a la mala disposición de estos dispositivos.

#### 4.1. Especiación del arsénico

Las especies de arsénico presentes en medio acuoso pueden ser orgánicas e inorgánicas su presencia es altamente dependiente del pH del efluente y del potencial redox que prevalezca en el medio. El arsénico inorgánico está presente principalmente como arsenito referido como ( $\text{As}^{3+}$ ) y arsenato referido como ( $\text{As}^{5+}$ ). El arsenito es estable a condiciones reductoras y existe sin carga ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) o formando especies aniónicas ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-}$ ) y ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), mientras que el arsenato es estable en condiciones oxidantes y existe como anión monovalente ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), divalente ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) o ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) [11], [12]. En la Figura 4.1 y la Tabla 4.1 se pueden observar las especies resultantes que prevalecen tanto en condiciones oxidantes como reductoras en función del pH y potencial redox [13].



**Figura 4.1.** Diagrama de especiación de arsénico Eh/pH.

**Tabla 4.1.** Estabilidad de las especies de arsénico

Condiciones reductoras		Condiciones oxidantes	
pH	As (3+)	pH	As (5+)
0-9	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	0-2	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
10-12	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$	3-6	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
13	$\text{HAsO}_3^{2-}$	7-11	$\text{HAsO}_4^{2-}$
14	$\text{AsO}_3^{3-}$	12-14	$\text{AsO}_4^{3-}$

## 4.2. Toxicidad del arsénico y efectos en la salud

Las moléculas orgánicas e inorgánicas de arsénico tienen distintas toxicidades dependiendo de su valencia, solubilidad, estado físico y pureza y de su movilidad. Biológicamente se considera que el arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) es 60 veces más tóxico que el arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) y las especies inorgánicas son 100 veces más tóxicas que las especies orgánicas [14].

La toxicidad del arsénico se debe a que es fácilmente adsorbido por el torrente sanguíneo, ya que se da una interacción electrostática entre la hemoglobina y las especies de arsénico, lo que provoca que puedan ser transportadas a todo el cuerpo donde se adhieren a huesos, órganos y músculos, aunque aproximadamente 50-90% puede ser metabolizado en el hígado cuando la exposición es crónica y las concentraciones son elevadas los procesos de desintoxicación no son suficientes para la eliminación de estas especies, lo que puede provocar diversos padecimientos como: diabetes e hipertensión como sus efectos más leves.

Entre las afecciones más severas del envenenamiento por arsénico se encuentran la aparición de anomalías neuronales, interferencia en los procesos de reparación del ADN, efectos renales y cardiovasculares, además de diversos tipos de cáncer que pueden llevar a la muerte [15]. Estas enfermedades son producto de la retención del arsénico en los tejidos del cuerpo humano, ya que su metabolización involucra la formación de especies metiladas como el ácido monometil arsénico y el ácido dimetil arsénico además de especies reactivas al oxígeno que dañan las células [16].

### 4.3. Normatividad en México

El interés por reducir las afecciones provocadas por el envenenamiento por arsénico ha provocado que se impongan límites permisibles respecto a las concentraciones de estas especies presentes en el agua para consumo humano y en el medio ambiente, actualmente la OMS refiere 10 µg/L como el valor máximo recomendable de arsénico presente en agua potable. Sin embargo, en México la NOM-127-SSA1-1994, referente a la salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a los que debe someterse el agua para su potabilización, establece 25 µg/L como un valor aceptable y que a partir de 2005 este valor disminuiría hasta ajustarse al de la OMS.

Entre otras normas Mexicanas la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece que para remediación de suelos contaminados los límites permisibles de arsénico son: para agua de uso agrícola/residencia/comercial de 22000 µg/L y para uso industrial 260,000 µg/L [17]. Lo cual hace evidente que en México es necesario seguir trabajando para ofrecer agua potable, de servicio y de riego que cumpla con los estándares de calidad internacional.

También es imperativo proveer y asegurarse que las plantas potabilizadoras en México, que hasta el 2014 eran 874, cuenten con la tecnología necesaria para remover metales pesados ya que la mayoría solo cuenta con procesos de clarificación convencional, filtración directa o con sistemas de patente, filtración por carbón activado o membranas de ósmosis inversa entre otros, en sólo 3 de las 874 se usan procesos de adsorción para la potabilización y además mayoritariamente se busca solo remover residuos orgánicos [18], [19].

#### 4.4. Métodos de remoción

Actualmente existen una gran cantidad de métodos y sus combinaciones para la remoción de arsénico como son:

- A. Coagulación- Floculación:** Generalmente se usan como coagulantes sales metálicas o el ablandamiento con cal. La coagulación es la desestabilización de los coloides al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados. Los coagulantes catiónicos proporcionan cargas eléctricas positivas para reducir la carga negativa (potencial zeta) de los coloides, lo que permite puedan aglomerarse mediante el floculante, que también desestabiliza las partículas por neutralización de cargas. Los coagulantes más utilizados son el cloruro férrico y el sulfato férrico [20].
  
- B. Membranas de filtración:** Es un método de separación mediante el uso de una membrana porosa que actúa como una barrera selectiva, ésta tiene características hidrofóbicas que ayudan a retener los compuestos en función de su tamaño, pueden ser poliméricas o cerámicas. Necesitan una fuerza impulsora que es la diferencia de presión entre la alimentación y el permeado. Existen membranas operadas a baja presión como las de microfiltración y ultrafiltración, y otras operadas a altas presiones como las de nanofiltración y ósmosis inversa, para el caso de arsénico se usan membranas de microfiltración como un método complementario generalmente con coagulación, ya que esto permite maximizar su eficiencia. Dichas membranas están fabricadas a partir de poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), polipropileno (PP) y polietileno (PE) [21], [22].
  
- C. Electro tratamientos:** En la electrodiálisis los iones pasan a través de una membrana mediante el paso de una corriente eléctrica. El sistema se compone de una membrana de intercambio iónico y otra de intercambio catiónico las cuales se colocan entre dos electrodos. El tratamiento electroquímico también requiere de electrodos afines al metal de interés,

además de la evaluación de parámetros como el transporte de masa y la densidad de corriente [23].

**D. Intercambio iónico:** Es un mecanismo de separación donde los iones que están unidos a una superficie (resina natural o sintética) electrostáticamente se sustituyen por iones de carga similar en una solución, para el caso del arsénico se utiliza una resina cargada con cloruros donde al final del tratamiento el agua tiene menor cantidad de arsénico pero mayor presencia de cloro. Las resinas más utilizadas son las resinas sintéticas básicas débiles donde están presentes grupos carboxílicos y las resinas altamente ácidas donde están presentes grupos sulfónicos [24]

**E. Sistemas biológicos:** se basan principalmente en dos mecanismos; la bioadsorción mediante algas, bacterias u hongos, donde se da una inmovilización pasiva de metales por biomasa. La adsorción de la superficie celular es independiente del metabolismo celular, se basa en interacciones fisicoquímicas entre metal y grupos funcionales de la pared celular mediante polisacáridos, lípidos y proteínas, que tienen muchos sitios de unión para los metales, la bioacumulación es un proceso de acumulación intracelular de metal donde se da la unión de metales a compuestos dentro de la célula, generando procesos de precipitación intracelular y metilación. Además depende del metabolismo celular y puede ser inhabilitado por inhibidores metabólicos como la baja temperatura y la falta de fuentes de energía [25], [26].

**F. Precipitación:** Es un proceso que se da al cambiar el pH de la solución dando como resultado la formación de precipitados que no pueden redisolverse en la solución y mediante sedimentación se separan de la fase acuosa. Actualmente este proceso se realiza con hidróxidos y sulfuros [27].

**G. Adsorción:** Es un método de tratamiento masivo donde el contaminante se transfiere al material adsorbente ya sea mediante un proceso físico o químico. Sus altas áreas superficiales, distribución y tamaño de poros,

grupos funcionales y polaridad determinan la eficiencia del proceso de adsorción [28], [29].

Cada método es usado en sistemas donde su funcionamiento depende de la naturaleza de la sustancia a remover. En la Tabla 4.2, se pueden observar las principales ventajas y desventajas de los métodos más eficientes pero que aún cuentan con inconvenientes a minimizar. Estos métodos además pueden clasificarse como métodos físicos, químicos y biológicos dependiendo del origen del componente principal del sistema [30], [31], [32].

**Tabla 4.2.** Ventajas y desventajas de los métodos usados en la remoción de arsénico.

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Coagulación</b>	Rentabilidad Buena capacidad de recuperación del coagulante	Generación de lodos Alta demanda de químicos Menor rendimiento a bajas concentraciones de arsénico
<b>Filtración con membranas</b>	Alta eficiencia Implementación en espacios reducidos	Altos costos Ensuciamiento de las membranas Complejidad del proceso
<b>Tratamiento Electroquímico</b>	Eficiencia Baja demanda de químicos	Inversión inicial alta Alta demanda de energía eléctrica
<b>Electrodialisis</b>	Alta segregación de metales	Obstrucciones en el sistema Pérdidas de energía
<b>Intercambio iónico</b>	Alta capacidad de transformación de componentes	Alto costo operacional Elimina solo un limitado tipo de iones Sistemas para pequeña y mediana escala
<b>Tratamiento Biológico</b>	Amigable con el ambiente	Poca necesidad de desarrollo
<b>Precipitación</b>	Aplicación a escala industrial	Menor rendimiento a bajas concentraciones de arsénico Alta producción de lodos
<b>Adsorción</b>	Fácil operación Baja producción de lodos Adsorbentes de bajo costo	Desorción

A pesar de la existencia de los métodos descritos anteriormente es necesario mejorar algunos aspectos como; tiempos de operación, selectividad, eficiencia, minimización de costos, fácil producción de la fase activa, procesos simples, poca generación de lodos, baja demanda de energía, regeneración de la fase activa y fácil disposición de residuos, ya que actualmente los residuos de estos procesos se colocan en vertederos o se coagulan para solidificarse y así proveerles estabilidad, de manera que no sean un riesgo para la contaminación de nuevos efluentes. Todo esto abre camino a la investigación de una gran cantidad de materiales que puedan maximizar las ventajas y minimizar las desventajas de modo que se desarrollen tecnologías accesibles, ya que, en efluentes reales además del arsénico están presentes una gran cantidad de iones que pueden actuar como inhibidores en la remoción de esta especie en particular, el objetivo es entonces encontrar un material con afinidad a diversos iones que permita una remoción integral mediante procesos únicos, además tiempos cortos de operación y alta rentabilidad.

#### **4.5. Adsorción**

De acuerdo a numerosas investigaciones de los métodos descritos en la sección anterior, la adsorción es considerado el método más prometedor para la remoción de metales pesados, ya que es el que ofrece mayores ventajas en comparación con el resto de los métodos actuales, por lo que en los últimos años se han estudiado una importante cantidad de nuevos materiales que puedan adaptarse a los sistemas ya existentes pero que ofrezcan mejoras significativas en la remoción de arsénico y demás sustancias presentes en el agua.

La adsorción es un proceso basado y dependiente de la interacción entre la superficie de un material-adsorbente y una fase en solución-adsorbato. Estos materiales tienen altas áreas superficiales con elevado número de sitios activos, para el caso de la adsorción de arsénico se ha encontrado que son necesarios materiales con naturaleza amorfa y porosa. Inicialmente para estos procesos se han evaluado, zeolitas, minerales, arcillas o biomasa, sin embargo a bajas

concentraciones su eficiencia se minimiza, además de generar residuos difíciles de manejar o con elevada toxicidad [11].

Entre los compuestos más estudiados, que ya se usan actualmente y que ofrecen una respuesta positiva para la remoción de metales pesados, están los compuestos de carbón como: carbón activado, debido a su alta área superficial, su tamaño de poro y su adaptabilidad, aunque debido a su mayor demanda su costo se incrementó lo que propició la búsqueda de estas propiedades en otras formas de carbono como los nanotubos de carbono, que debido a su gran capacidad de adsorción, estabilidad mecánica, estabilidad química y propiedades mecánicas ofrecen mayores ventajas en procesos de remoción, como su utilización en solo un porcentaje dentro del material, ya que generalmente están soportados en otra fase de menor valor económico [33]. Además, se ha encontrado que los nanotubos dopados con EDTA exhiben grandes mejoras en sus propiedades, ya que este dopante actúa como agente quelante, aunque debido a su aglomeración y aunado a que poseen pocos grupos funcionales capaces de interactuar con los iones de arsénico se ha desestimado su uso, porque son necesarios tratamientos especiales tanto para proveerlos de grupos funcionales como para promover su dispersión en un soporte que permita su adecuado uso en procesos de adsorción [34].

Otra categoría importante de nuevos materiales la ocupan los nano materiales como las nanopartículas de carbono, hierro y óxido de titanio, con ellas se han reportado eficiencias de hasta 34.22% después de 30 minutos de tratamiento con nanotubos de carbono multipared a una concentración inicial de  $As^{3+}$  de 542  $\mu g/L$  y una concentración de adsorbente de 1 g/L; no obstante, sólo a bajas concentraciones de arsénico y en procesos donde sólo se usen bajas cantidades de materiales. Estos materiales pueden funcionalizarse para mejorar sus propiedades aunque hay que considerar que previo a su uso es necesario tratar los efluentes con compuestos oxidantes [35].

Métodos más completos incluyen, previo a la remoción, la oxidación de  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$  ya que a intervalos cercanos a pH neutro el arsenito tiene mayor presencia que el arsenato en efluentes acuosos. Además el arsenato es menos tóxico y se ha

reportado que su adsorción es más eficiente debido a que los compuestos que forma exhiben una carga parcialmente negativa en comparación con el arsenito que en condiciones de operación alrededor de pH neutro no exhibe carga [35]. Por ejemplo, los nanocristales de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que son estables químicamente, resistentes a la corrosión, no tóxicos y de bajo costo, inicialmente promueven la oxidación fotocatalítica de arsenito a arsenato convirtiéndolo totalmente en 25 minutos mediante el uso de luz solar y oxígeno disuelto, para posteriormente adsorber hasta 80% de ambas especies en cuatro horas, con una concentración inicial de arsénico de 45 g/L [36], [37].

Los composites poliméricos también han mostrado resultados interesantes como es el caso de un adsorbente híbrido a base de magnetita y quitosan, nanotubos de carbono multipared funcionalizados con poli (etilen glicol), para eliminación de arsenato con capacidades de adsorción de arsénico de 49.39 y 59.78 mg/g respectivamente [38], [12]. Otros polímeros utilizados incluyen: el poli (estireno) con magnetita incorporada, que mostró una capacidad de adsorción de arsenato de 139.3 mg/g, nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético modificadas con poli (acrilonitrilo) con capacidad de adsorción de arsenato de 32.5 mg/g, nanopartículas de óxidos binarios Fe-Mn funcionalizadas con carboximetilcelulosa (CMC) para eliminación de arsenito de agua [39], [40].

La mayoría de las investigaciones actuales resaltan la importancia de una pre-oxidación del  $\text{As}^{3+}$ , dando paso al estudio de óxidos metálicos los cuales pueden funcionar como dopante de otro metal o en conjunto con otro óxido metálico por ejemplo el óxido de magnesio ( $\text{MgO}_2$ ) o  $\text{Mg}^{2+}$  dopado con óxido de hierro, para simultáneamente oxidar  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  y adsorberlo. Además de mejorar la capacidad de remoción en presencia de otros iones que generalmente afectan el proceso de adsorción [41].

#### 4.6. Óxidos de Hierro

Los óxidos de hierro están compuestos de hierro y oxígeno, se pueden encontrar en dos estados de oxidación  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Se han reportado investigaciones con distintos compuestos de hierro como: el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ferrihidrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), óxido de hierro (III) hidratado ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeO}(\text{O})$ ), akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), ferroxihytha ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) y limonita ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [42].

Los óxidos de hierro hidratados que forman compuestos cristalinos son la goethita y la hematita con una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) de aniones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  en la goethita y solo aniones  $\text{O}^{2-}$  en la hematita. Además la goethita presenta tres polimorfos: la lepidocrocita que tiene una estructura cristalina cúbica, la akaganeita con una estructura cúbica centrada en el cuerpo y la ferroxihytha con una estructura cristalina pobre. La magnetita por su parte contiene hierro tanto en estado de valencia  $2^+$  y  $3^+$ , en una estructura cúbica centrada en las caras, la ferrihidrita es considerada como un óxido de hierro amorfo debido a su baja capacidad de formación de cristales ya que estos se forman mayoritariamente cuando la ferrihidrita se encuentra en forma de nanopartículas donde también se generan pocos cristales dificultando su observación en un difractograma [43].

La conformación de estos óxidos como nanopartículas ofrece altas áreas superficiales, sitios activos y propiedades magnéticas con gran potencial para la remoción de arsénico. Evidentemente su eficiencia depende de su estado de oxidación por lo que la magnetita, la hematita, la maghemita, el óxido de hierro hidratado (III), la goethita y la ferrihidrita son los más convenientes en la remoción de arsénico [44], [45].

En estudios recientes se han utilizado mayoritariamente partículas de óxidos de hierro, ya que poseen mayor área superficial proporcionando mayor cantidad de sitios activos, lo cual mejora las eficiencias de adsorción. Sin embargo, el proceso de separación es difícil, además no pueden utilizarse en columnas de adsorción

debido a su baja conductividad hidráulica. Por ello se ha buscado proveer estas partículas con soportes que tengan buena disponibilidad y bajos costos. Por ejemplo las nanopartículas de hierro zero valente, al entrar en contacto con el aire o agua forman óxidos que actúan como capas activas en la remoción de arsénico [46]. También éstas pueden ser funcionalizadas con  $-NH_2$  en su superficie, de modo que interaccionen con grupos  $-OH$  presentes en el medio de reacción, lo que permite la formación de enlaces donador –aceptor durante el proceso de remoción, seguidos de mecanismos de adsorción y precipitación para metales pesados [47]. Además de complementar su funcionamiento con sus propiedades magnéticas, las cuales permiten su recuperación posterior al tratamiento mediante la aplicación de un campo magnético [48].

A continuación se describen algunos grupos de nuevos materiales recubiertos o conformados con óxidos de hierro:

**A. Materiales recubiertos con partículas de hierro:** se han sintetizado sistemas arena, arena- zirconio, cementos, nanotubos, polímeros, carbón activado, materiales arcillosos, sílice, zeolitas, perlitas, esponjas y biomasa recubiertos con óxidos de hierro, estos compuestos se evaluaron proporcionando tasas de adsorción de  $As^{3+}$  y  $As^{5+}$  por arriba de 90%, en la mayoría de los casos la adsorción se llevó a cabo en 30 min. Aunque se detectó que en algunos casos como las esponjas recubiertas con óxidos de hierro, éstas no mostraban una distribución uniforme de las partículas y también se desprendían del soporte, lo cual ha sugerido la necesidad de desarrollar técnicas para el recubrimiento con óxidos de hierro para que se mantengan estables y permanentes en el soporte lo que mejoraría la eficiencia y la capacidad de regeneración [49], [50], [51].

**B. Óxidos de hierro modificados:** la ventaja de estos materiales radica en dopar los óxidos de hierro con otro metal que ayude a la oxidación de  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$  de modo que simultáneamente se transformen las especies de arsénico y se dé el proceso de adsorción. Además de aprovechar sus propiedades magnéticas en la separación de la solución. Se han sintetizado materiales

dopando óxidos de hierro con metales oxidantes como el Mg y óxidos de magnetita binarios Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Ti, Fe-Al, Fe-Ce y Fe-La, utilizando métodos de precipitación e hidrólisis [52], [53], [54].

**C. Estructuras tipo core-shell:** se han diseñado núcleos de óxido de hierro recubierto de otros metales, derivados de carbono o polímeros. Por ejemplo, lantano, grafeno, quitosano, PVA, PAA. Se busca que el recubrimiento proteja las partículas de hierro, además de proveer sitios estabilidad, mayor área superficial, porosidad y en casos como el grafeno superficies hidrofóbicas [55].

**D. Polímeros y óxidos de hierro:** la inclusión de polímeros es la idea más reciente en la síntesis de materiales para remoción de arsénico y otros metales pesados. Se han preparado nanotubos de carbono multi- pared con poli (-etilenglicol) y goethita, magnetita con poli -estireno, nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético modificadas con poliacrilonitrilo, nanopartículas modificadas con quitosano o con ácido ascórbico [56].

De acuerdo con diversas investigaciones se ha concluido que la eficiencia de materiales con compuestos de hierro se ve favorecida actualmente de la siguiente manera: óxidos mixtos> hidróxidos de hierro> NP de óxidos de hierro> óxidos de hierro> sílice [57]. Lo que sugiere la infinidad de combinaciones que pueden darse en el diseño de nuevos materiales para la remoción de arsénico para efluentes acuosos.

