



SEP

SNEST

TNM

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Toluca

“Estudio de la viabilidad del uso de *Ananas comosus* con nanopartículas de Fe/TiO_x para la remoción de As (V) en fase acuosa”

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

MARÍA DEL ROSARIO MEJÍA CUERO
No. CONTROL 0428M0718

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**
**CODIRECTOR DE TESIS:
DR. LUIS CARLOS LONGORIA GÁNDARA**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, 28 DE AGOSTO 2014



"2014, Año de Octavio Paz"

Meteppec, Méx., 15/Agosto/2014

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-615/2014

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. MARÍA DEL ROSARIO MEJÍA CUERO
Candidata al Grado de Maestra en Ciencias,
en Ingeniería Ambiental
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DE *Annanas comosus* CON NANOPARTÍCULAS DE Fe/TiO_x PARA LA REMOCIÓN DE As(V) FASE ACUOSA"** la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
"Educación, integridad y ciencia"


DRA. YESICA IMELDA SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

YISB/MICM



"2014, Año de Octavio Paz"

Metepec, Méx., 11/Agosto/2014

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-579/2014

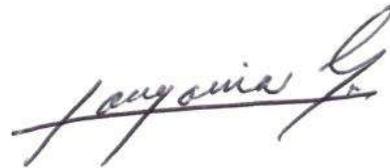
DRA. YESICA I. SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DE ANANAS COMOSUS CON NANOPARTÍCULAS DE Fe/TiO_x PARA LA REMOCIÓN DE AS (V) EN FASE ACUOSA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. MARÍA DEL ROSARIO MEJÍA CUERO**, con número de control 0428M0718 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

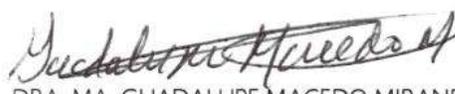
ATENTAMENTE



DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES
DIRECTORA DE TESIS



DR. LUIS CARLOS LONGORIA GÁNDARA
CO-DIRECTOR DE TESIS



DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA
REVISORA



DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS
REVISORA



DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
REVISOR

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento y respeto a:

La Dra. **Genoveva García Rosales**, por su valioso respaldo, por darme la oportunidad de trabajar con ella, por la excelente dirección de tesis, por el tiempo que invirtió en éste proyecto, por su enseñanza, por confiar en mí y por su generosa amistad. Al Dr. **Luis Carlos Longoria Gándara** por sus valiosos comentarios durante la revisión de tesis, por el gran interés que mostró sobre el proyecto, por el tiempo y esfuerzo invertido y ayuda desinteresada.

Gracias al Dr. **Pedro Ávila Pérez**, a la Dra. **María Sonia Mireya Martínez Gallegos** y a la Dra. **Ma. Guadalupe Macedo Miranda** por las contribuciones realizadas al proyecto de investigación, por los comentarios, confianza y ayuda que siempre me proporcionaron.

Al **Instituto Tecnológico de Toluca**, que me moldeó en un profesionista con una visión expectante y constructiva. También le agradezco las facilidades proporcionadas para la realización de la parte experimental de este trabajo.

Se agradece el apoyo financiero y todos los recursos otorgados por la **DGEST** a través del proyecto: “Estudio de la viabilidad en el uso de biosorbentes para la remoción de Pb, Cd y Cr del curso alto del río Lerma. Etapa 1: Ref 4626.12-P, 2012”.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por asistirme con una beca durante la realización de la presente investigación.

Finalmente agradezco a mis compañeros de viaje y amigos Araceli, Paulina, Evelyn, Yoselin, Francisco y Elena por su apoyo incondicional y compañerismo.

Gracias a todos por proceder tan generosamente.

DEDICATORIAS

Con todo mi cariño
Para mis padres Pedro y Hortencia,
por su amor infinito.

A mis hermanos
María Isabel, Cesar, Jazmín, Pedro Emmanuel, María de Jesús y Misael,
por su cariño y apoyo incondicional.

A mis sobrinos
por su ternura y afecto.

La aventura de la vida es aprender.

El objetivo de la vida es crecer.

La naturaleza de la vida es cambiar.

El desafío de la vida es superarse.

La esencia de la vida es cuidar.

El secreto de la vida es atreverse.

La belleza de la vida es dar.

La alegría de la vida es amar.