#### *4.6.1. Mecanismo de adsorción de las especies de arsénico en óxidos de hierro*

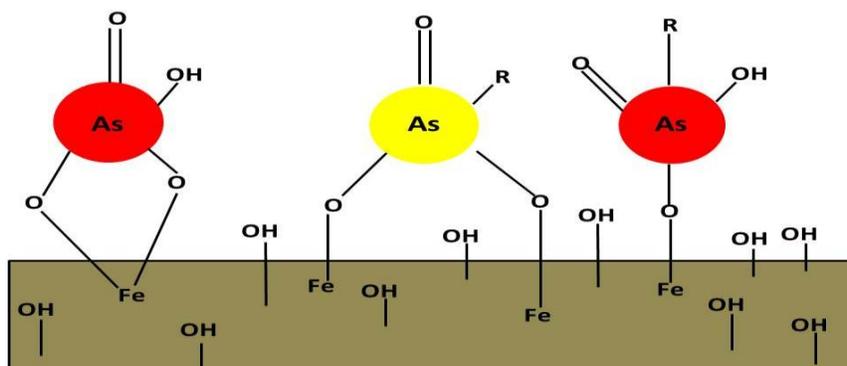
Los óxidos de hierro adquieren grupos hidroxilos en presencia de agua y dependiendo del pH éstos pueden liberar o unirse a un ion hidrógeno ( $H^+$ ). Las superficies del óxido de hierro poseen capacidad adsorbente debido a que puede exhibir grupos funcionales como;  $-OH_2^+$ ,  $-OH^-$  y  $-O^-$ .

Esta capacidad favorece la interacción con las especies  $As^{3+}$  y  $As^{5+}$ , ya que el arsénico incorpora al sistema componentes (As) metálicos y ligandos (O) que

pueden unirse a los hidróxidos de hierro mediante mecanismos de acomplejamiento de superficies o intercambio de ligandos.

La acomplejación puede ser un proceso de fisisorción o quimisorción donde el arsénico ataca la superficie vía intramolecular o extra-molecular o adsorción de superficie. Los complejos resultantes de la interacción entre las especies de arsénico y el óxido de hierro se han podido confirmar por el uso de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y estructura fina de adsorción de rayos X (EXAFS) [58], [59].

Estas técnicas sugieren la formación de complejos unidentados o bidentados entre el arsénico y el óxido de hierro (ver Figura 4.2). También se ha concluido que los complejos bidentados son más estables termodinámicamente, aunque en general ambos son inestables [60].



**Figura 4.2.** Complejos formados entre la superficie del hidróxido de hierro y las especies de arsénico.

Actualmente el mecanismo más aceptado por la mayoría de los investigadores es el intercambio de ligandos en el modo de combinación bidentado bi-nuclear [61], [62]. Sin embargo aún existen desacuerdos sobre los detalles en la formación de estos complejos durante la adsorción de arsénico sobre el óxido de hierro.

#### 4.7. Hidrogeles de poli (ácido acrílico) (PAA)

Un hidrogel es un compuesto polimérico cuya estructura hidrófila lo hace capaz de contener grandes cantidades de agua en sus redes tridimensionales, haciendo que cambie su tamaño original sin disolverse. Su resistencia a la disolución surge de enlaces cruzados entre cadenas de la matriz polimérica, formando redes tridimensionales [63]. La capacidad de los hidrogeles de absorber agua proviene de sus grupos funcionales unidos a la cadena principal polimérica [64].

El ácido acrílico (AA) es un líquido incoloro con olor a vinagre que puede convertirse en su dímero (DAA). El PAA se sintetiza mediante polimerización iniciada por radicales libres de monómeros acrílicos, en presencia de un peróxido o azo compuesto (iniciador) y una diamina (entrecruzante) [65]. Sus características dependen de las condiciones de reacción, una vez polimerizado el ácido acrílico adquiere alta rigidez.

Mediante el mecanismo de polimerización por radicales libres, el cual se caracteriza por la adición subsecuente de un monómero a un núcleo activo. La polimerización generalmente se da en etapas como son: la iniciación mediante la presencia de un radical, propagación y terminación. Los radicales libres se generan por la rotura homolítica; térmica o fotoquímica de enlaces covalentes o por un proceso redox, después se unen al doble enlace C-C del monómero generando un nuevo radical que propagará la reacción. La propagación es la adición sucesiva de monómeros a una cadena, de modo que se da paso a la formación de nuevos radicales los cuales contribuyen al crecimiento de las cadenas.

La terminación ocurre cuando dos cadenas reaccionan mediante el mecanismo de combinación que genera una cadena inerte o desproporción donde un hidrógeno es transferido de una cadena a otra generando una cadena saturada donde no se pueden adicionar más monómeros y una cadena insaturada donde al no estar presente el hidrógeno se da un doble enlace que termina la reactividad de la cadena. Cuando el PAA es disuelto en agua los grupos carboxilos que posee se

ionizan produciendo una carga negativa ( $\text{COO}^-$ ) [66], que puede interactuar con diversos iones presentes en medio acuoso.

El PAA tiene diversas aplicaciones, recientemente se ha buscado aprovechar su capacidad de adsorción de agua para la remoción de contaminantes de medios acuosos, se han investigado sus propiedades como microgel de PAA y poli (éter sulfona) para remover colorantes como azul de metileno, violeta de metilo, rodamina B, rojo de amaranto y naranja de metilo . También se han sintetizado estructuras tipo core-shell donde el núcleo es sílica y el recubrimiento PAA [67].

Este sistema se analizó para la liberación controlada de ibuprofeno, estas partículas poseían una arquitectura tipo fractal que se conservó después de los análisis y que retuvo las moléculas de ibuprofeno permitiendo una liberación favorable [68].

Otros estudios refieren la síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro donde se introdujo exitosamente PAA en su superficie sin que alterara las propiedades magnéticas del óxido. Este compuesto fue utilizado para la adsorción de rodamina G6 exhibiendo una rápida adsorción y eficiencia [9].

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con la finalidad de establecer correlaciones entre las diferentes variables experimentales que interviene en el sistema evaluado se realizó un diseño de experimentos que se presenta a continuación.

### 5.1. Diseño experimental en MiniTab

Para optimizar el proceso de síntesis y determinar la relevancia de factores como: cantidad de iniciador, entrecruzante, porcentaje de neutralización, pH, porcentaje de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en el hidrogel y concentración inicial de arsénico se optó por usar un diseño de experimentos (DOE) realizado en MiniTab. El diseño experimental usado fue un diseño factorial fraccionado, se tomó  $\frac{1}{4}$  del total de experimentos resultantes entre la combinación de los 6 factores mencionados anteriormente, lo cual dio un total de 19 experimentos incluidos tres puntos centrales (ver Tabla 5.1). Los hidrogeles sintetizados se etiquetaron como: E-1 hasta E-19 indicando los que no tenían  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , mientras que los que sí lo contenían se etiquetaron como; E-1/Fe hasta E-19/Fe. Posterior a las pruebas de adsorción con arsénico el etiquetado fue; E-1/Fe/As hasta E-19/Fe/As.

Los valores asignados a cada variable del diseño experimental corresponden a intervalos asociadas a los ya reportados para este tipo de experimentos. Por ejemplo para la síntesis polimérica se encontraron reportes donde se utilizaban bajos porcentajes de iniciador y entrecruzante y porcentajes de neutralización de hasta 60%, ya que de 1 a 60% se produce un efecto positivo en la capacidad de hinchamiento y pasando el 60% este efecto tiende a disminuir [64].

Los valores de pH fueron electos en base a pH cercanos al neutro debido a que es necesario que los sistemas no requieran compuestos adicionales para controlar este parámetro, también debido a que los efluentes para riego y agua potable se manejan en este intervalo.

Los porcentajes de hidróxido férrico también se tomaron en base a porcentajes reportados para la síntesis de materiales similares. Finalmente las

concentraciones iniciales de arsénico que se asignaron corresponden al intervalo de concentraciones de arsénico reportados en efluentes contaminados en México (8-620 µg/L) [4], además de que estas concentraciones se consideran bajas y es un parámetro que actualmente resulta interesante evaluar, debido a que la mayoría de los sistemas funcionan a altas concentraciones.

**Tabla 5.1. Diseño de experimentos realizado**

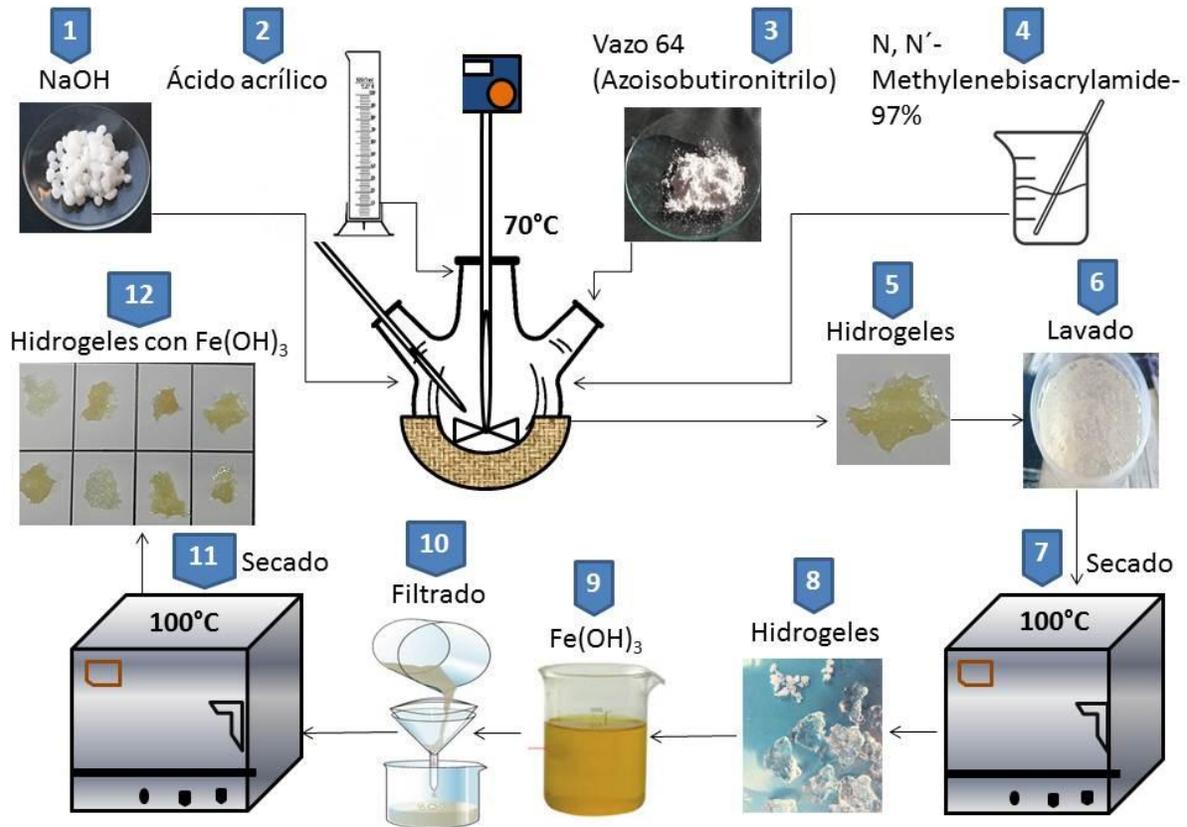
Orden Estadístico	Orden Experimentos	Pt Centrales	Bloques	% Iniciador	% Entrecruzante	% NaOH	% Fe (OH) <sub>3</sub>	pH	[As] µg /L
10	E-1	1	1	1	0.06	30	8	8	1300
15	E-2	1	1	0.8	0.2	50	8	6	1300
18	E-3	0	1	0.9	0.13	40	5	7	1000
6	E-4	1	1	1	0.06	50	2	6	1300
9	E-5	1	1	0.8	0.06	30	8	6	1300
14	E-6	1	1	1	0.06	50	8	6	700
2	E-7	1	1	1	0.06	30	2	8	700
5	E-8	1	1	0.8	0.06	50	2	8	1300
16	E-9	1	1	1	0.2	50	8	8	1300
17	E-10	0	1	0.9	0.13	40	5	7	1000
13	E-11	1	1	0.8	0.06	50	8	8	700
3	E-12	1	1	0.8	0.2	30	2	8	1300
11	E-13	1	1	0.8	0.2	30	8	8	700
12	E-14	1	1	1	0.2	30	8	6	700
7	E-15	1	1	0.8	0.2	50	2	6	700
4	E-16	1	1	1	0.2	30	2	6	1300
1	E-17	1	1	0.8	0.06	30	2	6	700
19	E-18	0	1	0.9	0.13	40	5	7	1000
8	E-19	1	1	1	0.2	50	2	8	700

## 5.2. Síntesis de poli (ácido acrílico) (PAA)

Para llevar a cabo la síntesis cada uno de los hidrogeles de PAA se necesitaron 80 ml de agua desionizada, como solvente para la polimerización de 20 g de monómero de ácido acrílico, a los que también se les adicionó las cantidades especificadas para cada experimento en el diseño experimental. Se usó hidróxido de sodio (NaOH) como neutralizante, Vazo 64 (Azoisobutironitrilo) como iniciador y N, N'- Methylenebisacrylamide-97% como entrecruzante. El procedimiento seguido para la síntesis se describe a continuación (ver Figura 5.1).

- A.** Un matraz de 3 bocas equipado con un termómetro de mercurio y un agitador eléctrico se colocó dentro de una mantilla de calentamiento conectada a un reóstato.
- B.** Se agregaron 80 ml de agua desionizada al matraz y después la cantidad de NaOH (30, 40 o 50% en peso del monómero) especificada para el experimento a realizar, de modo que se obtuviera una solución.
- C.** Posteriormente se agregó el monómero de ácido acrílico (20 g) y se mantuvo en agitación por 10 minutos a 250 rpm.
- D.** Pasados los 10 minutos se encendió el reóstato y se colocó en la línea de graduación que marca 35.
- E.** Se estuvo monitoreando hasta que se alcanzó una temperatura de 72°C. En ese momento se agregó el iniciador (0.8, 0.9 ó 1% en peso del monómero).
- F.** Cuando la mezcla alcanzó una temperatura de 76°C, se adicionó el entrecruzante (0.06, 0.13 ó 0.2% en peso del monómero) hasta entonces el sistema permanecía en agitación continua.
- G.** Cuando la mezcla alcanzó un alto grado de viscosidad, esto aproximadamente 5 minutos después de adicionar el entrecruzante, fue retirada del matraz con ayuda de una espátula y colocada en una charola de teflón con su correspondiente etiquetado.

H. Después el hidrogel fue llevado a secado a temperatura ambiente por 24 horas, posteriormente, se secó en una estufa de calentamiento a 100°C por 24 horas para un secado más eficiente.



**Figura 5.1.** Metodología experimental de la síntesis de hidrogeles de PAA-Fe(OH)<sub>3</sub>.

### 5.3. Evaluación de la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados

Las pruebas de capacidad de hinchamiento se realizaron a temperatura ambiente y sin control de pH, se pesaron 100 mg de cada uno de los 19 hidrogeles y se colocaron en bolsas de tela porosa. Posteriormente las bolsas se sumergieron en 250 ml de agua desionizada, se colocaron en papel adsorbente para eliminar el agua que goteara y se pesaron cada 20 minutos durante la primera hora, cada 30 minutos hasta la tercera hora, cada hora hasta las cinco horas, una medida a las 24 horas y finalmente la última medida hasta las 96 horas.

Para determinar la capacidad de hinchamiento se registró el peso inicial ( $W_i$ ) y los pesos húmedos ( $W_t$ ) durante toda la evaluación a los cuales se les restó el peso de la bolsa húmeda sin hidrogel. Finalmente de acuerdo con la ecuación (1) se calculó la capacidad de hinchamiento (H%) para cada uno de los hidrogeles.

$$H\% = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

### 5.4. Lavado y secado

Cada uno de los hidrogeles obtenidos fueron sometidos a un proceso de lavado en el cual, estos se colocaron en un litro de agua desionizada, que se cambió cada 30 minutos hasta que el pH estuvo entre 6.5-7. Posteriormente se filtraron y después fueron secados nuevamente en una estufa de calentamiento a 100°C por 24 horas para secarlos completamente.

### 5.5. Obtención del compuesto de PAA-Fe(OH)<sub>3</sub>

El hidróxido férrico fue obtenido mediante la reacción química de hidróxido de sodio (NaOH) y cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>). Se prepararon 19 reacciones diferentes de acuerdo a los cálculos estequiométricos para la obtención de 8, 5 y 2% de Fe(OH)<sub>3</sub> en masa, dependiendo del porcentaje especificado para cada experimento en el diseño experimental.

Posteriormente se pesó un gramo de cada hidrogel y se agregó a la solución con el porcentaje de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  correspondiente, con el objetivo de que el hidrogel adsorbiera la solución y con ello el hidróxido férrico. Este proceso transcurrió durante 24 horas y después el hidrogel resultante se filtró para retirar el agua restante y se llevó nuevamente a secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas.

#### **5.6. Evaluación de la capacidad de remoción de arsénico de los compositos.**

Las evaluaciones de la capacidad de adsorción de arsénico de los hidrogeles se realizaron con dos concentraciones iniciales; 1300 y 700  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente y tres puntos centrales con una concentración de 1000  $\mu\text{g/L}$ .

Se hizo una solución patrón de  $\text{AsCl}_3$  de la cual se tomó un volumen de 68.8 ml para los experimentos donde las concentraciones iniciales eran de 1300  $\mu\text{g/L}$ , 52.2 ml para 1000  $\mu\text{g/L}$  y 36.5 para 700  $\mu\text{g/L}$ . Estos volúmenes fueron aforados a 500 ml.

Se pesaron 126 mg de cada uno de los 19 hidrogeles, fueron evaluados de acuerdo a las especificaciones del diseño experimental, colocándolos en una solución de  $\text{AsCl}_3$  a la concentración correspondiente.

Las reacciones se monitorearon durante tres horas, tomando muestras cada 20 minutos durante la primera hora y cada 60 minutos hasta las tres horas. Se tomaron 6 muestras por experimento. Para cada muestra se retiraron 6ml lo que en total fueron 36 ml o 7.2% del volumen total.

El control de pH se realizó con soluciones de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 0.5 M y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) 0.25 M. Las mediciones de pH se hicieron con un potenciómetro Thermo Scientific™ Orion Star™ A211 pH Benchtop Meter, que puede medir pH, mV, ORP y temperatura. Ya que se varió el pH, ocho experimentos se realizaron a un pH de 8, otros ocho con un pH de 6 y los puntos centrales con pH de 7. Se tomó un registro de las cantidades de  $\text{NaOH}$  y  $\text{HCl}$  totales adicionadas a cada sistema como un indicador indirecto del control del pH.

### **5.7. Determinación del punto de carga cero (PCC)**

Para determinar el punto de carga cero (PCC) se molieron los hidrogeles E-9/Fe, E-9B, E-14/Fe, E-14B y E-18/Fe un mortero de ágata hasta que se percibió un polvo fino, después se pesaron ocho muestras de cada hidrogel, dichas muestras con distintas masas (7, 14, 21, 28, 35, 42, 49 y 56 mg). Posteriormente en frascos etiquetados para cada muestra se colocaron 30 ml de agua desionizada, la cual fue gasificada con N<sub>2</sub> por dos minutos. Finalmente cada hidrogel se colocó en el frasco correspondiente, se selló y se mantuvo en agitación por 72 h. Transcurrido ese tiempo se midió el pH de cada muestra con ayuda de un potenciómetro Scientific™ Orion Star™ A211 pH Benchtop Meter. Los valores medidos se graficaron para conocer el punto de carga cero para cada muestra.

### **5.8. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La morfología y partículas presentes en los hidrogeles fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido FEI-ESEM-QUANTA 200 que funciona bajo la modalidad ambiental (ESEM por sus siglas en ingles), lo que permite el análisis de muestras no conductoras y húmedas. Cuenta con un cañón termoiónico, que genera el haz de electrones a partir de un filamento de tungsteno (W) y ofrece una resolución nominal de 10nm. La forma superficial de los hidrogeles se observó mediante la modalidad de electrones secundarios y se realizaron EDS en zonas de interés donde se percibían partículas o aglomerados.

Se realizaron mediciones con muestras secas y muestras hidratadas. Todas las muestras fueron molidas para lograr una mejor distribución. Las muestras secas (E-9/Fe/As seca e hinchada, E-14/Fe/As seca e hinchada) se depositaron en cinta de carbono que fue colocada en un porta muestras acero; para las muestras secas se usó un porta muestras plano y para las muestras húmedas un porta muestras cóncavo donde se depositó directamente la muestra hinchada (a 36 horas). Se hicieron observaciones a 30, 50, 100, 250 y 500 aumentos.

### **5.9. Caracterización por espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)**

Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, modelo 738 ES marca Varian.

El análisis fue realizado a las muestras E-9/Fe, E-14/Fe, E-16/Fe, E-18/Fe y E-19/Fe para determinar el contenido de Fe y a muestras líquidas (E-9/Fe/As, E-14/Fe/As) para determinar el Fe presente en solución. Las muestras sólidas fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, posteriormente se les realizó una digestión ácida para remover el polímero, se filtraron y analizaron. Para las muestras líquidas se tomaron 2 ml de las muestras resultantes de las pruebas de adsorción de arsénico que se usaron para adsorción atómica, se diluyeron en 8 ml de agua desionizada y fueron analizadas.