William Ward

RESUMEN

En los últimos años, la presencia de As (V) en agua para consumo humano ha sido motivo de preocupación a nivel mundial, por lo que existe interés en el uso y desarrollo de materiales sorbentes de bajo costo.

A partir de la utilización de la cáscara de piña (CPa) acondicionada con $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaBH_4 , se obtuvo a CPa-Fe/TiO_x que es un material sorbente con nanopartículas de Fe/TiO_x. CPa y CPa-Fe/TiO_x fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas, se incluyen estudios cinéticos a 20, 30, 40 y 50 ° C y esto datos se ajustaron al modelo de pseudo primer y segundo orden. Se realizaron las isothermas en función de la masa, cambio de pH y concentración de arsénico a 20, 30, 40 y 50 °C, los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos propuestos por Freundlich y Langmuir mientras que los parámetros termodinámicos ΔG° , ΔH° y ΔS° se obtuvieron con la ecuación de Van't Hoff.

Las nanopartículas de Fe/TiO_x presentan morfología esférica con diámetro promedio de 5.7 nm distribuyéndose homogéneamente sobre CPa. Los patrones de difracción muestran que ambos materiales son amorfos. CPa y CPa-Fe/TiO_x remueven a temperatura ambiente 5.6 mg de As (V) L⁻¹ y 45.4 mg de As (V) L⁻¹ respectivamente, los datos cinéticos se ajustan al modelo de pseudo segundo orden, mientras que los datos de las isothermas en función de la concentración al modelo de Langmuir, indicando que el proceso de sorción de As (V) se lleva a cabo en monocapa por quimisorción sobre una superficie homogénea. La remoción de As (V) en ambos materiales, es favorable desde los primeros minutos de contacto hasta que se alcanza el equilibrio, lo que sugiere que los sitios activos mantienen una fuerte atracción por las especies iónicas: HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- . Los parámetros termodinámicos muestran que el proceso de sorción de As (V) con CPa es espontáneo y exotérmico en la naturaleza, mientras que para CPa-Fe/TiO_x el proceso es endotérmico.

ABSTRACT

In the present investigation, sorption of As (V) from aqueous solutions onto pineapple peel (CPa) and iron-titanium nanoparticles modified pineapple peel (CPa-Fe/TiO_x) were investigated. Both materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS); the principal functional groups from both materials were determined with FT-IR; specific surface area, surface site density and point of zero charge (pH_{zpc}) of materials were also determined. As (V) sorption onto CPa and CPa-Fe/TiO_x were performed in a batch system. The kinetic parameters were obtained by fitting the experimental data to the pseudo first order and pseudo second order models. Different isotherm models were applied to describe the As (V) adsorption behavior. The kinetics of As (V) sorption at 20, 30, 40 and 50 °C by CPa and CPa-Fe/TiO_x were defined for the pseudo second order model. The obtained results indicated that both materials are equally useful for As (V) sorption. The As (V) experimental isotherm data were described by the Langmuir model for both materials. Thermodynamic parameters ΔH° and ΔS° calculated using the Van't Hoff equation show that As (V) sorption by CPa and CPa-Fe/TiO_x were an endothermic and exothermic spontaneous process respectively.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	
ABSTRACT	
CONTENIDO	i
RELACIÓN DE FIGURAS	v
RELACIÓN DE TABLAS	viii
INTRODUCCIÓN	1
1 FUNDAMENTOS	3
1.1 Contaminación del agua por As (V)	3
1.2 Métodos de remoción de metales del agua	6
1.3 Materiales compuestos	7
1.4 Nanotecnología y nanopartículas	7
1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas de Fe y TiO _x	8
1.5 Sorción	9
1.5.1 Cáscara de piña	10
1.6 Caracterización fisicoquímica y morfológica	12
1.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	12
1.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	13
1.6.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)	14
1.6.4 Análisis por Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	14
1.6.5 Difracción de Rayos X (DRX)	15
1.6.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	15
1.7 Caracterización de la superficie	16
1.7.1 Área específica (A_e) y volumen de poro	16