### **5.10. Caracterización por Espectroscopía de Adsorción atómica (AA)**

Para la realización de este análisis se usaron las seis muestras tomadas en la evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico de los 19 hidrogeles, fueron un total de 114 muestras, a cada una se le agregó un volumen de 17  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), después fueron centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos y posteriormente filtradas con filtros redondos de celulosa de 25  $\mu$ . También se analizaron 12 muestras correspondientes a los hidrogeles E-9 y E-14 sin hierro.

Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo Aanalyst 400 (No. De serie: 201S3090705) ubicado en la División de Ciencias Ambientales en el laboratorio de analítica. Usando una curva de calibración en un intervalo de 2500-0.5  $\mu\text{g/L}$ .

### **5.11. Caracterización por espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

Para la realización de este análisis las muestras sólidas fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

modelo Agilent Technologies Cary 660, en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con 64 barridos por muestra. Las muestras sólidas al igual que las muestras acuosas del precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  fueron colocadas entre una platina con cristal de diamante, se usó punta plana para las muestras sólidas; E-9/Fe/As, E-9/Fe, E-9, E-14/Fe/As, E-14/Fe, E-14 y una punta cóncava para las muestras acuosas de precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### **5.12. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)**

Este análisis fue realizado en un Difractómetro de Rayos-X marca SmartLab RIGAKU. Que utiliza como generador de rayos X un tubo de Cobre y cuenta con un detector de centelleo de NaI, además de un detector de tiras de silicio denominado de alta velocidad "D/teX Ultra".

Las muestras poliméricas fueron molidas primero en un mortero cerámico y posteriormente en un mortero de ágata hasta lograr un polvo fino. Se analizaron los hidrogeles E-9/Fe y E-14/Fe. Se analizaron dos muestras del precipitado sintetizado a partir de NaOH y  $\text{FeCl}_3$ , una se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente y la otra se filtró, lavó y se secó en una estufa de calentamiento a  $100^\circ\text{C}$ . Cada una de las 4 muestras fue depositada en un porta muestras de cristal. Finalmente el análisis se realizó durante 10 minutos, en un intervalo de  $10$  a  $90^\circ$  con un paso de 0.01.

### **5.13. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

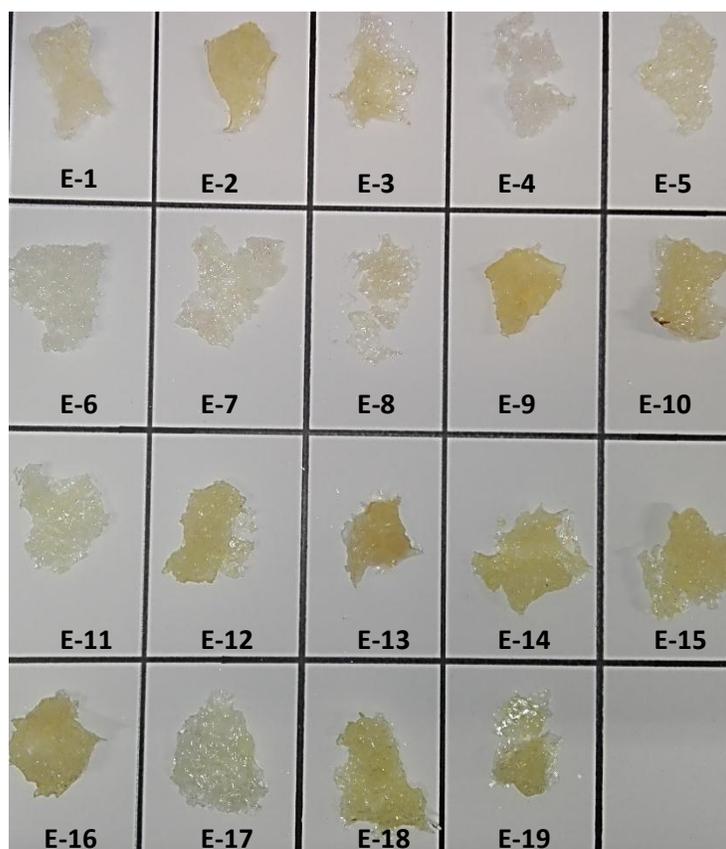
Para determinar la temperatura de transición vítrea y otras posibles transiciones se usó un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) DSC Q2000 V24.11. Con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , llevando las muestras desde  $-70^\circ\text{C}$  hasta  $300^\circ\text{C}$ . Se analizaron seis muestras E-9/Fe, E-9, E-14/Fe, E-14, E-17/Fe y E-18/Fe, E-18, E-1 y E-4, de cada una se pesaron 3 mg que se colocaron en charolas de aluminio que fueron selladas con ayuda de una prensa.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo del trabajo experimental realizado en la presente tesis.

### 6.1. Obtención de los hidrogeles y compositos PAA- $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Con base a las condiciones del diseño experimental se sintetizaron 19 hidrogeles de poli (ácido acrílico). Durante la síntesis de los hidrogeles de PAA se pudo confirmar la importancia de un adecuado control de temperatura del medio de reacción; ya que, si dicha temperatura varía entre uno y dos grados el resultado del polímero obtenido cambia drásticamente, generando en algunos casos hidrogeles que no alcanzan un correcto entrecruzamiento. En la Figura 6.1, pueden observarse los 19 hidrogeles que fueron sintetizados, cada uno bajo las condiciones de reacción del diseño experimental (ver tabla 6.1).



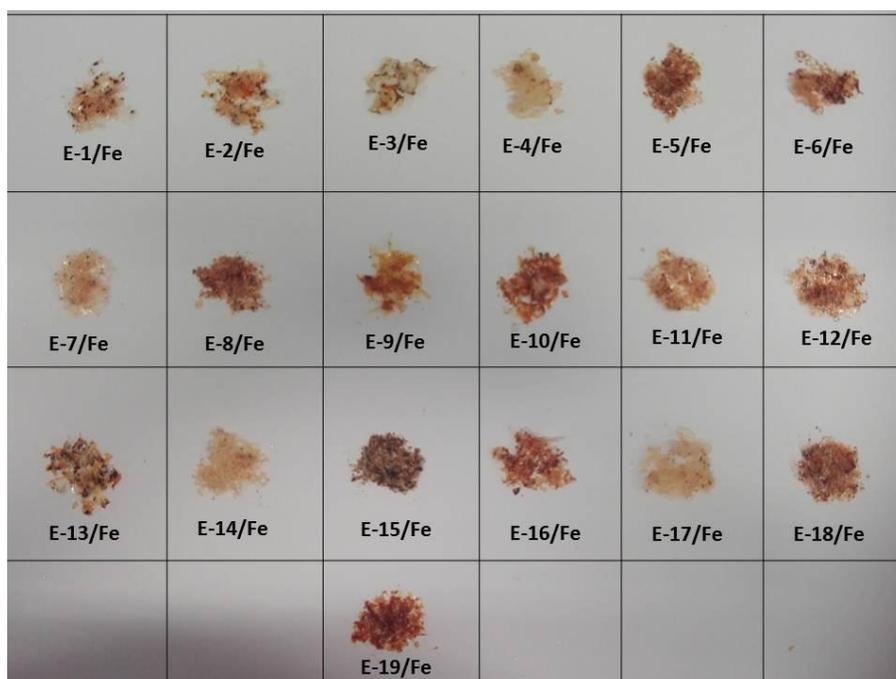
**Figura 6.1.** Hidrogeles de poli (ácido acrílico) sintetizados.

**Tabla 6.1.** Diseño experimental generado en MiniTab.

Orden Estadístico	Orden Experimentos	Pt Centrales	Bloques	% Iniciador	% Entrecruzante	% NaOH	% Fe (OH) <sub>3</sub>	pH	[As] µg /L
10	E-1	1	1	1	0.06	30	8	8	1300
15	E-2	1	1	0.8	0.2	50	8	6	1300
18	E-3	0	1	0.9	0.13	40	5	7	1000
6	E-4	1	1	1	0.06	50	2	6	1300
9	E-5	1	1	0.8	0.06	30	8	6	1300
14	E-6	1	1	1	0.06	50	8	6	700
2	E-7	1	1	1	0.06	30	2	8	700
5	E-8	1	1	0.8	0.06	50	2	8	1300
16	E-9	1	1	1	0.2	50	8	8	1300
17	E-10	0	1	0.9	0.13	40	5	7	1000
13	E-11	1	1	0.8	0.06	50	8	8	700
3	E-12	1	1	0.8	0.2	30	2	8	1300
11	E-13	1	1	0.8	0.2	30	8	8	700
12	E-14	1	1	1	0.2	30	8	6	700
7	E-15	1	1	0.8	0.2	50	2	6	700
4	E-16	1	1	1	0.2	30	2	6	1300
1	E-17	1	1	0.8	0.06	30	2	6	700
19	E-18	0	1	0.9	0.13	40	5	7	1000
8	E-19	1	1	1	0.2	50	2	8	700

Ya que los métodos actuales para la deposición de partículas en otro material son diversos y en algunos casos extremadamente meticulosos, lo que hace difícil que algunos sistemas pueden pasar de escala laboratorio a escala industrial, bajo esta idea, resulta interesante evaluar métodos simples que puedan ser fáciles de escalar.

Por ello para incluir el Fe(OH)<sub>3</sub> en los hidrogeles de PAA se decidió someterlos a un proceso de adsorción en una solución con precipitado de Fe(OH)<sub>3</sub>, para posteriormente secarlos en una estufa de calentamiento a 100°C por 24 horas, lo cual permitió que el precipitado quedara dentro del hidrogel. En la Figura 6.2, pueden observarse los hidrogeles de PAA-Fe(OH)<sub>3</sub> que se generaron.



**Figura 6.2.** Hidrogeles de poli (ácido acrílico) con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

## 6.2. Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en agua desionizada.

La capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de PAA depende tanto del grado de entrecruzamiento como del porcentaje de neutralización [69]. Los resultados del hinchamiento de los 19 hidrogeles se pueden observar en las Figuras 6.3, 6.5 y 6.6. Las cuales se graficaron en términos del porcentaje de entrecruzamiento para observar si existe una relación entre los valores de las variables experimentales (iniciador- entrecruzante- neutralización) que tienen en común.

En la Figura 6.3 se observan los resultados para los ocho hidrogeles que se sintetizaron con 0.2% de entrecruzante. Bajo estas condiciones especificadas en la Tabla 6.2. El hidrogel que obtuvo mayor capacidad de hinchamiento fue el E-9, el cual hasta las 24 horas, se hinchó 57,381%, aunque a las 96 horas ya solo alcanzó un hinchamiento de 58,828% (Ver tabla 6.2). También el hidrogel E-19 sintetizado bajo las mismas condiciones que el E-9 mostró buena capacidad de hinchamiento con 55,404% hasta las 24 horas y 68,194% a las 96 horas.

Otros hidrogeles sintetizados (puntos de tendencia) con 0.2% de entrecruzante al igual que los anteriormente descritos, aunque con 1% de iniciador y 30% de

neutralizante (ver Tabla 6.2), también mostraron altas capacidades de hinchamiento, por ejemplo; el hidrogel E-12 con 47,556% a 24 horas y 49,823% a 96 horas y el hidrogel E-13 con 46,126% a 24 horas y 49,232% a 96 horas. Resulta relevante resaltar que de acuerdo a los datos experimentales presentados en las Figuras 6.3 y 6.4 de efectos principales generada en MiniTab, a partir de los datos obtenidos con los 19 hidrogeles evaluados, la cantidad de iniciador impacta en la capacidad de hinchamiento, con la misma importancia que el porcentaje de entrecruzamiento y la neutralización, de modo que a menor porcentaje de iniciador se promueve una mejor capacidad de hinchamiento. En tanto que para el porcentaje de entrecruzante como de neutralizante la tendencia revela que conforme aumentan promueven un mayor hinchamiento.

**Tabla 6.2.** Capacidades de hinchamiento de los hidrogeles de PAA.

<b>Muestra</b>	<b>Entrecruzante (%)</b>	<b>Iniciador (%)</b>	<b>Neutralización (%)</b>	<b>H-5h (%)</b>	<b>H-24h (%)</b>	<b>H-96h (%)</b>
<b>E-2</b>	0.2	0.8	50	26,424	50,710	55,814
<b>E-9</b>	0.2	1	50	21,149	57,381	58,828
<b>E-12</b>	0.2	0.8	30	33,757	47,556	49,823
<b>E-13</b>	0.2	0.8	30	31,449	46,126	49,232
<b>E-14</b>	0.2	1	30	28,056	48,490	50,524
<b>E-15</b>	0.2	0.8	50	14,729	49,653	69,984
<b>E-16</b>	0.2	1	30	13,489	35,526	51,023
<b>E-19</b>	0.2	1	50	21,688	55,404	68,194
<b>E-3</b>	0.13	0.9	40	27,865	46,341	55,243
<b>E-10</b>	0.13	0.9	40	41,794	60,506	68,733
<b>E-18</b>	0.13	0.9	40	18,160	45,104	63,842
<b>E-1</b>	0.06	1	30	22,583	31,994	36,454
<b>E-4</b>	0.06	1	50	18,041	24,348	19,346
<b>E-5</b>	0.06	0.8	30	33,656	48,902	54,317
<b>E-6</b>	0.06	1	50	15,747	45,215	62,967
<b>E-7</b>	0.06	1	30	19,826	34,376	42,489
<b>E-8</b>	0.06	0.8	50	30,700	65,411	72,357
<b>E-11</b>	0.06	0.8	50	18,675	47,265	57,905
<b>E-17</b>	0.06	0.8	30	37,346	54,165	65,429

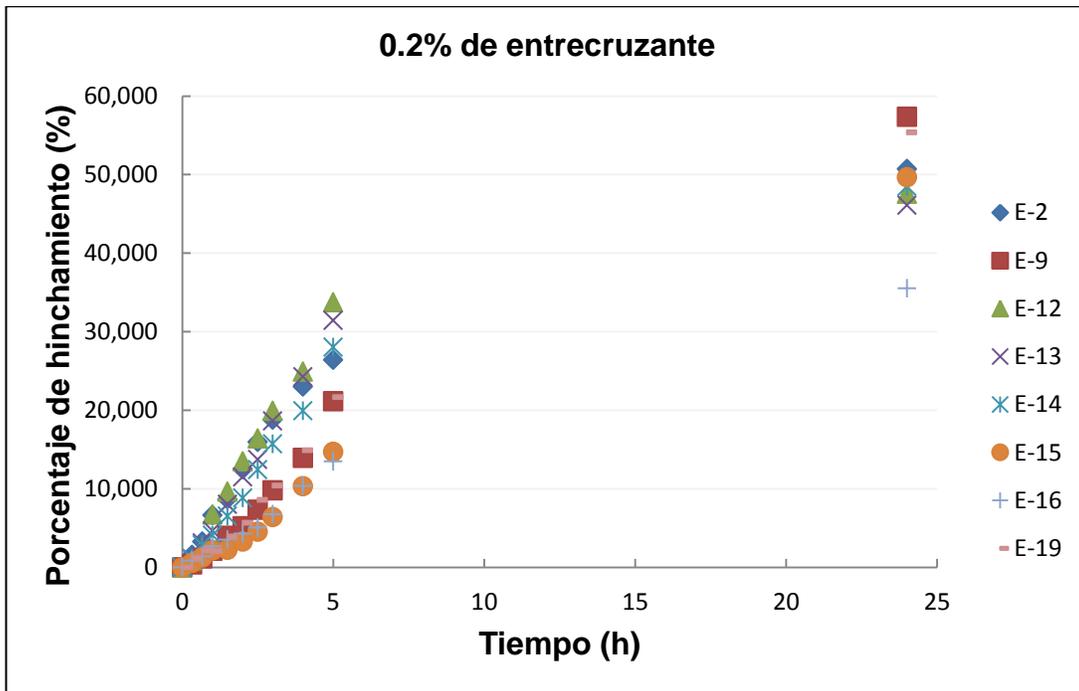


Figura 6.3. Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles con 0.2% de entrecruzante a 24 horas.

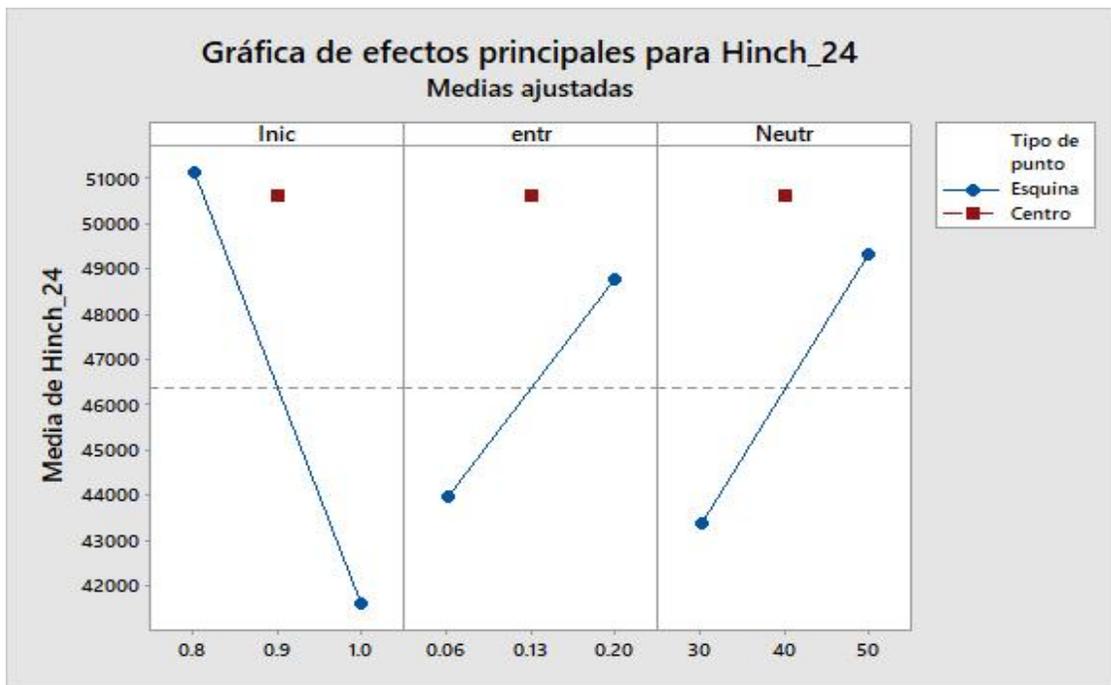
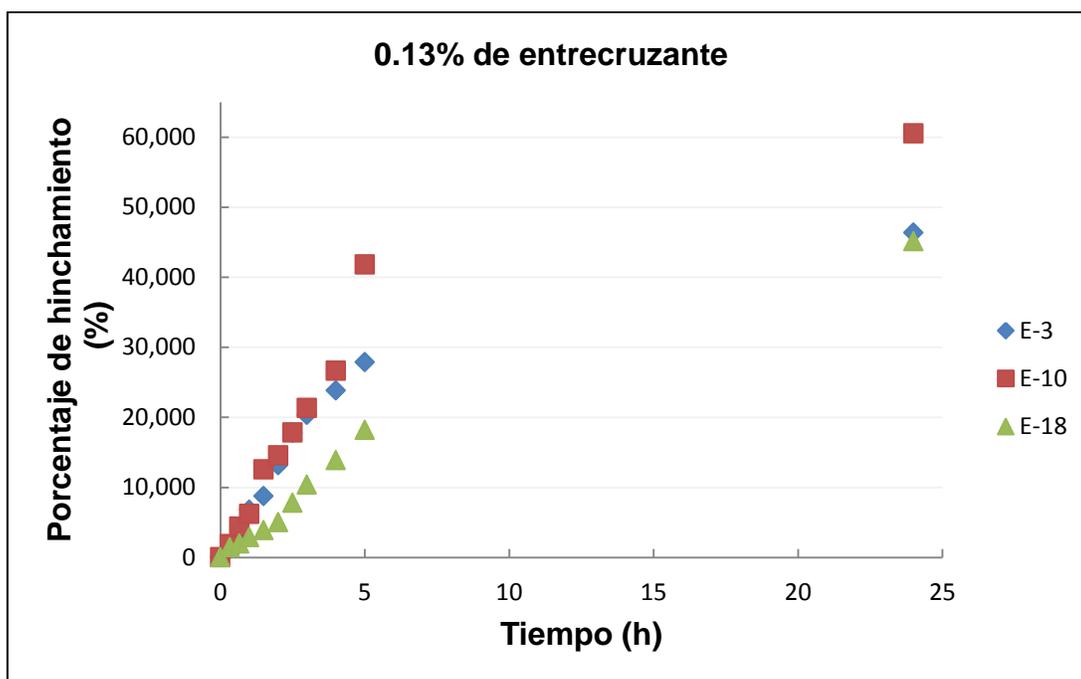


Figura 6.4. Gráfica de efectos principales para el hinchamiento de los hidrogeles a 24 horas.

En la Figura 6.5, se pueden observar los tres puntos centrales del diseño experimental, aunque fueron sintetizados bajo las mismas condiciones se puede percibir dispersión en sus resultados; el E-3 a las 24 horas alcanzó 46,341% de

hinchamiento y a las 96 horas 55,243%, el E-10 a las 24 horas alcanzó el 60,506% de hinchamiento y a las 96 horas 68,753%, mientras que el E-18 a las 24 horas alcanzó 45,104% de hinchamiento y a las 96 horas 63,892%.

Estos valores difieren por lo menos en uno de los casos tanto en el hinchamiento registrado a 24 horas como a 96 horas. Sin embargo, dado que el resultado no es tan disperso, esto puede ser atribuido a las diferencias que pudieran haber existido entre el tamaño de las partículas evaluadas en cada hidrogel, ya que; se observó que las partículas más pequeñas se hinchan con mayor facilidad que las más grandes, y en las evaluaciones las partículas usadas no recibieron un tratamiento de molido y tamizaje, sino que, sólo se evaluaron tomando en cuenta tamaños similares.



**Figura 6.5.** Porcentaje de hinchamiento de hidrogel con 0.13% de entrecruzamiento a 24 horas.

En general los hidrogel con 0.2 y 0.13% de entrecruzamiento mostraron capacidades de hinchamiento superiores a 50,000%.

En la Figura 6.6, se observan los resultados para los hidrogel con menor porcentaje de entrecruzamiento, el que obtuvo mayor porcentaje de hinchamiento hasta las 24 horas fue el hidrogel E-8 con 65,411% que posteriormente hinchó un 72,357% a las 96 horas. Mientras que el hidrogel E-11 que fue sintetizado bajo las

mismas condiciones (0.8% de iniciador, 0.06% de entrecruzante y 50% de neutralización) mostró una capacidad de hinchamiento inferior (47,265% a 24 horas y 57,905% a 96 horas).

Entre los que obtuvieron capacidades de hinchamiento similares se encuentran también los hidrogeles E-5 y E-17. También se pueden observar aquellos que presentaron la menor capacidad de hinchamiento con 0.06% de neutralizante y que al igual que en la Figura 6.3, representan el grupo de hidrogeles que fue sintetizado con la mayor cantidad de iniciador (1%) (ver Tabla 6.2).

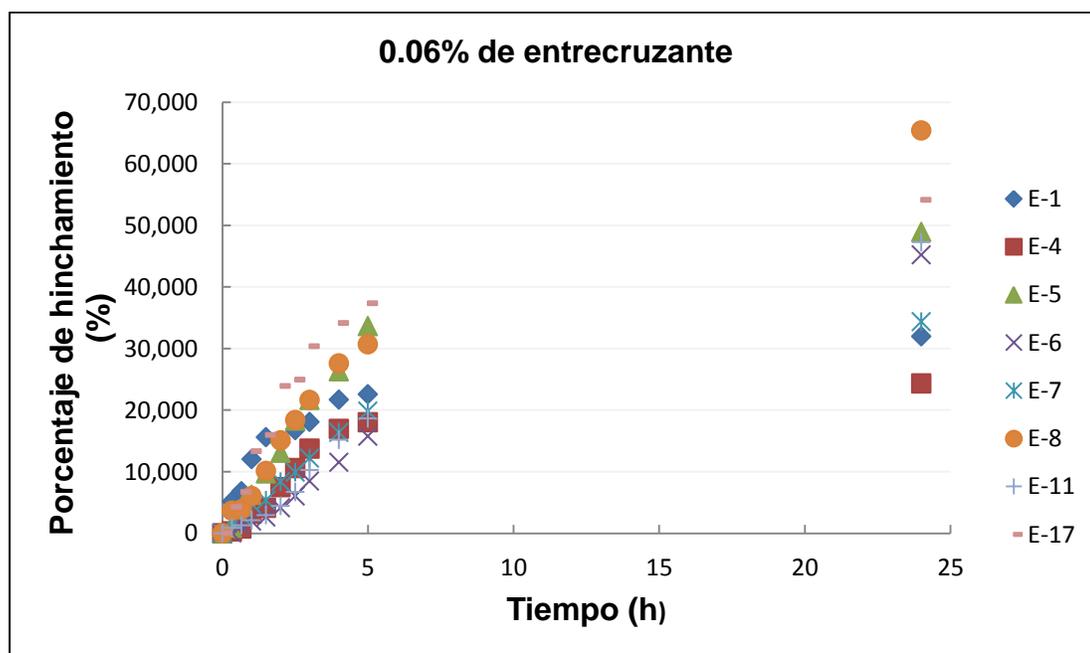


Figura 6.6. Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles con 0.06% de entrecruzamiento a 24 horas.

A partir de los resultados anteriores, se puede concluir que tanto el porcentaje de iniciador, de entrecruzante y de neutralización son los factores que tienen mayor relevancia en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados. Dependiendo del grado de entrecruzamiento será la rigidez de la red polimérica ya que puede formarse una red más cerrada conforme este factor aumenta.

En la Figura 6.7, se puede observar la gráfica de interacción para efectos estandarizados de la cual se puede establecer lo siguiente:

- A. Con la interacción entre el iniciador- entrecruzante.** Para asegurar una buena capacidad de hinchamiento si se usa una menor cantidad de

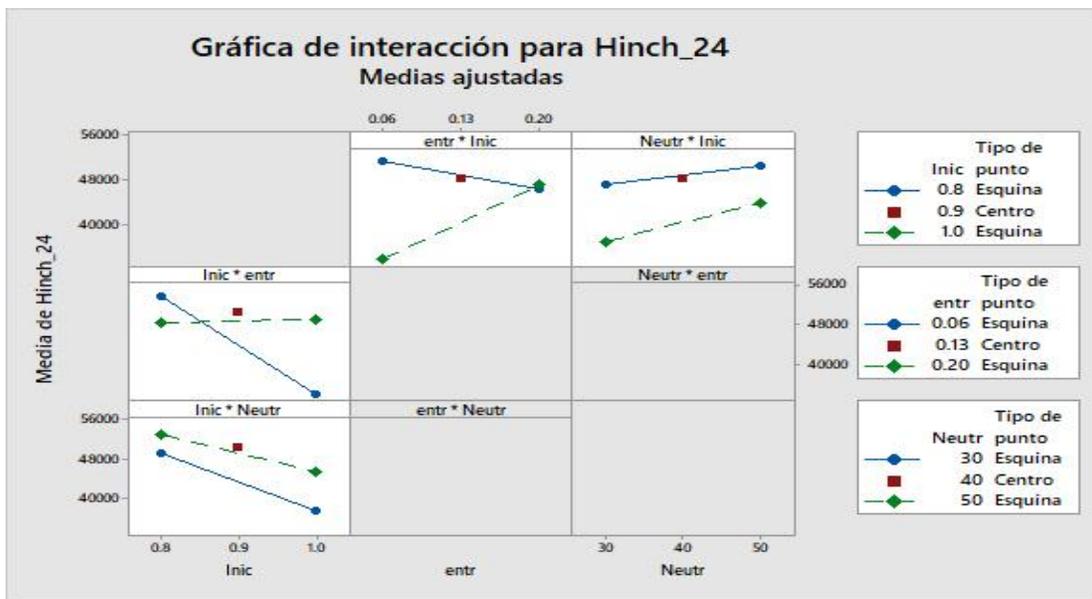
iniciador también es necesario usar una menor cantidad de entrecruzante, pero si se usa el valor más alto de iniciador se necesita usar el valor más alto de entrecruzante. De manera que la capacidad de hinchamiento se ve afectada por esta interacción mediante un efecto de competencia entre ellos.

**B. La interacción iniciador-neutralizante.** Sugiere que independientemente de cantidad de iniciador, la capacidad de hinchamiento mejorará con el valor más alto de neutralizante; sin embargo siempre se obtendrá un mejor resultado con la mayor cantidad de neutralizante.

**C. Con la interacción entrecruzante-iniciador.** A menor entrecruzante es necesario usar la menor cantidad de iniciador y a mayor entrecruzante se ve una tendencia de disminución de la capacidad de hinchamiento donde finalmente tanto a mayor como menor iniciador se tienen los mismos resultados. Ya que para este caso también existe un efecto de competencia entre estos factores.

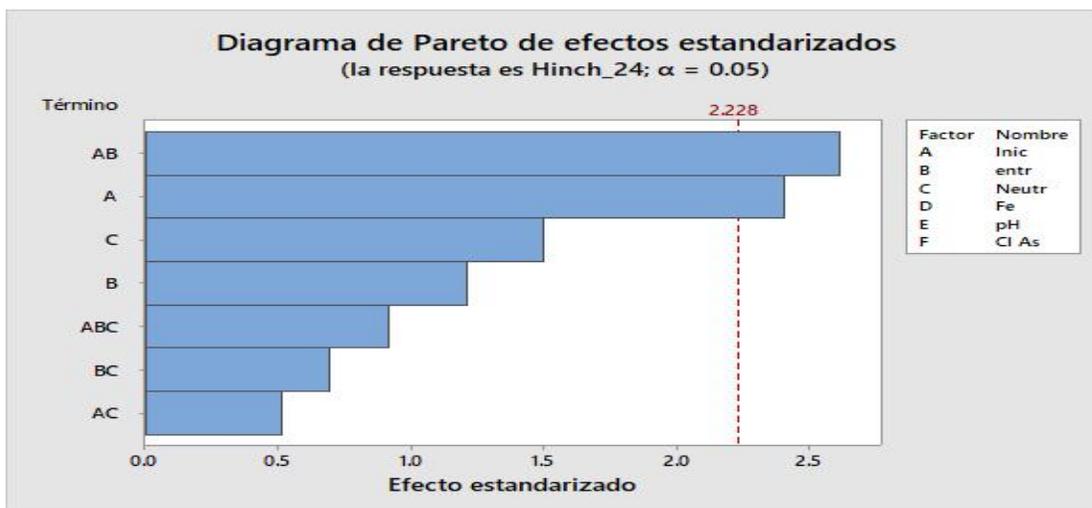
**D. Para la interacción neutralizante-iniciador.** Tanto a menor como mayor cantidad de neutralizante la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles mejorará con la menor cantidad de iniciador y aunque la tendencia es similar al trabajar con la mayor cantidad de iniciador, el mejor efecto se logra con menor iniciador.

Estos efectos pueden verse claramente en los resultados, por ejemplo; los hidrogeles con menor cantidad de iniciador (0.8%) y entrecruzante (0.06%) y el porcentaje de neutralización más elevado (50%) tendrán mayores capacidades de hinchamiento, que los hidrogeles con mayor cantidad de iniciador (1%) y menor entrecruzamiento (0.06%) y neutralización (30%).



**Figura 6.7.** Gráfica de interacción para el hinchamiento de los hidrogeles a 24 horas.

En la Figura 6.8 se observa el diagrama de Pareto de efectos estandarizados (diagrama de efectos individuales o de una sola variable y para la interacción de dos o más variables que intervienen en el hinchamiento) para el hinchamiento a 24 horas, donde se muestra que la combinación de iniciador-entrecruzante es el factor que tiene mayor influencia, aunque la cantidad de iniciador por si sola muestra una influencia similar. Factores como: el porcentaje de neutralizante y entrecruzante no fueron concretamente influyentes para la capacidad de hinchamiento de los 19 hidrogeles evaluados.



**Figura 6.8.** Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el hinchamiento a 24 horas.

Para el caso de los 19 hidrogeles sintetizados a partir del diseño experimental, los porcentajes de capacidad de hinchamiento nos permitieron entender la relación entre los porcentajes de iniciador-entrecruzante-neutralizante durante el proceso de síntesis mediante las gráficas obtenidas en MiniTab, de manera que en la mayoría de los casos se observó que el factor más determinante es la relación iniciador-entrecruzante. Lo que sugiere que es necesario un control minucioso del proceso de síntesis ya que es en este paso donde se forman y entrecruzan las cadenas poliméricas, las cuales posteriormente de acuerdo a sus características (tamaño, porcentaje de entrecruzamiento y neutralización) permiten un mayor paso del agua a través de sí mismas, esto por el proceso de repulsión que se da entre las cadenas al ionizarse los grupos carboxílicos presentes en el poli (ácido acrílico) al neutralizarse.

También pudo observarse que a pesar de haberse hecho mediciones hasta las 24 y 96 horas de contacto entre los hidrogeles y el agua, para la mayoría de los casos estos no mostraron amplias diferencias entre los porcentajes de hinchamiento a 24 y 96 horas, de manera que el proceso de hinchamiento se da a mayor velocidad en las primeras 24 horas de contacto.

Los porcentajes de hinchamiento calculados para hidrogeles como el E-9 y E-19, indican que en agua desionizada se observaron altas capacidades de dilatación de las redes poliméricas, lo que sugiere que a pesar de que la presencia de iones en agua afecta la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles, la presencia de arsénico en las evaluaciones para saber la capacidad de adsorción de este compuesto, no afectará ampliamente el flujo de las especies de arsénico presentes en el agua hacia el interior del hidrogel. De manera que exista mayor contacto entre los sitios activos internos del hidrogel con las especies de arsénico, lo que propiciaría una mayor capacidad de adsorción de este compuesto.

### 6.3. Punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero fue evaluado para las muestras de hidrogel E-9, E-9/Fe, E-14, E-14/Fe, E-18/Fe, debido a que los dos primeros hidrogeles se consideraron como los de mejor capacidad de remoción de arsénico y el E-18/Fe, fue elegido para fines comparativos por ser un punto central del diseño experimental. El PCC resulta relevante ya que; permite saber a qué pH las cargas positivas y negativas están balanceadas en la superficie de los hidrogeles, lo que indica que en los valores de pH que se encuentren por debajo del PCC predominarán las cargas positivas atrayendo aniones y por encima de los valores de pH del PCC dominarán preferencialmente las cargas negativas que atraen cationes, además esto nos permite saber con certeza el pH de trabajo que conviene usar en las pruebas de adsorción.

En la Tabla 6.3, pueden observarse los valores de PCC para los cinco hidrogeles seleccionados, donde los hidrogeles E-9/Fe, E-14/Fe tienen un PCC más alto (6.63 y 5.8 respectivamente) que los que no contienen Fe E-9 y E-14 (6.63 y 5.71, respectivamente), esto puede ser atribuido a que el Fe también posee grupos OH- que le conferirían un carácter alcalino al hidrogel en medio acuoso.

Con los hidrogeles E-9 y E-9/Fe se trabajó con un pH de 8 durante las pruebas de adsorción de arsénico, lo cual implica que se tenían superficies predominantemente con cargas negativas, esto sucedió también para los hidrogeles E-14 y E-14/Fe que se evaluaron a un pH de 6 y para el E-18/Fe que se evaluó a pH de 7. De manera que la adsorción de arsénico en los hidrogeles pudo haberse dado mediante una mayor interacción entre el Fe y las especies de arsénico con cargas negativas y minoritariamente entre los grupos  $\text{COO}^-$  del hidrogel y los iones de arsénico que exhibían cargas positivas.

Finalmente también puede observarse que existe una relación entre el porcentaje de neutralización y el PCC; es decir a mayor porcentaje de neutralización el PCC es más alto, esto puede ser efecto de la presencia de una mayor cantidad de  $\text{OH}^-$  los cuales interactúan con los iones  $\text{H}^+$  para formar agua y generar además un

medio más alcalino, otorgando al igual que con el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  un carácter alcalino al hidrogel.

**Tabla 6.3.** Punto de carga cero evaluado para los hidrogeles de PAA.

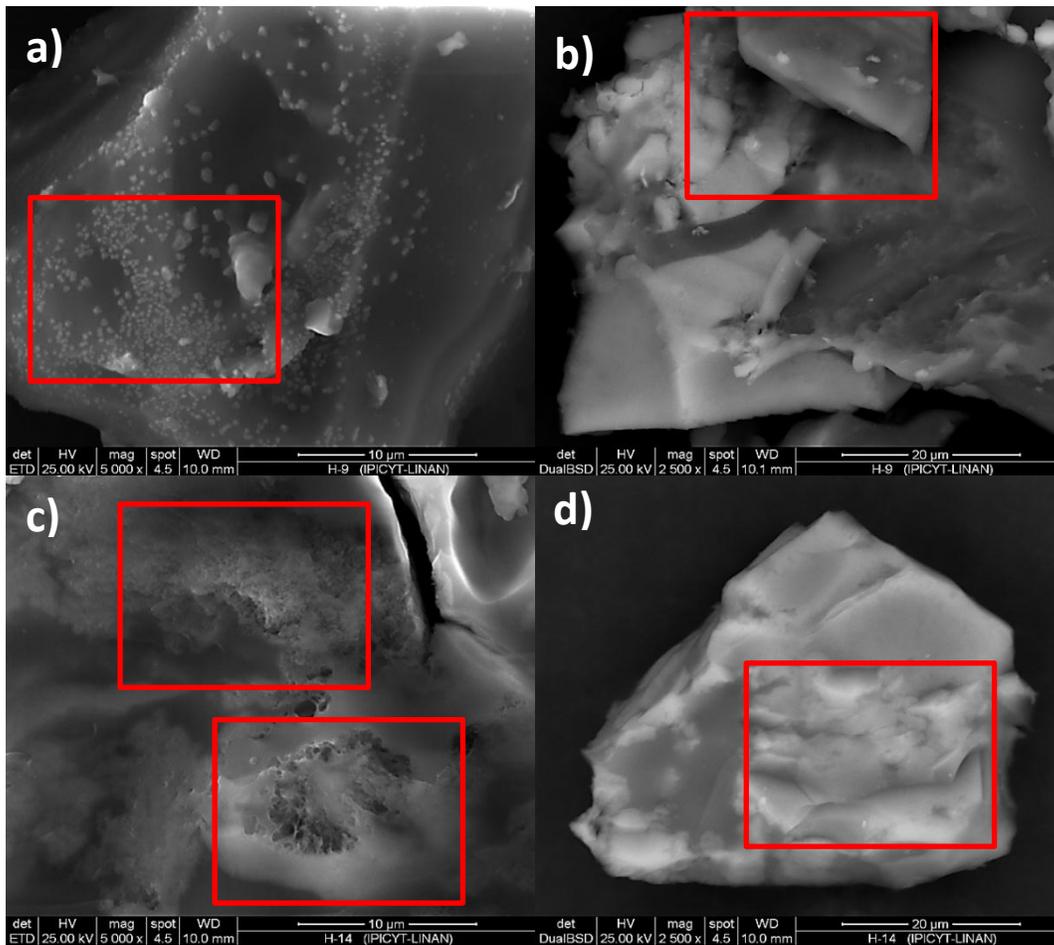
<b>Muestra</b>	<b>PCC</b>	<b>pH de trabajo en las pruebas de adsorción de arsénico</b>	<b>Porcentaje de Neutralización</b>
<b>E-9</b>	6.63	8	50%
<b>E-9/Fe</b>	6.79	8	50%
<b>E-14</b>	5.71	6	30%
<b>E-14/Fe</b>	5.8	6	30%
<b>E-18/Fe</b>	6.32	7	40%

#### 6.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para conocer la morfología de los hidrogeles se analizaron los hidrogeles E-9/Fe/As y E-14/Fe/As (hidrogeles utilizados en las pruebas de adsorción de arsénico), ya que de acuerdo con las pruebas de adsorción atómica estos dos hidrogeles mostraron los mejores comportamientos con la concentración de arsénico más alta (1300  $\mu\text{g/L}$ ) y más baja (700  $\mu\text{g/L}$ ) respectivamente. Además de haber sido evaluados; el E-9/Fe/As a pH de 8 y el E-14/Fe/As a un pH de 6.

En la Figura 6.9 a) puede observarse mediante electrones secundarios la morfología y distribución de pequeñas partículas en el hidrogel E-9/Fe/As seco, donde se aprecian distribuidas sobre la superficie de éste. En la Figura 6.9 c) del E-14/Fe/As se observa una morfología más propia de los hidrogeles de PAA con porosidades irregulares como una esponja.