1.7.2 Punto isoeléctrico	18
1.7.3 Densidad de sitios de superficie	19
1.7.4 Cinética de hidratación	19
1.8 Estudios de sorción	20
1.8.1 Cinética de sorción y modelos cinéticos	20
1.8.1.1 Pseudo primer orden	20
1.8.1.2 Pseudo segundo orden	21
1.8.2 Isoterma de sorción	22
1.8.2.1 Modelo de Langmuir	22
1.8.2.2 Modelo de Freundlich	23
1.9 Parámetros termodinámicos	24
2 PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1 Acondicionamiento físico de la cáscara de piña y síntesis de nanopartículas Fe/TiO _x en CPa	28
2.2 Caracterización fisicoquímica y morfológica	28
2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	28
2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	29
2.2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)	29
2.2.4 Análisis por espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)	29
2.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	30
2.3 Caracterización de la superficie	30
2.3.1 Área específica (A _e) y volumen de poro	30
2.3.2 Punto isoeléctrico	30
2.3.3 Densidad de sitios de superficie	31
2.3.4 Cinética de hidratación	31
2.4 Estudios de sorción As (V)	31
2.4.1 Cinéticas de sorción con CPa y CPa-Fe/TiO _x	32

2.4.2	Isoterma en función de la concentración inicial de As (V)	32
2.4.3	Isoterma en función de la masa de CPa y CPa Fe/TiO _x	33
2.4.4	Isoterma en función del pH	33
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1	Acondicionamiento físico de la cáscara de piña y síntesis de nanopartículas Fe/TiO _x en CPa	34
3.2	Caracterización fisicoquímica y morfológica	35
3.2.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	35
3.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	38
3.2.3	Análisis Termogravimétrico (ATG)	39
3.2.4	Análisis por espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	40
3.2.5	Difracción de Rayos X (DRX)	42
3.2.6	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	44
3.3	Caracterización de la superficie	58
3.3.1	Área específica (A_e) y volumen de poro	58
3.3.2	Punto isoeléctrico	58
3.3.3	Densidad de sitios de superficie	60
3.3.4	Cinética de hidratación	62
3.4	Estudios de sorción As (V)	62
3.4.1	Cinéticas de sorción con CPa y CPa-Fe/TiO _x	62
3.4.2	Ajuste matemático de los datos de cinética de sorción a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden	66
3.4.3	Isoterma en función de la concentración inicial de As (V)	70
3.4.4	Ajuste matemático de los datos de la isoterma sorción de As (V) a los modelos de Langmuir y Freundlich	72
3.4.5	Isoterma en función de la masa de CPa y CPa Fe/TiO _x	76
3.4.6	Isoterma en función del pH	77
3.5	Parámetros termodinámicos	81

CONCLUSIONES	84
RECOMENDACIONES	85
REFERENCIAS	86

RELACIÓN DE FIGURAS

	Página
1 FUNDAMENTOS	
Figura 1.1: Localidades documentadas con presencia de arsénico en aguas subterráneas de México	5
Figura 1.2: Morfología de la piña	10
Figura 1.3: Estructuras químicas: a) celulosa, b) lignina y c) hemicelulosa	11
Figura 1.4: Isotermas de adsorción a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V y f) Tipo VI	17
2 PARTE EXPERIMENTAL	
Figura 2.1: Diagrama de bloques de la parte experimental	27
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Figura 3.1: Materiales obtenidos, a) CPa y b) CPa-Fe/TiO _x	34
Figura 3.2: a) Morfología de CPa a 100X, b) sección externa a 1000X y c) sección interna a 200X	35
Figura 3.3: a) Morfología de CPa a 100X después del proceso de sorción de As (V), b) pH 12 a 1500X y c) pH 7 a 1500X	36
Figura 3.4: a) Micrografía de CPa-Fe/TiO _x a 1000X, b) nanopartículas de Fe/TiO _x a 30000X y c) distribución de tamaño de las nanopartículas de Fe/TiO _x	37
Figura 3.5: Morfología de CPa-Fe/TiO _x a 1500X con As (V) sorbido, a) a pH=1 y b) a pH=7	38
Figura 3.6: a) Microscopía electrónica de transmisión, b) distribución de tamaño de las nanopartículas bimetalicas de Fe/TiO _x	39
Figura 3.7: Análisis termogravimétrico de CPa	40
Figura 3.8: Espectros FTIR, a) CPa, b) CPa con As (V) sorbido, c) CPa-Fe/TiO _x y d) CPa-Fe/TiO _x con As (V) sorbido	42

Figura 3.9:	Espectro de difracción de rayos X, a) de CPa y b) de CPa-Fe/TiO _x	44
Figura 3.10:	Survey XPS de CPa a) antes y b) después de la sorción de As (V)	45
Figura 3.11:	Deconvolución de la señal de C1s de CPa, a) antes y b) después del proceso de sorción de As (V)	46
Figura 3.12:	Deconvolución de la señal de O1s de CPa, a) antes y b) después de la sorción de As (V)	48
Figura 3.13:	Survey XPS de CPa-Fe/TiO _x , a) antes y b) después de la sorción de As (V)	49
Figura 3.14:	Deconvolución de la señal de C1s de CPa-Fe/TiO _x , a) antes y b) después de la sorción de As (V)	50
Figura 3.15:	Deconvolución de la señal de O1s de CPa-Fe/TiO _x , a) antes y b) después de la sorción de As (V)	52
Figura 3.16:	Deconvolución de la señal de Ti2p de CPa-Fe/TiO _x , a) antes y b) después de la sorción de As (V)	54
Figura 3.17:	Deconvolución de la señal de Fe2p de CPa-Fe/TiO _x , a) antes y b) después de la sorción de As (V)	56
Figura 3.18:	Deconvolución de la señal de As3d de CPa-Fe/TiO _x	57
Figura 3.19:	Punto isoeléctrico de CPa y CPa-Fe/TiO _x	59
Figura 3.20:	Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados [OH] ⁻ en el sólido CPa y en el blanco	60
Figura 3.21:	Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados de la concentración de [OH] ⁻ en el sólido CPa-Fe/TiO _x y en el blanco	61
Figura 3.22:	Cinética de hidratación de CPa y de CPa-Fe/TiO _x	62
Figura 3.23:	Porcentajes de sorción de As (V) con CPa a 20, 30, 40 y 50 °C	63
Figura 3.24:	Porcentajes de sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO _x a 20, 30, 40 y 50 °C	64
Figura 3.25:	Cinética de sorción de As (V) con CPa a 20, 30, 40 y 50 °C	65

Figura 3.26:	Cinética de sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO _x a 20, 30, 40 y 50 °C	66
Figura 3.27:	Porcentaje de sorción de As (V) con CPa en función de la concentración inicial a 20, 30, 40 y 50 °C	70
Figura 3.28:	Porcentaje de sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO _x en función de la concentración inicial a 20, 30, 40 y 50 °C	71
Figura 3.29:	Isoterma en función de la concentración inicial de As (V) a 20, 30, 40 y 50 °C con CPa	74
Figura 3.30:	Isoterma en función de la concentración inicial de As (V) a 20, 30, 40 y 50 °C con CPa-Fe/TiO _x	75
Figura 3.31:	Porcentajes de remoción de As (V) en función de la masa de CPa	76
Figura 3.32:	Porcentajes de remoción de As (V) en función de la masa de CPa-Fe/TiO _x	77
Figura 3.33:	Diagrama de especiación del As (V) en función del pH. Obtenido con el software MEDUSA, para 100 mg As (V)/L (0.73 mM)	78
Figura 3.34:	Porcentajes de remoción de As (V) con CPa en función del pH	79
Figura 3.35:	Porcentajes de remoción de As (V) con CPa-Fe/TiO _x en función del pH	80
Figura 3.36:	Aplicación del modelo de Van't Hoff para la sorción de As (V) con CPa	82
Figura 3.37:	Aplicación del modelo de Van't Hoff para la sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO _x	83

RELACIÓN DE TABLAS

	Página
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Tabla 3.1: Estados energéticos del C1s en CPa	47
Tabla 3.2: Estados energéticos del O1s en CPa	49
Tabla 3.3: Estados energéticos del C1s en CPa-Fe/TiO _x	51
Tabla 3.4: Estados energéticos del O1s en CPa-Fe/TiO _x	53
Tabla 3.5: Estados energéticos del Ti2p en CPa-Fe/TiO _x	55
Tabla 3.6: Estados energéticos del Fe2p en CPa-Fe/TiO _x	57
Tabla 3.7: Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos de CPa y CPa-Fe/TiO _x a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden	68
Tabla 3.8: Comparación de la capacidad máxima de sorción (qm) de As (V) de CPa y CPa-Fe/TiO _x con otros materiales	69
Tabla 3.9: Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales de CPa y CPa-Fe/TiO _x a los modelos de Langmuir y Freundlich	73
Tabla 3.10: Parámetros termodinámicos para la sorción de As (V) con CPa y CPa-Fe/TiO _x	81