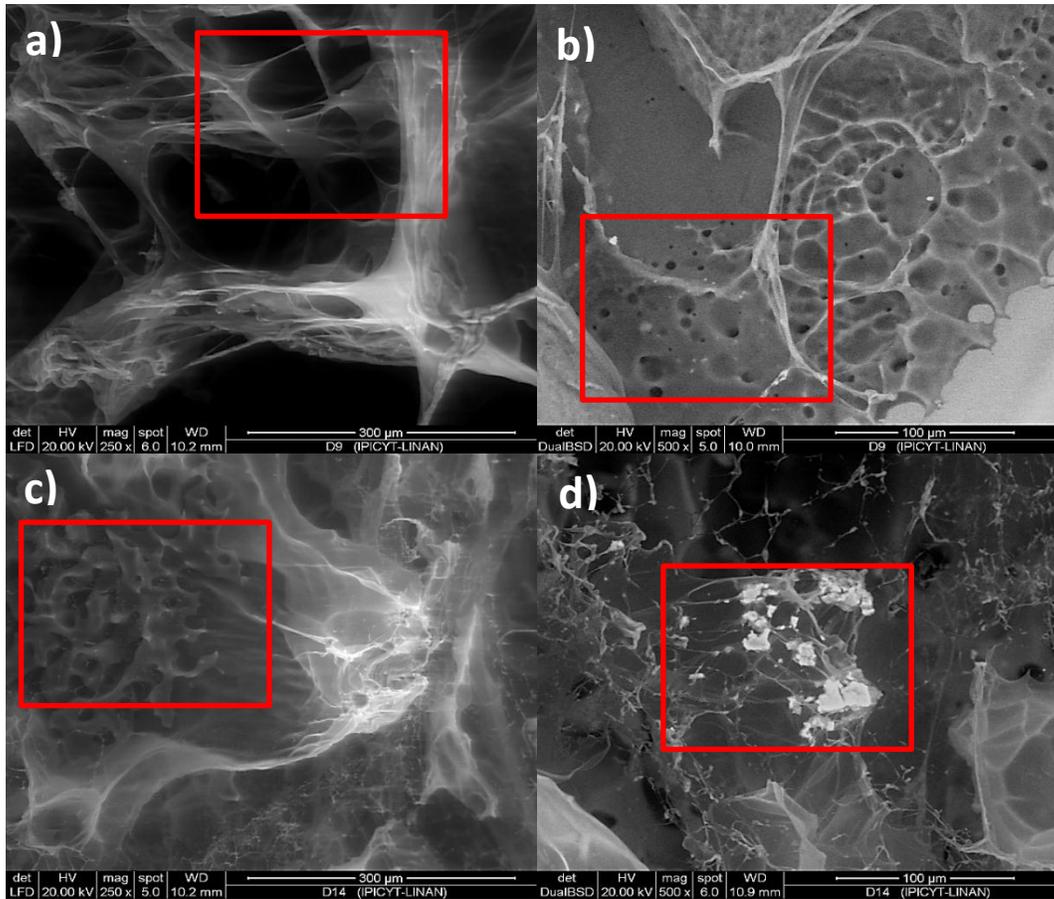
En las Figuras 6.9 b) y 6.9 d) mediante electrones retrodispersados pueden apreciarse puntos brillantes y una capa poco brillante sobre la superficie del hidrogel. Mediante EDS se confirmó que estas partículas y la capa que se observa sobre la superficie del hidrogel están formadas por un compuesto de hierro donde también se encuentra asociado el arsénico.



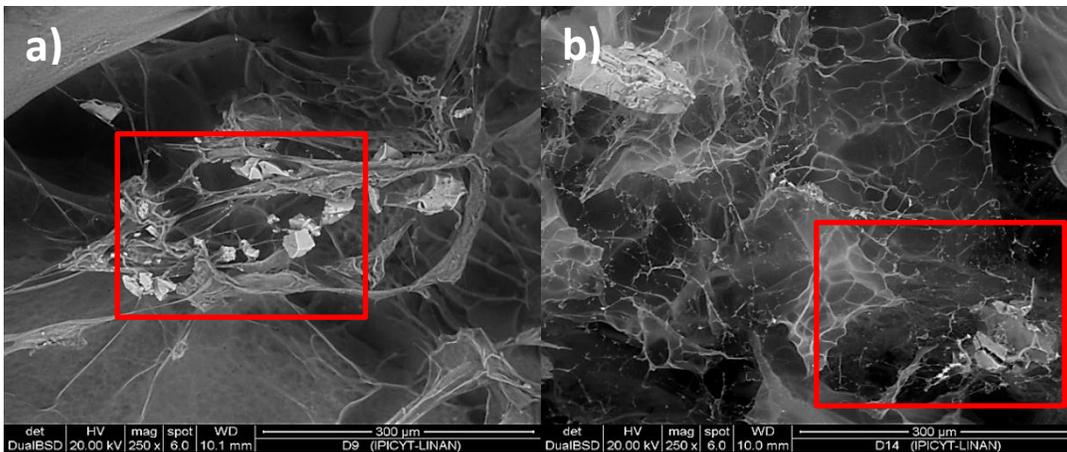
**Figura 6.9.** Micrografías de los hidrogeles secos; a) E-9/Fe/As c) E-14/Fe/As tomadas con el detector de electrones secundarios y b) E-9/Fe/As, d) E-14/Fe/As tomadas con el detector de electrones retrodispersados.

En la Figura 6.10 se observan imágenes de los hidrogeles E-9/Fe/As y E-14/Fe/As hinchados después de 36 horas, en estas micrografías pueden percibirse mejor las porosidades del E-9/Fe/As y E-14/Fe/As (6.10 a) y (6.10 c) donde se aprecian diferencias en la estructura del hidrogel y la distribución superficial de éste.

En las Figuras 6.10 b), 6.10 d), así como en las Figuras 6.11 a) y 6.11 b), que corresponden a las mismas muestras, se observan partículas brillantes que de acuerdo con el EDS son de hierro. Sin embargo, en la mayoría de los casos se presentan aglomeradas y con poca dispersión.



**Figura 6.10.** Micrografías de los hidrogeles hinchados a 36 horas; **a)** E-9/Fe/As, **c)** E-14/Fe/As tomadas con el detector de electrones secundarios y **b)** E-9/Fe/As, **d)** E-14/Fe/As tomadas con el detector de electrones retrodispersados.



**Figura 6.11.** Micrografías de los hidrogeles hinchados a 36 horas; **a)** E-9/Fe/As y **b)** E-14/Fe/As con el detector de electrones retrodispersados.

El análisis morfológico mediante microscopia electrónica permitió observar la distribución de las partículas de hierro y su dispersión sobre el hidrogel, lo que sugiere mejorar el método de deposición del compuesto de hierro. También mediante EDS se corroboró la presencia de arsénico mayoritariamente en zonas donde predominan las partículas de hierro, más que en zonas donde solo está presente el hidrogel. Igualmente fue posible observar zonas donde el compuesto de hierro parece estar asociado a la matriz polimérica, ya que; se observaron áreas con un recubrimiento superficial que también mediante el análisis de EDS resultó ser hierro. Finalmente este análisis sugiere una amplia tendencia del hierro a aglomerarse y una mayor afinidad del arsénico al hierro que al hidrogel por sí solo.

#### **6.5. Contenido de hierro determinado por espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)**

La evaluación del contenido de hierro se realizó para los hidrogeles E-9/Fe, E-14/Fe, E-16/Fe, E-18/Fe y E-19/Fe, ya que tanto el hidrogel E-9/Fe como el hidrogel E-14/Fe presentaron las mayores capacidades de adsorción de arsénico de acuerdo con los análisis de adsorción atómica. Dado que estos hidrogeles se funcionalizaron con 8% de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , también se eligieron el hidrogel E-16/Fe y el E-18/Fe que se funcionalizaron con 2% y 5% de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , respectivamente, para fines comparativos sobre el efecto del porcentaje de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en la capacidad de adsorción de arsénico de los hidrogeles. Además el hidrogel E-18/Fe se incluyó por ser uno de los puntos centrales del diseño experimental y el hidrogel E-19/Fe con 2% de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  fue elegido por su similitud con el hidrogel E-9/Fe, ya que en ambas síntesis se utilizaron parámetros similares.

En la Tabla 6.4 (columna 4) puede observarse el contenido de Fe teórico y el Fe incorporado realmente en los hidrogeles determinado por ICP. Además se muestran los porcentajes reales de Fe insertado mediante la funcionalización respecto al que se esperaba incluir (teórico). Los hidrogeles E-9/Fe y E-19/Fe son comparables en términos de los parámetros usados durante su síntesis (iniciador, entrecruzante y neutralización). Sin embargo, en el hidrogel E-9/Fe donde se esperaba insertar 50.27 mg de Fe por gramo de hidrogel, sólo se detectaron 14.98

mg mediante ICP y en el hidrogel E-19/Fe 8.36 mg de 12.57 mg de Fe teórico, de modo que el hidrogel E-19/Fe obtuvo un mayor contenido de Fe.

Es importante señalar que de acuerdo con los análisis de microscopía electrónica el hidróxido férrico no se encuentra distribuido de manera homogénea sobre la superficie del hidrogel y por tanto la muestra tomada de cada hidrogel para ICP probablemente no sea representativa del total funcionalizado. Sin embargo, nos permite conocer una aproximación de la cantidad de hierro presente en el hidrogel. De la misma manera el E-16/Fe alcanzó un mayor porcentaje de Fe teórico en el Hidrogel. Finalmente para el caso del E-18/Fe los miligramos de Fe detectados representan el 46.15% de los mg de Fe teóricos.

En la Tabla 6.4 también puede observarse la relación de mg de As por mg de Fe en los hidrogeles evaluados (hidrogeles después de la prueba de adsorción de arsénico), donde; el E-9/Fe y el E-14/Fe, tienen relaciones mg As/mg Fe similares (0.31 y 0.3 mg As/mg de Fe, respectivamente) independientemente de la concentración inicial de As y el pH (1300 µg/L a pH=8 y 700 µg/L a pH=6, respectivamente) usados en las evaluaciones para adsorción de arsénico. En el caso del hidrogel E-16/Fe se obtuvo una relación mg-As/mg-Fe más elevada (0.62 y 0.3 mg As/mg Fe) que el E-14/Fe, al usar 1300 µg/L de As y también a pH=6.

**Tabla 6.4.** Contenido de hierro en los hidrogeles funcionalizados.

<b>Muestra</b>	<b>Porcentaje Fe(OH)<sub>3</sub> en solución</b>	<b>Fe(OH)<sub>3</sub> (mg)</b>	<b>Contenido teórico Fe (mg)</b>	<b>Contenido real de Fe -ICP (mg/g hidrogel)</b>	<b>Porcentaje real de Fe respecto al Fe teórico en el hidrogel</b>	<b>mg-As/mg-Fe</b>
<b>E-9/Fe</b>	8%	80	50.27	14.98	29.8%	0.31
<b>E-14/Fe</b>	8%	80	50.27	9.15	18.2%	0.3
<b>E-16/Fe</b>	2%	20	12.57	6.28	49.96%	0.62
<b>E-18/Fe</b>	5%	50	31.42	14.5	46.15%	0.14
<b>E-19/Fe</b>	2%	20	12.57	8.36	66.51%	0.07

Estos datos podrían indicar que la adsorción de arsénico está directamente relacionada con la cantidad de hidróxido de hierro presente en los hidrogeles, pero que también es necesario lograr buena dispersión y homogeneidad de las

partículas de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sobre la superficie del hidrogel. Lo que explicaría que el hidrogel E-16/Fe con 6.28 mg/g de Fe obtuviera una relación 0.62 mg As/mg Fe mayor que el hidrogel E-19/Fe que con un contenido de 8.36 mg/g de Fe solo alcanzó una relación de 0.07 mg As/mg Fe. Ya que además, mediante análisis elemental por microscopía electrónica, se corroboró que el arsénico estaba asociado en mayor proporción a áreas donde se detectaron las partículas de Fe, que a zonas constituidas sólo de polímero (hidrogeles).

También se analizó el contenido de Fe en muestras líquidas del E-9/Fe y E-14/Fe provenientes de las evaluaciones de capacidad de adsorción de arsénico y evaluadas mediante adsorción atómica y se encontró que; para el caso de la E-9/Fe se detectaron 15  $\mu\text{g/L}$  de Fe y para el E-14/Fe, 5  $\mu\text{g/L}$  de Fe, concentraciones que pueden ser atribuidas a que para su evaluación por AA fueron tratadas con  $\text{HNO}_3$ , el cual contenía trazas de Fe. Esto indicaría que los hidrogeles no liberan el Fe durante las evaluaciones de adsorción de arsénico, revelando que posiblemente si existe una interacción entre el Fe y la superficie del hidrogel la cual sería necesario determinar posteriormente mediante otras técnicas de caracterización.

#### **6.6. Capacidad de adsorción de los hidrogeles con hidróxido férrico determinada por Adsorción atómica (AA)**

La capacidad de adsorción de arsénico está fuertemente ligada al pH, ya que éste influye en la cantidad y tipo de especies de As presentes en el medio acuoso, para determinar la importancia de este parámetro en las evaluaciones de remoción de As con los compositos de PAA- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  los hidrogeles fueron evaluados a tres valores de pH: 6, 7 y 8.

Además de este parámetro otra variable importante es la concentración inicial de arsénico, por ello los compositos de PAA- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  fueron evaluados con concentraciones iniciales de 1300, 1000 y 700  $\mu\text{g/L}$  ya que; de acuerdo a diversos reportes [70], [17], [6], son los intervalos a los que las especies de arsénico se pueden encontrar en cuerpos de agua contaminada en diversas regiones de México. Además, en la actualidad se necesitan sistemas que sean eficientes a

distintos intervalos de concentraciones iniciales, ya que; la mayoría de los sistemas actuales pierden efectividad a bajas concentraciones.

La cantidad de arsénico adsorbido por cada uno de los 19 hidrogeles sintetizados se determinó mediante adsorción atómica. Esta técnica permitió determinar la concentración de As presente en cada una de las muestras tomadas durante el las pruebas de adsorción de arsénico. A partir de estos datos se calcularon los porcentajes de adsorción de arsénico respecto a la concentración inicial para cada uno de los experimentos realizados (ver Tabla 6.5).

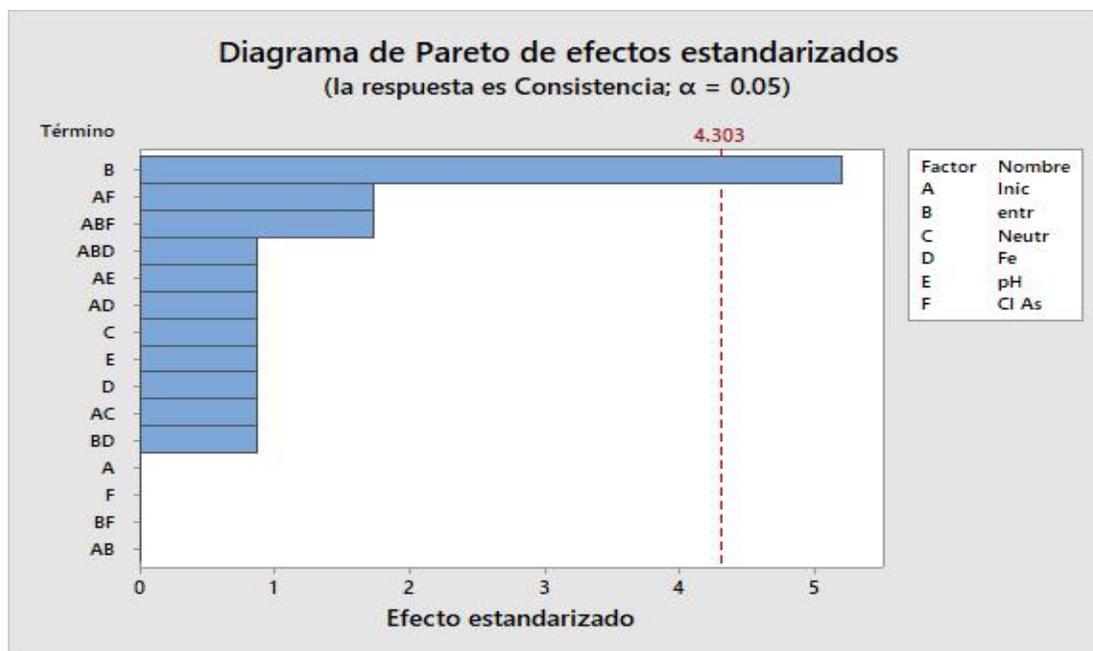
**Tabla 6.5.** Capacidad de adsorción de los hidrogeles de PAA-Fe(OH)<sub>3</sub>.

Experimentos	Porcentaje de Adsorción	Capacidad de adsorción $\mu\text{g}$ de As/g de hidrogel	Estabilidad mecánica	pH	Concentración inicial de As ( $\mu\text{g/L}$ )
E-1/Fe	18.78%	953.67	1	8	1300
E-2/Fe	23.48%	1211.27	6	6	1300
E-3/Fe	26.32%	1044.44	3	7	1000
E-4/Fe	9.53%	483.95	1	6	1300
E-5/Fe	0%	0	4	6	1300
E-6/Fe	5.15%	140.82	3	6	700
E-7/Fe	4.12%	112.66	3	8	700
E-8/Fe	51.6	2620.31	1	8	1300
E-9/Fe	90.64	4675.87	6	8	1300
E-10/Fe	50.9	2019.84	3	7	1000
E-11/Fe	75.2	2056.25	1	8	700
E-12/Fe	77.32	3988.73	6	8	1300
E-13/Fe	10.38	288.33	6	8	700
E-14/Fe	100	2777.78	6	6	700
E-15/Fe	80.47	2235.28	6	6	700
E-16/Fe	75.72	3906.19	6	6	1300
E-17/Fe	96.7	2644.14	1	6	700
E-18/Fe	53.58	2092.97	6	7	1000
E-19/Fe	22.1	604.3	6	8	700
E-9B	70.37	3601.61	6	8	1300
E-14B	21.34	588.11	6	6	700

En la cuarta columna de la Tabla 6.5 se presentan los datos de un parámetro empírico (consistencia) referente a la estabilidad mecánica de los hidrogeles, evaluada posteriormente a pruebas de hinchamiento con agua, esto debido a que

fue necesario revisar el estado mecánico del hidrogel hinchado. Se usó una escala del 1-6, donde el 1 indicó un efecto negativo en la estabilidad mecánica (mala consistencia) y el 6 buena estabilidad mecánica posterior al hinchamiento (buena consistencia). Este parámetro permitió que hidrogeles como el E-17/Fe, E-11/Fe y E-8/Fe que a pesar de mostrar buenos porcentajes de adsorción fueran descartados por su baja estabilidad mecánica (consistencia).

En la Figura 6.12 se observa el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la consistencia, donde se aprecia que; en general el factor más relevante para obtener una consistencia o estabilidad mecánica aceptable, es el porcentaje de entrecruzamiento y que los otros factores involucrados no alcanzan a ser relevantes. Entre los hidrogeles que presentaron mejor estabilidad mecánica después del hinchamiento destacan el hidrogel E-14/Fe que alcanzó a adsorber el 100% de arsénico con una concentración inicial de 700 µg/L a un pH de 6 y el E-9/Fe con 90.64% de adsorción a una concentración inicial de 1300 µg/L y un pH de 8, por ello estos hidrogeles se consideraron como los dos mejores de los 19 evaluados para la adsorción de arsénico.



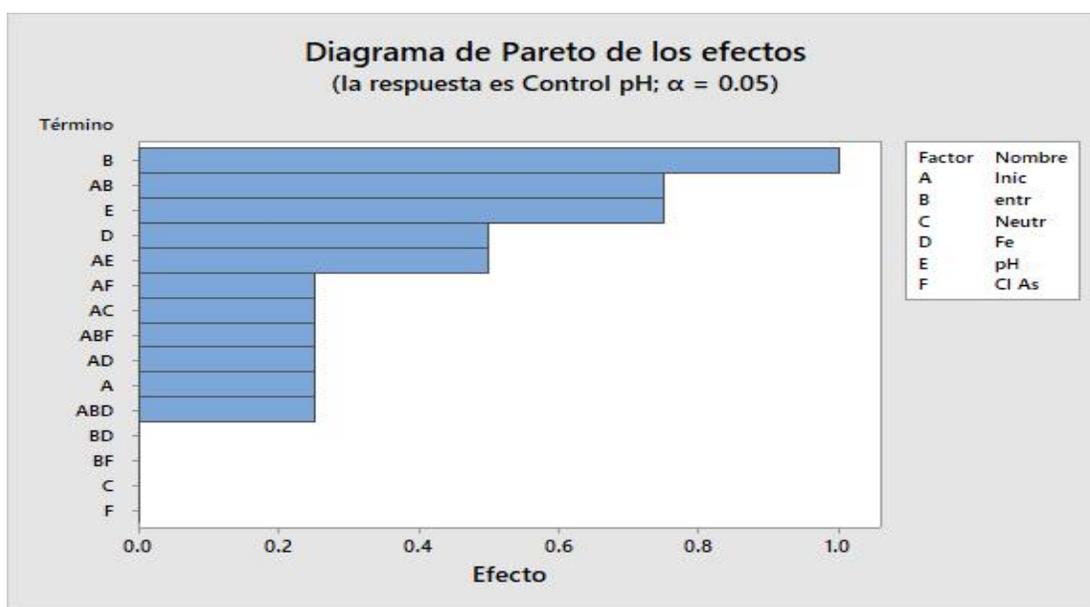
**Figura 6.12.** Diagrama de efectos estandarizados como respuesta a la consistencia.

La relación de la capacidad de adsorción en microgramos de As por gramos de hidrogel fue calculada para cada uno de los experimentos tomando en cuenta el porcentaje de arsénico adsorbido en función de la concentración inicial de arsénico y la cantidad de hidrogel utilizada. En la tercera columna de la Tabla 6.5, pueden observarse estos valores para cada experimento confirmando que el desempeño de E-9/Fe con 4675.87  $\mu\text{g-As/g}$  de hidrogel proporcionó uno de los mejores resultados y aunque la capacidad de adsorción de arsénico del hidrogel E-14/Fe (con 2777.78  $\mu\text{g-As/g}$  de hidrogel) fue excedida por la que presentaron hidrogeles como los hidrogeles E-12/Fe y E-16/Fe (con 3988.73 y 3906.19  $\mu\text{g-As/g}$  de hidrogel, respectivamente) sí es la mejor posicionada usando 700  $\mu\text{g/L}$  de concentración inicial de arsénico y pH de 6.