INTRODUCCIÓN

El agua es el compuesto químico más abundante de la biósfera e indispensable para el sustento de la vida en el planeta tierra. Esto se debe a sus particulares propiedades fisicoquímicas que favorecen el desarrollo de una gran variedad de procesos químicos y biológicos (Domènech & Peral, 2006). A pesar de que el agua es considerada un recurso renovable, en la actualidad puede llegar a estar contaminada por fuentes naturales y antropogénicas, a tal grado que puede ser nociva para la salud (Glynn & Heinke, 1999). Un ejemplo de lo anterior es la presencia de As (V) en sistemas acuáticos subterráneos de consumo humano, hecho que representa un problema para varios países. El arsénico en su forma orgánica como inorgánica aún en bajas concentraciones es un elemento perjudicial a la salud humana que persiste en el ambiente y por tal motivo ha sido integrado al listado de sustancias tóxicas de la Environmental Protection Agency de Estados Unidos (USEPA). Este contaminante tiende a acumularse en los tejidos de las plantas y animales, alcanzando niveles peligrosos en la cadena alimenticia. Su presencia en agua subterránea se debe al contacto con yacimientos minerales o puede asociarse a la actividad volcánica y/o antrópica.

Para remover el arsénico de los sistemas subterráneos de agua potable, actualmente se utilizan diversos métodos, sin embargo tienen limitaciones técnicas, económicas o de eficiencia, por lo tanto se investigan nuevas técnicas que sean más competitivas, eficientes y viables, que permitan disminuir el As (V) de los cuerpos hídricos. En este trabajo se acondiciona a la cáscara de piña (CPa) y se usa como soporte de las nanopartículas de Fe/TiO_x, ambos materiales se caracterizan por diversas técnicas de análisis y se determina su capacidad de sorción de As (V) en fase acuosa.

En años recientes, el proceso de sorción ha adquirido relevancia, al ser altamente eficiente y económico. Las principales ventajas de su uso son la reutilización del material sorbente, el cual se puede emplear para la remoción de elementos

específicos independientemente de su toxicidad, los tiempo de operación son cortos y no se generan compuestos secundarios (Salehi *et al.*, 2010; Gupta & Rastogi, 2010; Sari *et al.*, 2011).

Estudios en el campo de la biotecnología y la nanotecnología, han conducido al desarrollo de materiales alternativos para la purificación y tratamiento de agua de carácter orgánico. En particular las nanopartículas y las biomasas naturales son una de las mejores alternativas para la remoción de iones metálicos del agua como As (III, V), Cu (II), Pb (II), Cr (III) y Cr (VI). Las biomasas tienen un alto potencial como materiales de sorción, debido a su porosidad, bajo costo y su estabilidad (Kurniawan *et al.*, 2006; Díaz de Apodaca *et al.*, 2007; Eggs *et al.*, 2012; Acosta-Rodríguez *et al.*, 2012). Las nanopartículas destacan por su gran área específica, se sintetizan por varios métodos no complicados, no se necesita gran infraestructura para su obtención y proporcionan altos porcentajes de remoción de iones metálicos. Ambos tipos de materiales han sido investigados por diferentes autores donde se ha demostrado su capacidad de sorción (Moctezuma-Zarate & Martínez-Juárez, 2012; Liu *et al.*, 2010a; Gutiérrez-Muñiz *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2009; Deng *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2007b; Boparai *et al.*, 2011).

El presente trabajo se divide en fundamentos, parte experimental, resultados y discusión. En el apartado de fundamentos se aborda el tema de la contaminación del agua, los métodos convencionales para su tratamiento, las características del proceso de sorción y los tipos de materiales empleados. En la parte experimental, se describe la metodología empleada para la obtención de los materiales, su caracterización superficial, morfológica, así como los estudios de sorción realizados para evaluar la capacidad de remoción de As(V) en CPa y CPa-Fe/TiO_x. En seguida, se presentan los resultados y la discusión de la caracterización, de las cinéticas, isothermas, del ajuste de los datos obtenidos a diferentes modelos matemáticos que son utilizados para calcular los parámetros termodinámicos en cada material. Finalmente se presentan las conclusiones derivadas de la investigación realizada así como las recomendaciones.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua por As (V)

El agua es esencial para la vida y desempeña un papel importante en el funcionamiento apropiado de los ecosistemas. La producción de alimentos, el crecimiento exponencial de la población y la expansión industrial han creado la necesidad de suministrarla y distribuirla en mayores proporciones. Sin embargo, cuando se considera qué tanto está realmente disponible para usarse, la cantidad se reduce de forma drástica, sólo se dispone aproximadamente del 0.62 % del total de agua del mundo, que se encuentra en lagos, ríos y mantos freáticos. La contaminación del agua se define como la presencia de sustancias u organismos extraños en tal cantidad y con tales características que impide su reutilización (Mackenzie & Masten, 2005; Manahan, 2007).

En México, en los últimos años, los sistemas hídricos se han visto afectados por grandes y continuas descargas de aguas residuales industriales, municipales y de servicios que se realizan (CONAGUA, 2002; SMA, 2010). El problema se agrava cuando múltiples y diversos contaminantes se concentran, combinan y movilizan haciendo más difícil su remoción, esto contribuye al deterioro y a la pérdida de la biodiversidad (López *et al.*, 2007; Adekunle *et al.*, 2012). Los elementos que tienen un impacto significativo en el ambiente según la USEPA son: Cd, Co, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Se, Pb, Ag, Ti y Zn.

El arsénico no tiene color, sabor, ni olor y es difícil de detectar. Las fuentes de generación del As (V) están asociadas con procesos naturales (erupciones volcánicas, desgaste químico de piedras y suelos) o derivados de las actividades antropogénicas (uso de pesticidas, minerales, aprovechamiento de minas de carbón y descargas de agua residuales industriales). Los estados de oxidación más comunes del arsénico en el agua son el trivalente [As (III)] o arsenito, encontrado en

aguas subterráneas, y el pentavalente [As (V)] o arseniato que prevalece en aguas superficiales. El As (V) se presenta como H_3AsO_4 y sus productos de disociación son H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . El As (III) es el más tóxico, se encuentra como H_3AsO_3 y sus productos de disociación son H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} , (Cullen & Reimer 1989; Liao *et al.*, 2011; Smedley & Kinniburgh, 2002). El arsénico en sus formas trivalente y pentavalente tiene un amplio abanico de aplicaciones en la industria, desde aleaciones con plomo y cobre hasta su uso en las industrias de cerámicas, vidrio, pigmentos y en todas aquellas aplicaciones donde se aprovecha su alta toxicidad como: insecticida, fungicida, herbicida y raticida (Kabata-Pendias, 2011).

En particular el As (V) es objeto de diversos estudios debido a su alta toxicidad aún a bajas concentraciones, ya que la ingestión de este, puede provocar importantes alteraciones sistémicas y bioacumularse en la cadena alimenticia (Choong *et al.*, 2007; Santos-Jallath *et al.*, 2012). La manifestación clínica ocasionada por la exposición crónica a compuestos arsenicales del agua potable contaminada es el arsenicismo hídrico que puede conducir a problemas de salud graves, como lesiones en la piel, hiperqueratosis, alteraciones del sistema nervioso central, además se considera carcinógeno especialmente en riñón, estómago, hígado y pulmón (Guan *et al.*, 2012; Pirilä *et al.*, 2011).

La presencia de arsénico disuelto en el agua para consumo humano es una preocupación mundial, ya que un número cada vez mayor de países han presentado informes de elevadas concentraciones de arsénico en suministros subterráneos de agua potable. En América Latina, el problema se conoce en Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, México, Nicaragua, Perú y Uruguay (Bundschuh *et al.*, 2012). En México, se ha detectado en algunas zonas áridas del norte como Chihuahua, Coahuila, el Valle del Yaqui, Zimapan y la Comarca Lagunera (Figura 1.1) (Camacho *et al.*, 2011; Meza *et al.*, 2004; Del Razo *et al.*, 2002).



Figura 1.1. Localidades documentadas con presencia de arsénico en aguas subterráneas de México

Debido a esto, el arsénico forma parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Organización Mundial de la Salud (OMS) quien estima que el consumo prolongado de agua potable con un contenido de arsénico mayor de 0.01 mgL^{-1} podría llegar a provocar arsenicosis. Por otra parte, la USEPA y la Unión Europea han establecido que el límite máximo de arsénico en agua potable no debe ser mayor a $10 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$. La Food and Drug Administration (FDA) indica que la concentración de As en agua embotellada para el consumo humano, no debe exceder de $10 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$. Con respecto a la legislación mexicana la NOM-127-SSA1-1994, establece que el límite máximo permisible (LMP) de arsénico en fuentes de abastecimiento de agua potable es de 0.05 mgL^{-1} . La NOM-002-SEMARNAT-1996, establece que LMP para As (V) en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal,

no debe ser superior a 0.5 mgL^{-1} (promedio mensual) y 0.75 mgL^{-1} (promedio diario) (SEMARNAT-CONAGUA, 2013).