Tanto el E-9/Fe como el E-14/Fe fueron sintetizados con 1% de iniciador y 0.13% de entrecruzante. Su buen desempeño puede estar relacionado con estos parámetros ya que son los porcentajes más altos tanto de iniciador como entrecruzante usados en el diseño experimental. El E-9/Fe fue neutralizado al 50% y el E-14/Fe al 30%, los pH de trabajo también fueron distintos; el E-9/Fe se mantuvo a un pH de 8 y el E-14/Fe a un pH de 6. Lo que sugiere que los hidrogeles sintetizados pueden proporcionar buenos resultados a pH alcalinos y ácidos. De acuerdo con los valores del PCC calculado para ambos hidrogeles (E-9/Fe=6.79 y E-14/Fe=5.8) ambos hidrogeles se evaluaron por encima de estos pH, lo cual indica que sus superficies eran afines a cationes (especies con carga negativa), de manera más drástica en el E-9/Fe que se evaluó a pH de 8 con un PCC de 6.79. Estos datos sugieren que las especies de arsénico interactuaron principalmente a través del compuesto de hierro o que los mecanismos de interacción (acomplejamiento o interacciones secundarias) entre la superficie del hidrogel y las especies de arsénico son más influyentes que la carga superficial de éste.

Analizando las cantidades de solución de NaOH 0.5 M y HCl 0.25 M, usadas para mantener constantes el pH de trabajo de cada experimento (E-1/Fe al E-19/Fe) se pudo determinar qué tan constante fue el pH de trabajo y que tan difícil fue controlarlo. De manera que esta información pudiera relacionarse con los factores

que integraron el diseño experimental; en la Figura 6.13, puede observarse el diagrama de Pareto de efectos individuales y combinados de las variables involucradas en el proceso de adsorción de arsénico incluidas en el diseño experimental y evaluadas para el control de pH, donde se aprecia que ninguna variable afecta de manera contundente el control de pH, sin embargo, los que tienen mayor influencia son el porcentaje de entrecruzante, la combinación iniciador-entrecruzante y el pH inicial. Estos datos también contribuyeron a la elección de los hidrogeles E-9/Fe y E-14/Fe, ya que durante su síntesis se usó el valor más alto de entrecruzante del diseño experimental y el control de pH al que se mantuvieron tanto el E-9/Fe como el E-14/Fe fueron poco variables por lo que la adición de las soluciones de NaOH y HCl no fue significativa.



**Figura 6.13.** Diagrama de Pareto de efectos para el control de pH.

En la Figura 6.14, puede observarse la gráfica de efectos principales de cada variable en la adsorción de arsénico de los hidrogeles evaluados, donde se percibe la relevancia de los factores presentes en el diseño experimental, se muestra que el factor de mayor relevancia es el porcentaje de entrecruzamiento de manera que conforme aumenta también se eleva la capacidad de adsorción (la línea para esta variable es la que se observa más vertical lo que indica mayor influencia).

Otros factores de menor relevancia media son el porcentaje de iniciador y el porcentaje de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  presente en los hidrogeles, los cuales muestran que

usando menores cantidades, el efecto es positivo para alcanzar una mayor capacidad de adsorción de arsénico, sin embargo; dado que estos efectos son individuales es necesario evaluar un panorama más completo donde se observen los efectos combinados.

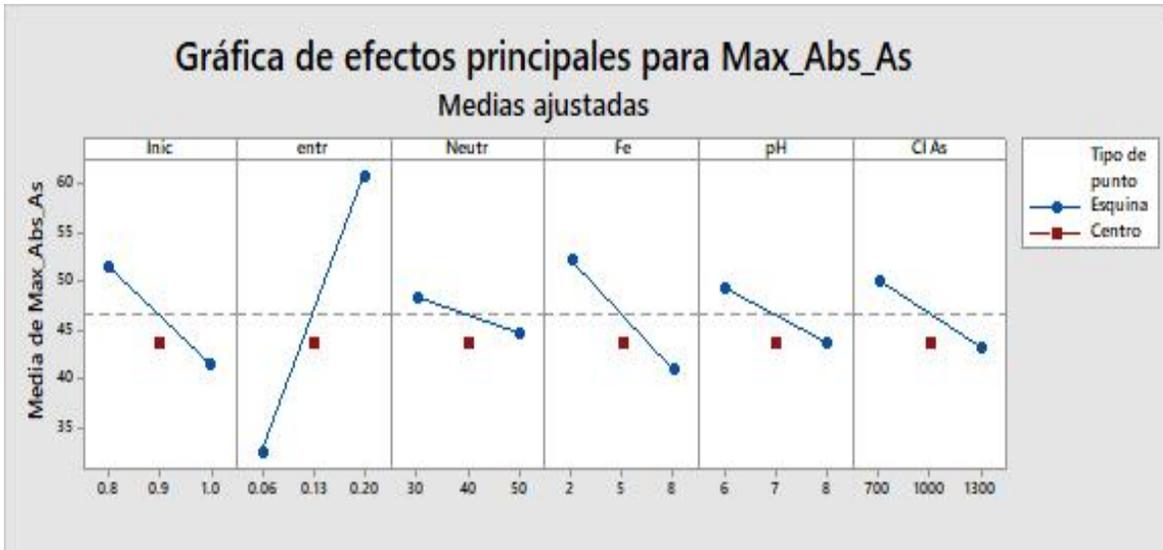


Figura 6.14. Gráfica de efectos principales para la máxima adsorción de arsénico.

En la Figura 6.15, se observa el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la máxima adsorción de arsénico, la combinación de iniciador-Fe e iniciador-entrecruzante son los efectos más relevantes en la adsorción de arsénico.

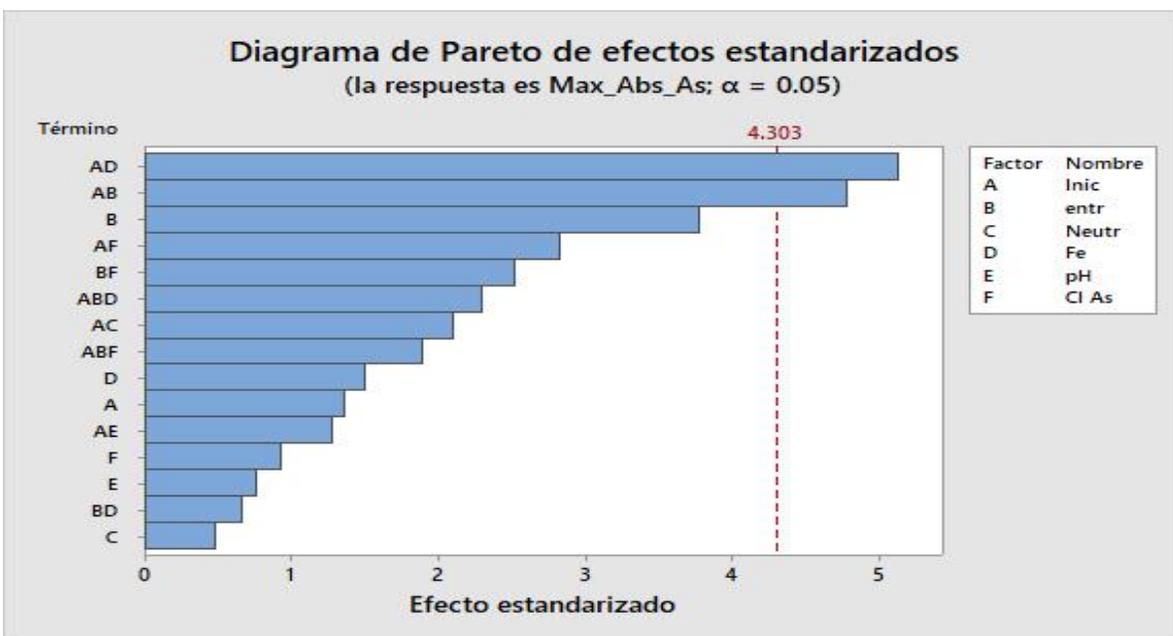
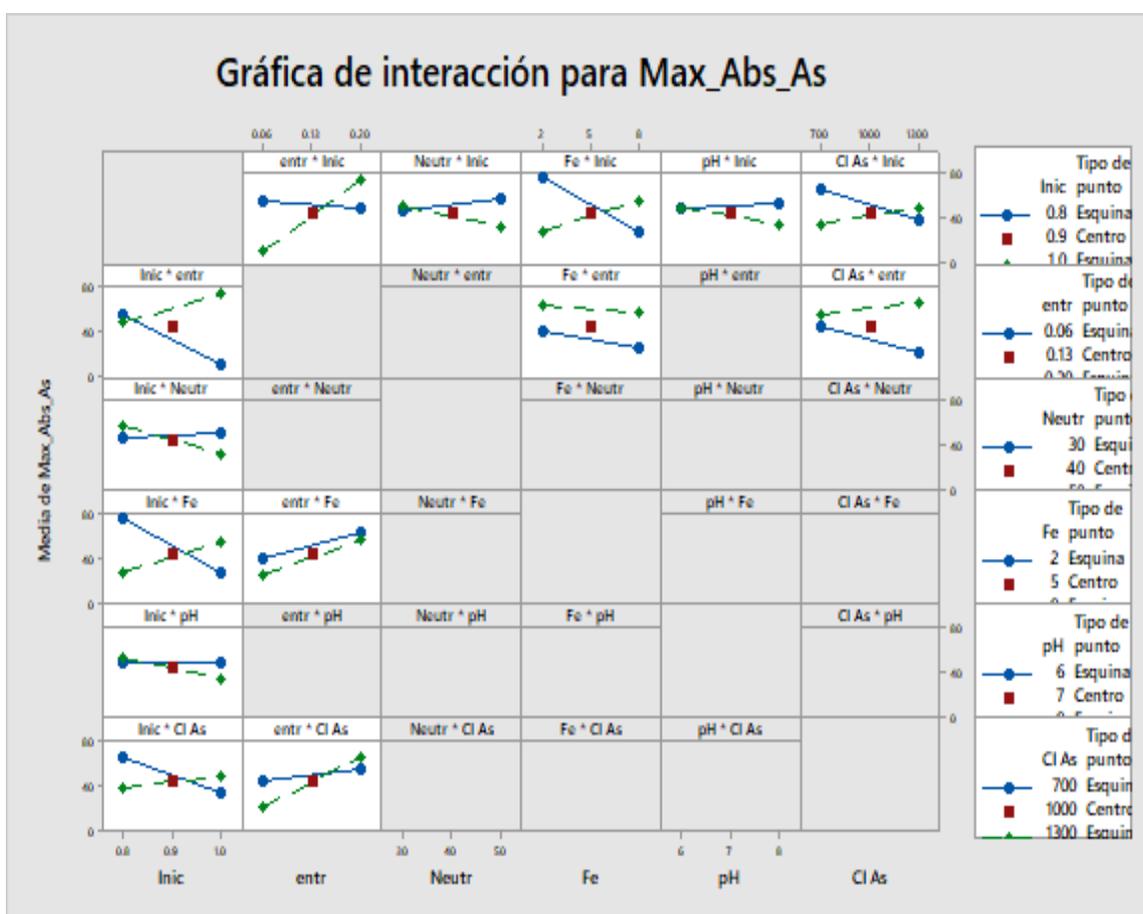


Figura 6.15. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la máxima adsorción de arsénico.

El efecto combinado de variables es indicio de que efectivamente la capacidad de adsorción es influenciada por un proceso de transporte, ya que se requiere un adecuado balance de tamaño molecular (asociado a la cantidad de iniciador) y el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que permiten el acceso hacia los sitios de mayor adsorción de arsénico, que son donde se encuentra el hierro.

En la Figura 6.16, puede observarse el diagrama de interacción de efectos combinados para la máxima adsorción de arsénico, donde se aprecia que los efectos combinados con el iniciador tienen mayor relevancia y que efectos combinados de neutralización-iniciador y pH-iniciador son los menos relevantes.



**Figura 6.16.** Gráfica de interacción para la máxima adsorción de arsénico.

En general los efectos combinados se describen a continuación:

**A. Iniciador-entrecruzante.** A menor cantidad de iniciador la influencia en la capacidad máxima de adsorción de arsénico es equivalente a bajos o altos

porcentajes de entrecruzante, sin embargo; con cantidades elevadas de iniciador el mejor efecto se logra con altos porcentajes de entrecruzante

- B. Iniciador-neutralizante.** A menor cantidad de iniciador la influencia en la capacidad máxima de adsorción de arsénico es mejor si se usan altos porcentajes de neutralización y que a mayores cantidades de iniciador el efecto es mejor con menores cantidades de neutralización.
- C. Iniciador-Fe.** A bajas cantidades de iniciador, es necesario el uso de bajas cantidades de Fe y a altas cantidades de iniciador altos porcentajes de Fe.
- D. Iniciador-pH.** A bajas cantidades de iniciador el efecto del pH es similar tanto en un medio alcalino o ácido y que al usar altas cantidades de iniciador, el uso de pH bajos es más favorable.
- E. Iniciador-Cl As.** A bajas cantidades de iniciador se requieren concentraciones iniciales bajas y de manera contraria, a altas cantidades de iniciador altas concentraciones iniciales de arsénico.
- F. Entrecruzante-iniciador.** A bajos porcentajes de entrecruzante es necesario usar bajas cantidades de iniciador y de manera contraria altos porcentajes de entrecruzante altas cantidades de iniciador.
- G. Entrecruzante-Fe.** A menores porcentajes de entrecruzante el efecto es ligeramente mejor con menores porcentajes de Fe, pero a altos porcentajes de entrecruzante, el efecto se estabiliza de manera que; se pueden usar altos o bajos porcentajes de Fe.
- H. Entrecruzante-Cl As.** A menor porcentaje de entrecruzante es más conveniente el uso de concentraciones iniciales bajas y a mayor porcentaje de entrecruzante el uso de altas concentraciones iniciales.
- I. Neutralizante-iniciador.** A menores porcentajes de neutralización el efecto es igual con bajas o altas cantidades de iniciador, pero a altos porcentajes de neutralización el efecto es mejor con bajas cantidades de iniciador.
- J. Fe-iniciador.** A menores porcentajes de Fe es conveniente el uso de menores cantidades de iniciador y de manera contraria al usar mayores porcentajes de Fe es mejor el uso de mayores cantidades de iniciador.
- K. Fe-entrecruzante.** A tanto a menores como mayores porcentajes de Fe los mejores resultados se logran con altos porcentajes de entrecruzamiento.

- L. pH-iniciador.** A pH ácidos el resultado es igual a bajas o altas cantidades de iniciador y si se trabaja en pH básicos las cantidades bajas de iniciador ofrecen el mejor resultado.
- M. CI As-iniciador:** A menor concentración inicial de arsénico es necesario el uso de bajas cantidades de iniciador y a altas concentraciones de arsénico se requieren altas cantidades de iniciador.
- N. CI As-entrecruzante.** A bajas concentraciones iniciales de arsénico el comportamiento es igual con bajos o altos porcentajes de entrecruzamiento y a altas concentraciones iniciales de arsénico funcionan mejor altos porcentajes de entrecruzante.

Fue necesario también evaluar los hidrogeles E-9B y E-14B, sin la presencia de hierro de manera que se pudiera determinar la relevancia del compuesto de hierro en las pruebas de adsorción de arsénico. Así para el hidrogel E-9B se observó un porcentaje de adsorción de 70.37% en comparación con el hidrogel E-9/Fe que logró un 90.64% de adsorción de la concentración inicial (ambos evaluados a una concentración inicial de 1300 µg/L). El hidrogel E-14B alcanzó un porcentaje de 21.345% en comparación con el E-14/Fe que logró 100% de adsorción de la concentración inicial (ambos evaluados a una concentración inicial de 700 µg/L) (ver Tabla 6.5). Los hidrogeles E-9B y E-14B mostraron desempeños similares a los hidrogeles con hidróxido férrico, sin embargo; a pesar de que en la mayoría de las pruebas de adsorción de arsénico se presentaron intervalos de desorción, los cuales se atribuyen al cambio y control de pH, la desorción no sobrepasó el 10%, pero para el caso del hidrogel E-9B los datos de la última muestra tomada revelan una desorción de hasta 80% del arsénico adsorbido, lo cual sugiere que a pesar del buen desempeño del hidrogel sin el óxido férrico, la adición de este compuesto sí contribuye a retener el arsénico adsorbido en el hidrogel, lo cual también se corroboró con SEM, ya que los EDS revelaron una mayor presencia de arsénico en las zonas del hidrogel donde se encontraba el hierro.

De manera similar a los hidrogeles con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , se calculó el PCC para los hidrogeles E-9/Fe y E-14/Fe, donde se obtuvieron pH de 6.63 y 5.71 respectivamente, estos hidrogeles fueron evaluados por encima de su PCC al

igual que los que contenían  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , también teóricamente el hidrogel E-9/Fe exhibía una carga superficial más negativa que el hidrogel E-14/Fe, sin embargo; el proceso de adsorción aparentemente no se afectó, lo cual indica que al igual que con los hidrogeles con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , los mecanismos de adsorción tienen mayor influencia en estos sistemas.

Finalmente en base a los datos experimentales examinados y al análisis del efecto individual y combinado de los parámetros experimentales en MiniTab, en la Figura 6.17, pueden observarse los valores optimizados de las variables experimentales, lo cual confirma que uno de los dos hidrogeles electos, el E-9/Fe tiene la mayor capacidad de remoción de arsénico, ya que la optimización muestra exactamente las condiciones con las que se sintetizó y evaluó este hidrogel.

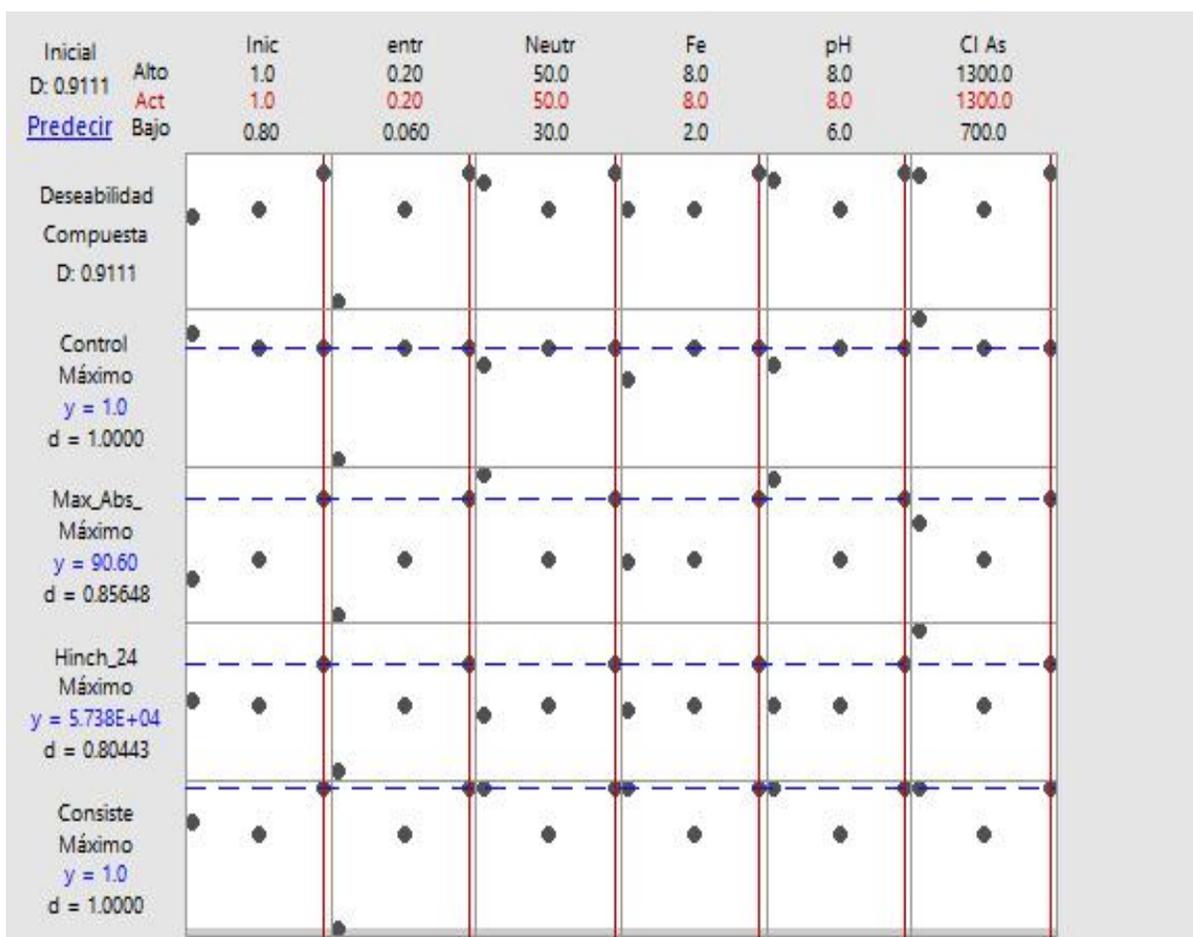


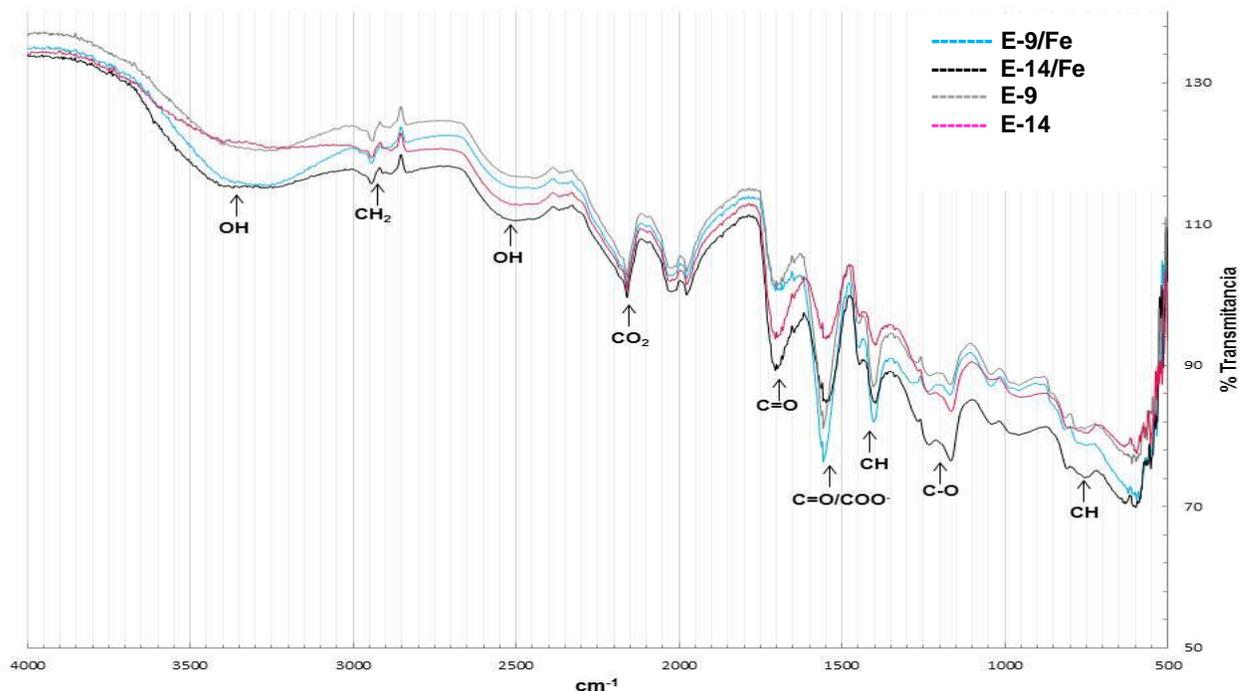
Figura 6.17. Gráfica de optimización de las variables experimentales.