1.2 Métodos de remoción de metales en agua

La remoción de metales pesados de los efluentes residuales, normalmente, se lleva a cabo a través de procesos físicos y químicos, tales como floculación, microfiltración, electrocoagulación (Calderón *et al.*, 2013), precipitación química con coagulantes, electrólisis (Li *et al.*, 2014), ósmosis inversa (Xu *et al.*, 2013b) e intercambio iónico (Borba *et al.*, 2011). Las reacciones de precipitación son utilizadas para disminuir sólidos en suspensión y metales pesados del agua mediante precipitación en medio básico en forma de hidróxidos (Golder *et al.*, 2011). La ósmosis inversa a través de una membrana semipermeable, permite la difusión preferencial del agua y la retención de metales, minerales disueltos, coloides y bacterias (Weber, 1979). El intercambio iónico elimina los iones indeseables del agua, transfiriéndolos a un material sólido, llamado intercambiador iónico, el cual los acepta cediendo un número equivalente de iones, usualmente se usan resinas y/o zeolitas. Las resinas pueden ser catiónicas o aniónicas, pero tienen una capacidad limitada para almacenar iones en su estructura además llegan a saturarse fácilmente con iones indeseables (Borba *et al.*, 2011; Alvarado *et al.*, 2013).

La adsorción consiste en la acumulación del adsorbato proveniente del fluido líquido o gaseoso, en la interfase que forma con la superficie del adsorbente sólido, mientras que la absorción implica que el adsorbato penetre directamente en el adsorbente formando una solución con él (Volesky, 2003; Ho *et al.*, 2001). Entre los sorbentes empleados para la remoción de metales pesados se encuentran las zeolitas (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004), carbón activado (Gholipour *et al.*, 2011; Renugadevi *et al.*, 2010; Muñiz *et al.*, 2009), diversos biosorbentes (Feng *et al.*, 2011; Alvarado *et al.*, 2008) y nanopartículas (Jabeen *et al.*, 2013).

1.3 Materiales compuestos

En la búsqueda de materiales de bajo costo y fáciles de obtener para el tratamiento de aguas con presencia de iones metálicos, se investiga la viabilidad de emplear biosorbentes (materiales lignocelulósicos) y nanopartículas para sintetizar materiales compuestos llamados nanocompositos, elaborados a partir de la unión (no química) de dos o más componentes que dan lugar a materiales con propiedades o características específicas que se definen según la forma y composición química, de tal manera, que las propiedades del nuevo materiales son superiores a las de sus precursores individuales (Romera *et al.*, 2007).

Los nanocompositos están formados por dos fases: una continua, que se llama matriz y otra fase dispersa integrada por partículas o por fibras (cortas o largas). En esta investigación, la cáscara de piña se utiliza como fase continua y a las nanopartículas de Fe/TiO_x como fase dispersa. El primer material fue seleccionado debido a su rigidez, dureza, abundancia y fácil disponibilidad; mientras que las nanopartículas de Fe y TiO₂ por la gran área superficial que presentan y a que se ha comprobado su especial afinidad para remover iones metálicos en fase acuosa (Hua *et al.*, 2012; La *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2010).

1.4 Nanotecnología y nanopartículas

La nanotecnología es una técnica ambientalmente amigable que puede ser utilizada para la obtención de nanopartículas y/o materiales compuestos a través de diversos métodos de síntesis que incluyen cuidadosas elecciones de pH, concentración de reactivos, temperatura, método de mezcla y tasa de oxidación. Las nanopartículas magnéticas y bimetálicas tienen aplicaciones en óptica, magnetismo, bioquímica y biomedicina, se han empleado como materiales de catálisis, en pigmentos, floculantes, sensores de gas, intercambio iónico, cintas magnéticas, medicina, purificación de agua como sorbentes de iones tóxicos (Mohapatra & Anand, 2010), en la degradación de compuestos orgánicos (solventes, pesticidas organoclorados,

bifenilos policlorados) y remoción de compuestos inorgánicos (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Cr) (Hu & Shipley, 2012; Junyapoon, 2005). Recientemente se han empleado nanopartículas de Fe⁰, γ -Fe₂O₃, Zn, Ni, TiO₂ y algunos materiales compuestos y nanoestructurados para la remoción de arsénico en fase acuosa (Zhu *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2012; Bujňáková *et al.*, 2013; Chowdhury & Yanful, 2010).