## 6.7. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica fue usada con la finalidad tanto de detectar los grupos funcionales presentes en el compuesto de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sintetizado a partir de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{NaOH}$ , así como para determinar la presencia de grupos funcionales característicos en los hidrogeles de interés y verificar si existe algún cambio en ellos con la adición del compuesto de Fe y las posibles modificaciones posteriores a las evaluaciones de adsorción de arsénico.

En la Figura 6.18 y la Tabla 6.6 pueden observarse los espectros y bandas características del poli (ácido acrílico) en los hidrogeles E-9, E-9/Fe, E-14 y E-14/Fe, donde se perciben similitudes en la posición de las bandas. Sin embargo, la intensidad y la forma se afectaron de manera que existe un desplazamiento en la posición de los espectros que promueve estas diferencias en las bandas como la que se ubica en  $2939\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento del  $\text{CH}_2$  en las cadenas poliméricas, la deformación de los enlaces CH a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento de los enlaces OH a  $2444\text{ cm}^{-1}$  y C=O y C=O/COO<sup>-</sup> a  $1704$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente y la tensión del enlace CO a  $1231\text{ cm}^{-1}$ . Respecto a los espectros de los hidrogeles E-9 y E-14 se aprecia claramente que en la banda C=O/COO<sup>-</sup> existe una diferencia en la intensidad lo que se atribuye a la neutralización, de manera que a mayor neutralización la intensidad aumenta; aunque para este caso el porcentaje de neutralización fue el mismo, si se observan diferencias que podrían indicar que la neutralización real de cada hidrogel es distinta de la teórica.

Otro aspecto revisado fue la inclusión del compuesto de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sintetizado a partir de  $\text{NaOH}$  y  $\text{FeCl}_3$ , en los espectros graficados en la Figura 6.18, no fue posible identificarlos. Sin embargo, se ha reportado que los óxidos de Fe exhiben dos bandas Fe-O entre  $750$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  algunos autores refieren la posición de estas bandas a  $552$  y  $422\text{ cm}^{-1}$ [60], de manera que en este caso solo sería posible observarlas a partir de  $500\text{ cm}^{-1}$ , y dado que no se aprecian es difícil asegurar la existencia de un enlace Fe-O. Sin embargo no se descarta su presencia u otros modos de interacción.



**Figura 6.18.** Espectros de hidrogel E-9/Fe, E-14/Fe, E-9 y E-14.

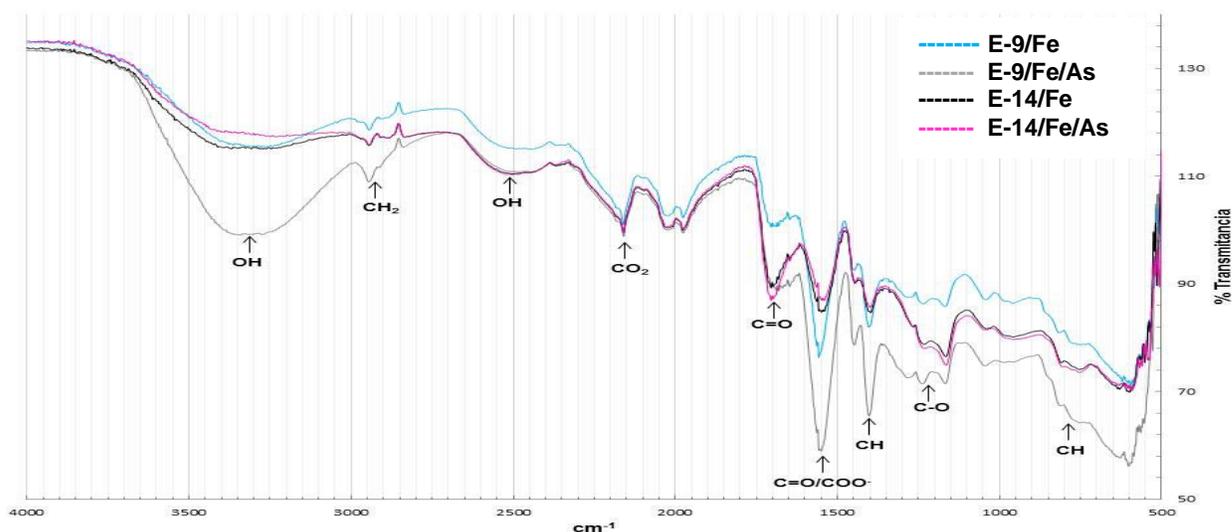
**Tabla 6.6.** Bandas características del PAA presentes en los hidrogel sintetizados.

Grupo Funcional	E-9 (cm <sup>-1</sup> )	E-9/Fe (cm <sup>-1</sup> )	E-14 (cm <sup>-1</sup> )	E-14/Fe (cm <sup>-1</sup> )	E-9/Fe/As (cm <sup>-1</sup> )	E-14/Fe/As (cm <sup>-1</sup> )
OH	3270	3279	3270	3271	3242	3232
CH <sub>2</sub>	2939	2944	2945	2944	2945	2945
OH	2444	2439	2489	2501	2477	2504
CO <sub>2</sub>	2159	2159	2159	2159	2159	2159
C=O	1704	1704	1704	1704	1704	1704
C=O/COO <sup>-</sup>	1562	1563	1563	1563	1549	1549
CH	1403	1403	1397	1397	1403	1397
C-O	1231	1235	1250	1231	1237	1231
C-H	811	817	745	830	800	752

En la Figura 6.19 se muestran los espectros de los hidrogel E-9 y E-14 modificados con Fe(OH)<sub>3</sub> y posteriores a su uso en las pruebas de adsorción de arsénico, en los espectros de los hidrogel E-9/Fe/As y E-14/Fe/As, se

identificaron las mismas bandas que en los espectros de los hidrogeles previos a las pruebas de adsorción (ver Tabla 6.6).

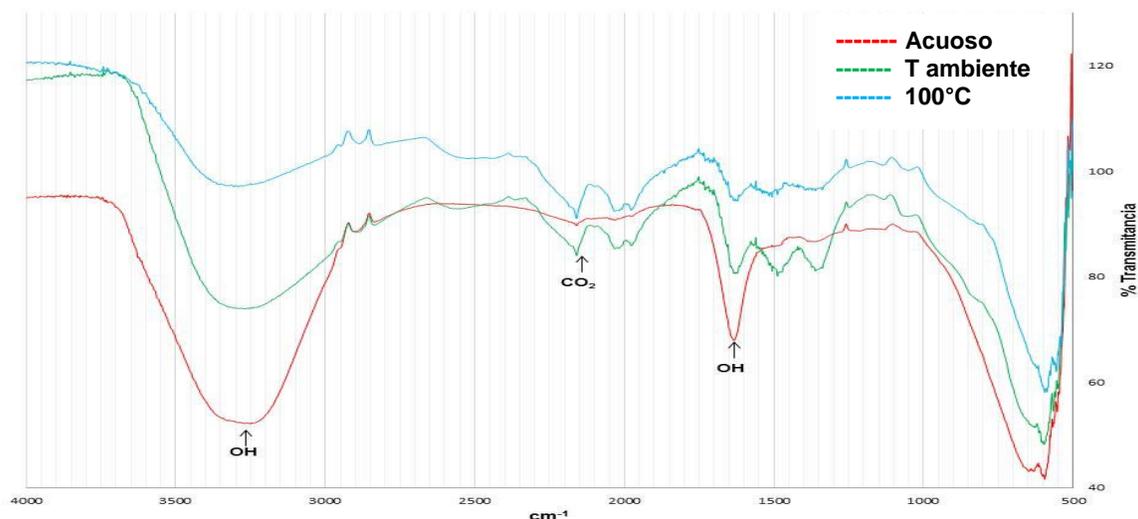
A diferencia de los espectros del hidrogel E-14/Fe y E-14/Fe/As que se aprecian casi iguales, el espectro del E-9/Fe/As se observa desplazado y con ligeros cambios en la forma de las bandas como por ejemplo el alargamiento de la banda del OH a  $3242\text{ cm}^{-1}$ . Se ha reportado que esta banda está relacionada con la presencia de grupos OH provenientes de PAA y que un cambio en su intensidad se atribuye a la inclusión de más grupos OH, lo que puede sugerir la presencia de compuestos de hierro o arsénico que posean estos grupos. Aunque la inclusión de hidróxidos de hierro (enlaces Fe-O) y especies de arsénico (enlaces As-O y As-O-Fe) fue revisada en estos espectros, tampoco fue posible encontrar las bandas características que han sido observadas entre  $900$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , lo que pudiera deberse a la presencia de las bandas de deformación de enlaces de los grupos CH entre  $1400$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , de manera que estos grupos estarían interfiriendo las señales de Fe-O, As-O y As-O-Fe que generalmente aparecen como bandas pequeñas en comparación con las bandas características y por ello no pudiesen ser observadas en los espectros de la Figura 6.19.



**Figura 6.19.** Espectros de hidrogeles E-9/Fe, E-9/Fe/As, E-14/Fe, E-14/Fe/As.

En la Figura 6.20, se observan los espectros para el precipitado de Fe sintetizado  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $100^\circ\text{C}$ , a temperatura ambiente y como compuesto acuoso, esto con el

objetivo de observar posibles diferencias al estar seco y húmedo y correlacionar los resultados con su participación en las pruebas de adsorción de arsénico. Además de identificar las bandas características para este compuesto.



**Figura 6.20.** Espectros del precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sintetizado, a diferentes condiciones.

El estudio de los espectros indica la presencia de un compuesto que tiene una interacción con grupos OH, las bandas que indican la presencia de este grupo se encontraron a  $3291\text{ cm}^{-1}$  ( $100^\circ\text{C}$ ),  $3273\text{ cm}^{-1}$  (temperatura ambiente) y  $3250\text{ cm}^{-1}$  (acuoso), donde la muestra acuosa presenta una banda más intensa, lo cual sugiere que en presencia de mayor humedad existe una importante presencia de esta interacción. Además aparecen bandas a  $1657\text{ cm}^{-1}$  ( $100^\circ\text{C}$ ),  $1667\text{ cm}^{-1}$  (temperatura ambiente) y  $1633\text{ cm}^{-1}$  (acuoso), las cuales corresponden al agua fisisorbida en el compuesto, se aprecia que conforme aumenta la temperatura esta banda se reduce. Se analizó también la presencia de bandas características de los enlaces Fe-O; sin embargo, no fue posible identificar claramente ninguna banda asociada a la vibración del Fe-O.

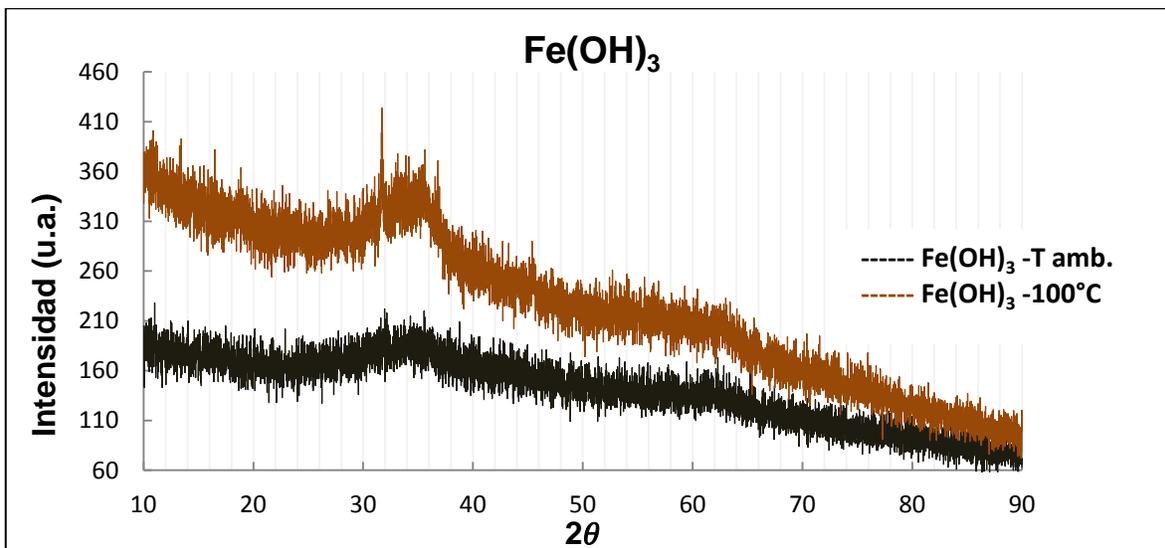
Se ha reportado que para hidróxidos de hierro las bandas características varían dependiendo del compuesto, ya sea para óxidos de hierro hidratados y anhidros se pueden observar por debajo de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , por ejemplo: la goethita exhibe vibraciones de Fe-O en modo de tensión a  $630\text{ cm}^{-1}$ , además de vibraciones en modo flexión a  $793$  y  $895\text{ cm}^{-1}$ , para la hematita las vibraciones del enlace Fe-O se

observan a  $665$  y  $838\text{ cm}^{-1}$ , para la maghemita se exhibe la vibración del enlace Fe-O a  $729\text{ cm}^{-1}$  y para la magnetita a  $590\text{ cm}^{-1}$  [71], [72]. Sin embargo también se han realizado estudios donde factores como el pH de síntesis contribuyen significativamente a que puedan o no observarse las bandas características del enlace Fe-O.

Para el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , se ha reportado que las bandas son observables a partir de un pH de 12 [73], lo cual condiciona su presencia, y dado que la síntesis realizada en esta tesis se realizó sin control de pH, es posible que el pH de síntesis contribuya a que no puedan ser observadas las bandas características de enlaces Fe-O. Además también el intervalo del análisis no favorece la observación debido a que las bandas aparecen cerca del límite inferior.

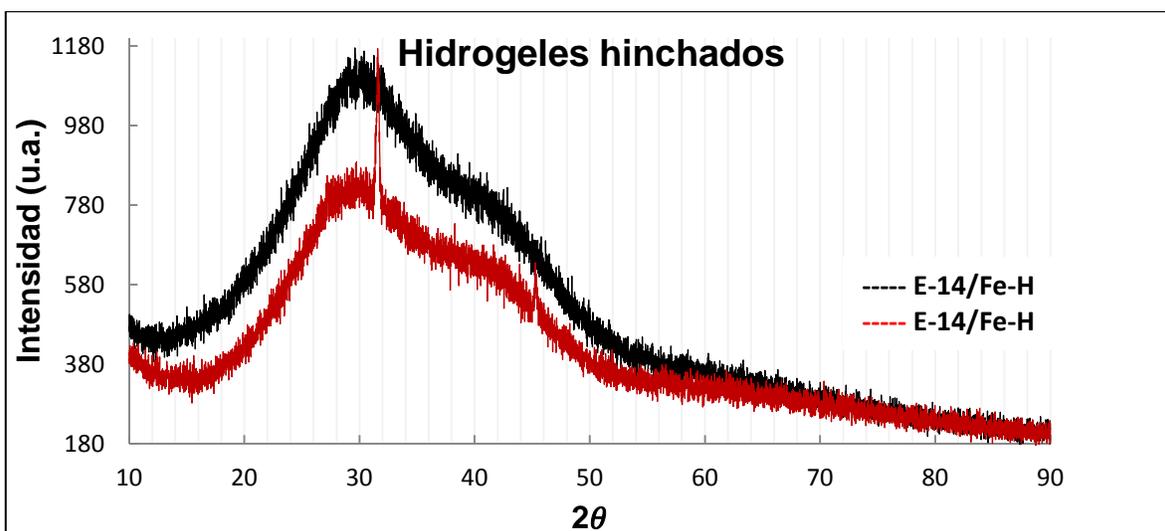
#### **6.8. Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas obtenidos de las muestras del precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se muestran en la Figura 6.21. El  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $100^\circ\text{C}$  exhibe una fase amorfa correspondiente al hidrogel y sólo un pico identificable de una fase cristalina en aproximadamente  $32^\circ$  el cual tiene mayor probabilidad de ser cloruro de sodio, ya que a pesar de que esta muestra fue filtrada y lavada, la presencia de residuos de NaCl como subproducto de la síntesis del precipitado es posible. En el difractograma del precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a temperatura ambiente solo se observa la fase amorfa correspondiente al hidrogel, posiblemente debido a la mayor humedad que tiene, respecto a muestra que fue sometida a tratamiento térmico. Lo cual explica que la fase cristalina de NaCl no se haya formado. En estos difractogramas no se observa ningún otro pico que indique la presencia de una fase cristalina del precipitado de hierro lo que sugiere que el compuesto sintetizado es de naturaleza amorfa, ya que tampoco se identificaron picos referentes a compuestos cristalinos (óxidos de hierro) todo indica que el método de síntesis promovió la formación de un precipitado amorfo de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o que si existe la presencia de una fase cristalina el equipo no es capaz de detectarla debido a que es minoritaria o está en su límite de resolución.

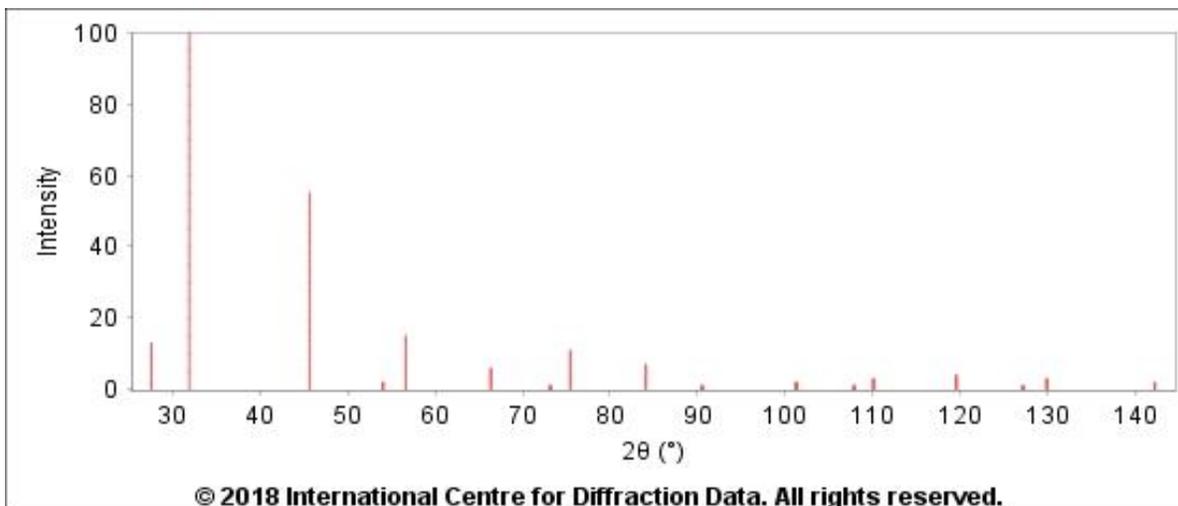


**Figura 6.21.** Difractogramas del Fe(OH)<sub>3</sub> a temperatura ambiente y a 100°C.

En los difractogramas correspondientes a los hidrogeles hinchados E-9/Fe-H y E-14/Fe-H (Figura 6.22) tampoco se observa una fase cristalina definida, si no, una fase amorfa al igual que en la Figura 6.20, es solo a 32° en del difractograma del E-14/Fe donde puede observarse nuevamente un pico que como antes se mencionó podría atribuirse al NaCl (ver Figura 6.23), aunque los datos analizados sugieren que es muy probable que el Fe(OH)<sub>3</sub> esté presente en los hidrogeles cuando se encuentran en medio acuoso.



**Figura 6.22.** Difractogramas de los hidrogeles hinchados E-9/Fe y E-14/Fe.



**Figura 6.23.** Diffractograma de NaCl. PDF card-00-005-0628.

### 6.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido nos permite conocer la temperatura de transición vítrea y otras transiciones que están asociadas a la naturaleza química de cada polímero. En el caso de polímeros amorfos como el PAA la principal transición observable es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual está relacionada con la movilidad concertada de las cadenas en el polímero. Esto indica que en general las cadenas más cortas tienen mayor movilidad y por lo tanto tendrían una  $T_g$  menor, de modo que las variables que influyen directamente son el iniciador y entrecruzante, además del grado de neutralización del PAA donde la presencia de los grupos carboxílicos genera un efecto de anclaje entre las cadenas poliméricas. Considerando los efectos entre estas variables y su impacto en la constitución del polímero, un cambio en el material estaría indicado por un cambio en la  $T_g$ .

Se analizaron los hidrogeles E-9, E-9/Fe, E-14, E-14/Fe, E-17/Fe y E-18/Fe para que pudieran compararse sus resultados y correlacionarse con sus condiciones de síntesis. Los datos muestran que el hidrogel E-9/Fe presenta una temperatura de transición vítrea más elevada respecto al hidrogel E-9, este efecto se observa de manera similar en los hidrogeles E-14/Fe y E-14. Lo que indica que el compuesto

de hierro presente disminuye la movilidad de las cadenas del polímero por la interacción que podría tener con los grupos carboxílicos del PAA (ver Tabla 6.7).

**Tabla 6.7.** Temperatura de transición vítrea de los hidrogeles sintetizados.

<b>Muestra</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>Porcentaje Entrecruzamiento</b>	<b>Porcentaje Fe(OH)<sub>3</sub></b>
<b>E-9/Fe</b>	213.68	0.2%	8%
<b>E-9</b>	202.73	0.2%	8%
<b>E-18/Fe</b>	205.18	0.13%	6%
<b>E-14/Fe</b>	176.19 232.80	0.2%	8%
<b>E-17/Fe</b>	174.03 y 197.88	0.06%	2%
<b>E-14</b>	170.79 y 225.92	0.2%	8%

Los datos también sugieren que el porcentaje de entrecruzamiento afecta directamente la T<sub>g</sub>, ya que en el caso del E-14 y E-17/Fe se observaron dos decrementos consecutivos en la línea de tendencia que se interpretaron como la presencia de dos T<sub>g</sub>, atribuidas a que podría existir una doble distribución de pesos moleculares o por efecto del entrecruzante; lo anterior apuntaría a que el polímero no se entrecruzó correctamente, generando partes de él con menor entrecruzamiento que el resto. Lo que indicaría la importancia de un mejor control del método de síntesis.

## 7. CONCLUSIONES

Fue posible sintetizar hidrogeles de poli (ácido acrílico) con distintos porcentajes de iniciador, entrecruzante y neutralizante, así como funcionalizarlos con un precipitado de hierro. Los cuales mostraron capacidades de adsorción de arsénico de 90.64% (E-9/Fe) y 100% (E-14/Fe) con concentraciones bajas de arsénico (700, 1000 y 1300  $\mu\text{g/L}$ ) y capacidades de remoción de 4675.87 y 2777.78  $\mu\text{g}$  de As/g de hidrogel, respectivamente.

Se determinó que la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles fue afectada por la cantidad de iniciador, entrecruzante y neutralizante de forma similar, por lo que el análisis de efectos combinados permitió encontrar aquellos sistemas que ofrecieron un equilibrio adecuado entre la capacidad de hinchamiento y la estabilidad mecánica posterior a la hidratación de los hidrogeles.

Se encontró que el PCC no tiene un efecto relevante en el proceso de adsorción de arsénico de los hidrogeles E-9, E-9/Fe, E-14 y E-14/Fe, ya que a pesar de que los valores calculados indicarían que la superficie de estos hidrogeles eran afines a cationes, otros procesos involucrados como los mecanismos de adsorción permitirían la interacción de las especies de arsénico con la superficie de los hidrogeles de PAA y el compuesto de Fe presente en los hidrogeles de PAA- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Por microscopía electrónica se pudo observar que existe una afinidad más fuerte de las especies de arsénico hacia el hierro que hacia el hidrogel, lo cual exige encontrar métodos de deposición de partículas o nanopartículas de Fe, que permitan mayor dispersión para aprovechar en conjunto las ventajas que ambos materiales ofrecen.

Se encontró que tanto los hidrogeles con y sin  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ofrecieron buenas capacidades de adsorción de arsénico, lo cual corroborado con las diferentes técnicas de caracterización, indica que la presencia de compuestos de hierro tiene un efecto positivo en el proceso de adsorción, aunque no tiene un efecto altamente determinante en la capacidad de adsorción, si contribuye en la

estabilidad de los posibles compuestos intermedios que intervienen en los procesos de adsorción.

Se determinó que los efectos combinados de las diferentes variables tienen una mayor contribución que los efectos individuales, lo cual indica que un correcto análisis de estas interacciones permitiría sintetizar y evaluar hidrogeles con altas capacidades de adsorción de arsénico.

No fue posible identificar el compuesto de Fe presente en los hidrogeles; los espectros de IR y los difractogramas no mostraron evidencia clara de la naturaleza del compuesto; sin embargo, dado el método usado para su síntesis, es altamente posible que se trate de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o de un hidróxido de hierro con una fase amorfa.

## 8. PERSPECTIVAS

Se requiere estudiar la naturaleza del compuesto de hierro sintetizado, evaluando y controlando diferentes condiciones de síntesis como el pH, de manera que se puedan observar indicios en cromatografía de gases (GC), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) o espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), con el fin de identificar el compuesto utilizado.

Es necesario realizar un estudio más detallado de los mecanismos que intervienen en el proceso de adsorción de arsénico con los hidrogeles con y sin Fe. De manera que pueda establecerse un mecanismo más sustentado de cómo se da la interacción entre los grupos funcionales del hidrogel y compuesto de hierro con las especies de arsénico.

Con la finalidad de entender la actividad de los hidrogeles podrían realizarse caracterizaciones como; cromatografía de permeación de gel (GPC) para conocer la distribución de pesos moleculares.

Se podrían realizar estudios sobre las isothermas de adsorción y desorción para complementar la información que ya se tiene sobre el funcionamiento de los hidrogeles sintetizados.

## 9. REFERENCIAS

- [1] UNESCO 2017, “The United Nations World Water Development Report 2017-FACTS and FIGURES,” 2017.
- [2] UNESCO 2017, *The United Nations World Water Development Report 2017-Wastewater the untapped resource*. .
- [3] WHO, “OMS | Diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública,” *WHO*, 2016. [Online]. Available: [http://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/chemicals\\_phc/es/#.WwwtQ8MPBJ0.mendeley](http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/es/#.WwwtQ8MPBJ0.mendeley). [Accessed: 28-May-2018].
- [4] K. B. Vu, M. D. Kaminski, and L. Nunez, “Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters,” *Other Inf. PBD 2 May 2003*, p. Medium: ED; Size: 43 pages, 2003.
- [5] M. Ortiz, P., Deogracia, “Agua para el consumo humano,” [http://www.colsan.edu.mx/investigacion/pays/archivo/El\\_agua\\_para\\_consumo\\_humano\\_Mexico-2015-07.pdf](http://www.colsan.edu.mx/investigacion/pays/archivo/El_agua_para_consumo_humano_Mexico-2015-07.pdf), no. consultado octubre del 2015, pp. 1–26, 2015.
- [6] F. I. Arreguín Cortés, R. Chávez Guillén, P. R. Soto Navarro, and P. L. Smedley, “Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México.,” *Rev. Tlaloc AMH*, vol. 45, pp. 1–11, 2010.
- [7] A. T. Ojedokun and O. Solomon, “Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung,” *Water Resour. Ind.*, vol. 13, pp. 7–13, 2016.
- [8] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, “Journal of Environmental Chemical Engineering Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment : A review,” vol. 5, no. March, pp. 2782–2799, 2017.
- [9] Y.-Y. Xu *et al.*, “A simplified method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes,” *Appl. Surf.*

*Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 3897–3902, 2012.

- [10] A. Overview, R. J. Howell, C. N. Alpers, H. E. Jamieson, and D. K. Nordstrom, “The Environmental Geochemistry of Arsenic — An Overview —,” vol. 79, pp. 1–16, 2014.
- [11] D. Mohan and C. U. Pittman, “Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents — A critical review,” vol. 142, pp. 1–53, 2007.
- [12] C. C. Ainsworth, “Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique,” vol. 31, no. 2, pp. 321–326, 1997.
- [13] G. Sara, “ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO Y ACUMULACIÓN DE METALES EN MUESTRAS DE INTERÉS MEDIAOMBIENTALES,” *Tesis*, 2013.
- [14] C. K. Jain and I. Ali, “ARSENIC : OCCURRENCE , TOXICITY AND SPECIATION TECHNIQUES,” vol. 34, no. 17, pp. 4304–4312, 2000.
- [15] J. S. Abdul K., “Arsenic and human health effects: A Review,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2015.
- [16] A. Tg *et al.*, “Methylated and thiolated arsenic species for 2 environmental and health research—A review 3 on synthesis and characterization,” *J. Environ. Sci.*, pp. 1–21, 2016.
- [17] C. Siebe and M. Cayetano, “Normatividad en México para regular concentraciones de metales pesados en biosólidos , agua para riego y suelo Introducción,” *Inst. Geol. Lab. Edafol. Ambient.*, pp. 1–29, 2013.
- [18] C. N. del Agua, “Inventario Nacional De Plantas Municipales De Potabilización Y Tratamiento de Aguas Residuales en Operación 2015,” *Secr. del Medio Ambient.*, pp. 12, 274, 2015.
- [19] M. Eugenia, D. Peña, and J. Ducci, “Tratamiento de aguas residuales en México,” 2013.
- [20] T. Yuan, Q. Luo, and J. Hu, “A Study on Arsenic Removal from Household

- Drinking Water,” vol. 4529, no. 9, pp. 1731–1744, 2003.
- [21] N. Sabrina, A. Mutamim, Z. Zainon, M. Arif, A. Hassan, and G. Olsson, “Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater : a performance review,” vol. 305, pp. 1–11, 2012.
- [22] A. H. Ali Jafari, Reza Rezaee, Simin Nasser, “Application of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) for arsenic (v) removal from aqueous solutions and process optimization,” *J. dispersión Sci. Technol.*, vol. 38, no. 11, pp. 1599–1593, 2016.
- [23] C. C. De Almeida, P. Rachel, M. Jucilene, D. M. Melo, E. Vieira, and C. A. Martínez-huitle, “Application of Electrochemical Technology for Water Treatment of Brazilian Industry Effluents,” vol. 58, no. 3, pp. 276–286, 2014.
- [24] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review,” vol. 92, 2011.
- [25] J. Kadukova and E. Virc, “Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption,” vol. 31, pp. 227–232, 2005.
- [26] F. Veglio and F. Beolchini, “Removal of metals by biosorption : a review,” vol. 44, pp. 301–316, 1997.
- [27] M. A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J. Narayan, and B. Sengupta, “Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater,” vol. 92, 2011.
- [28] S. R. Lata, Sneha Samadder, “Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges : A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 166, pp. 387–406, 2016.
- [29] M. Chiban, M. Zerbet, G. Carja, and F. Sinan, “Application of low-cost adsorbents for arsenic removal : A review,” vol. 4, no. 5, pp. 91–102, 2012.
- [30] J. K. Ahmed and M. Ahmaruzzaman, “Journal of Water Process Engineering A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy

metal ions from aqueous solutions,” vol. 10, pp. 39–41, 2016.

- [31] H. H. Ngo, W. S. Guo, J. Zhang, S. Liang, Q. Y. Yue, and Q. Li, “Applicability of agricultural waste and byproducts for adsorptive removal of heavy metals from wastewater,” 2013.
- [32] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, “Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799, 2017.
- [33] G. Mezohegyi, F. P. Van Der Zee, J. Font, A. Fortuny, and A. Fabregat, “Towards advanced aqueous dye removal processes : A short review on the versatile role of activated carbon,” vol. 102, 2012.
- [34] N. Sankararamakrishnan, A. Gupta, and S. Rai, “Journal of Environmental Chemical Engineering Enhanced arsenic removal at neutral pH using functionalized multiwalled carbon nanotubes,” vol. 2, pp. 802–810, 2014.
- [35] N. R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, and G. Du Laing, “Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 13, no. 1, pp. 1–24, 2015.
- [36] X. Guan, J. Du, X. Meng, Y. Sun, B. Sun, and Q. Hu, “Application of titanium dioxide in arsenic removal from water : A review,” vol. 216, pp. 1–16, 2012.
- [37] M. E. Pena, G. P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, and X. M. Æ, “Adsorption of As ( V ) and As ( III ) by nanocrystalline titanium dioxide,” vol. 39, pp. 2327–2337, 2005.
- [38] M. Jang, “Enhanced arsenate removal by lanthanum and nano – magnetite composite incorporated palm shell waste – based activated ...,” no. June, 2016.
- [39] A. Quint *et al.*, “As ( V ) Sorption / Desorption on Different Waste Materials and Soil Samples,” no. V, 2017.

- [40] B. An and D. Zhao, "Immobilization of As ( III ) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe – Mn oxide nanoparticles," vol. 212, pp. 332–341, 2012.
- [41] S. M. Maliyekkal, L. Philip, and T. Pradeep, "As(III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: Performance evaluation and mechanistic details of surface binding," *Chem. Eng. J.*, p. 7, 2009.
- [42] R. M. Cornell and U. Schwertmann, "The Iron Oxides," *WILEY*, vol. 2nd editio, 2000.
- [43] I. Carabante, *Study of Arsenate Adsorption on Iron Oxide by in situ ATR-FTIR Spectroscopy*. .
- [44] S. G. Johnston, E. D. Burton, and E. M. Moon, "Arsenic mobilization is enhanced by thermal transformation of schwertmannite Arsenic mobilization is enhanced by thermal transformation of schwertmannite," 2016.
- [45] R. S. Sherman. D, "Surface complexation of arsenic ( V ) to iron ( III ) ( hydr ) oxides : Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy," *Dep. Earth Sci. Univ. Bristol, Bristol BS8 1RJ, UK*, vol. 67, no. 22, pp. 4223–4230, 2003.
- [46] S. R. A. J. Kanel and B. Manning, "Removal of Arsenic ( III ) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron," vol. 39, no. 5, pp. 1291–1298, 2005.
- [47] M. Habuda-stani and M. Nuji, "Arsenic removal by nanoparticles : a review," 2015.
- [48] P. Taylor, Y. C. Sharma, V. Srivastava, V. K. Singh, S. N. Kaul, and C. H. Weng, "Nano - adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater," no. July 2012, pp. 37–41.
- [49] D. Afzali, M. Rouhani, F. Fathirad, T. Shamspur, and A. Mostafavi, "Nano-iron oxide coated on sand as a new sorbent for removal of arsenic from

drinking water,” pp. 37–41, 2015.

- [50] L. S. Jeon CS, Baek K, Park JK, Oh YK, “Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite,” vol. 163, no. V, pp. 804–808, 2009.
- [51] T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, and J. Kandasamy, “Arsenic removal by iron oxide coated sponge : Experimental performance and mathematical models,” vol. 182, pp. 723–729, 2010.
- [52] G. Zhang, Z. Ren, X. Zhang, and J. Chen, “Nanostructured iron ( III ) -copper ( II ) binary oxide : A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions,” vol. 7, no. Iii, 2013.
- [53] R. M. Dhoble, S. Lunge, A. G. Bhole, and S. Rayalu, “Magnetic binary oxide particles ( MBOP ) : A promising adsorbent for removal of As ( III ) in water,” vol. 5, no. Iii, 2011.
- [54] K. Gupta and U. C. Ghosh, “Arsenic removal using hydrous nanostructure iron ( III )– titanium ( IV ) binary mixed oxide from aqueous solution,” vol. 161, pp. 884–892, 2009.
- [55] W. Zhang, J. Fu, G. Zhang, and X. Zhang, “Enhanced arsenate removal by novel Fe – La composite ( hydr ) oxides synthesized via coprecipitation,” vol. 251, pp. 69–79, 2014.
- [56] D. Morillo, M. Faccini, D. Amantia, M. A. Garc, M. Valiente, and L. Aubouy, “Environmental Science Nano Superparamagnetic iron oxide nanoparticle-loaded polyacrylonitrile nanofibers with enhanced arsenate removal performance †,” pp. 1165–1173, 2016.
- [57] T. Mahmood, S. U. Din, A. Naeem, S. Mustafa, M. Waseem, and M. Hamayun, “Adsorption of arsenate from aqueous solution on binary mixed oxide of iron and silicon,” vol. 192, pp. 90–98, 2012.
- [58] R. Sherman, D. Randall, “Surface complexation of arsenic ( V ) to iron ( III ) ( hydr ) oxides : Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy,” *Dep. Earth Sci. Univ. Bristol, Bristol BS8 1RJ, UK,*

vol. 67, no. 22, pp. 4223–4230, 2003.

- [59] J. S. Loring, M. H. Sandström, K. Norøen, and P. Persson, “Rethinking Arsenate Coordination at the Surface of Goethite,” pp. 5063–5072, 2009.
- [60] S. I. Siddiqui and S. A. Chaudhry, “Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 1, pp. 592–626, 2017.
- [61] G. A. Waychunas, C. C. Fuller, and J. A. Davis, “Wide angle X-ray scattering ( WAXS ) of arsenate sorption and counterion study of ‘ two-line ’ ferrihydrite structure : Effect variation and comparison with EXAFS results,” vol. 60, no. 10, pp. 1765–1781, 1996.
- [62] G. Neupane, R. J. Donahoe, and Y. Arai, “Kinetics of competitive adsorption / desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite – water interface,” vol. 368, pp. 31–38, 2014.
- [63] E. Atochem, N. America, H. Company, and U. C. Corporation, “Ácido crílico- Manual.”
- [64] J. E. Elliott, M. MacDonald, J. Nie, and C. N. Bowman, “Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: Effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure,” *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 5, pp. 1503–1510, 2004.
- [65] B. Rojas de Gáscue *et al.*, “Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/Poli(ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 28–39, 2010.
- [66] M. Sangermano, G. Malucelli, R. Bongiovanni, A. Priola, U. Annby, and N. Rehnberg, “Influence of the COOH and COONa groups and crosslink density of poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency,” *Polym. Int.*, vol. 50, no. 9, pp. 1050–1053, 2001.
- [67] K. H. Didehban, L. Mohammadi, and J. Azimvand, “Preparation of RGO / Fe

- 3 O 4 / poly ( acrylic acid ) hydrogel nanocomposites with improved magnetic , thermal and electrochemical properties,” vol. 195, pp. 162–169, 2017.
- [68] Q. Wang, X. Q. Jin, J. H. Sun, S. Y. Bai, and X. Wu, “PAA-grafted surface and fractal feature of dense nanosilica spheres for ibuprofen delivery,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 195, pp. 213–223, 2017.
- [69] S. G.-S. E. Orozco, S. L. Hernandez, “Revista Mexicana de Ingeniería Química,” vol. 10, no. 3, pp. 465–470, 2011.
- [70] T. Guti, “ARSÉNICO ( ARSENICISMO ) EN LA COMARCA Por : Ing . Eduardo Rivera Carranza,” 2016.
- [71] P. R. Palacios, L. D. L. S. Valladares, and A. Bustamante, “STUDY OF THE DEHYDROXYLATION IN THE HYDRATED FERRIC OXIDE NAMED LIMONITE,” vol. 78, no. 3, pp. 198–207, 2012.
- [72] J. D. Russell, “Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups,” vol. 14, pp. 109–114, 1979.
- [73] J. E. Amonette, D. Rai, and P. O. Box, “IDENTIFICATION OF NONCRYSTALLINE ( Fe , Cr )( OH ) 3 BY INFRARED SPECTROSCOPY,” vol. 38, no. 2, pp. 129–136, 1990.