1.4.1 Métodos de síntesis de nanopartículas de Fe y TiO_x

Las nanopartículas de Fe y TiO₂ han ganado un creciente interés en el campo de la nanotecnología debido a la combinación de sus propiedades físico-químicas que se obtienen de acuerdo al tamaño de partícula, morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidales, etc.) y forma ingenieril (película, nanocristales, auto-ensamblados, ferrofluidos, etc) (Durães *et al.*, 2005). En la actualidad, se han utilizado diferentes tipos de síntesis tales como la técnica de microemulsión, descomposición-térmica (Aliahmad & Moghaddam, 2013) proceso sonoquímico, sol-gel (Xu *et al.*, 2007a), precipitación química, reducción con borohidruro de sodio (Sun *et al.*, 2007; Yuvakkumar *et al.*, 2011; Dragieva *et al.*, 2001) y pirolisis laser (Alexandrescu *et al.*, 2007). Por el método de precipitación química han sido sintetizadas las nanopartículas de Fe-Ti₂O₄ (Pearce *et al.*, 2012) y por reducción de hierro cero valente utilizando como precursores una sal de Fe y un agente reductor (Huang *et al.*, 2012). La mayor ventaja de este método es su relativa simplicidad, sin necesidad de la utilización de algún equipamiento especial, además el diminuto tamaño de las nanopartículas de hierro y de titanio puede facilitar su dispersión en el sólido utilizado como soporte.

1.5 Sorción

El método de sorción implica una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas (sorbatos) que van a ser retenidas por el sólido. Para que este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del sorbente por los sorbatos (Sulaymon *et al.*, 2012; James, 2006). En general, la remoción de los iones metálicos depende de los mecanismos químicos (reacción química, difusión y/o transferencia de masa) que involucran las interacciones de los iones metálicos con los grupos activos específicos asociados con la superficie del sorbente (Sulaymon *et al.*, 2013; Pinzón-Bedoya & Vera-Villamizar, 2009). El proceso de sorción generalmente es superficial y depende del pH del medio, por lo tanto es necesario establecer el pH óptimo de trabajo para cada ion metálico que se desea remover. Los medios ácidos favorecen la sorción de aniones y los medios básicos la de cationes (Gu & Deng, 2007; García-Rosales *et al.*, 2011).

La biosorción es una variante de la sorción y se caracteriza por ser una técnica alternativa que emplea biomazas naturales inactivas fácilmente disponibles que se encuentran en abundancia y de bajo costo para la recuperación de metales pesados de disoluciones acuosas (Volesky & Holant, 1995; Moussavi & Barikbin, 2010). Varias investigaciones han considerado a las biomazas lignocelulósicas naturales como biosorbentes de bajo costo y renovables, se han empleado residuos de maíz (García-Rosales *et al.*, 2011; García-Rosales & Colín-Cruz, 2010), nopal, tuna (Campos, 2008); cáscara de naranja (Pinzón-Bedoya & Cardona, 2010), cáscara de tamarindo (Acosta *et al.*, 2010), orujo de uva, cáscaras de arroz, residuos de té y café (Albadarin *et al.*, 2013), cáscara de nuez y de maní; diversas cortezas, hojas de *Ficus carcia* (Kumar, 2006; Farhan *et al.*, 2013; Kurniawan *et al.*, 2006), entre otros. Tomando como referencia lo anterior en este trabajo de investigación, se emplea como biosorbente y material de soporte a la cáscara de la piña (CPa), las características de este material se presentan a continuación.

1.5.1 Cáscara de piña

Científicamente la piña es conocida como *Ananas comosus*, pertenece a la familia de las *Bromeliáceas*, al género *Ananas*. La piña es una planta herbácea perenne, mide de 1 a 1.5 m de altura (Figura 1.2).



Figura 1.2: Morfología de la piña

Las raíces son cortas, delgadas y ramificadas, su tallo es vertical con entrenudos cortos, las hojas son alargadas, ligeramente acanaladas que emergen con una disposición helicoidal para la captación de agua, el fruto que es un sincarpo que resulta de la fusión de los ovarios desarrollados (Bartholomew *et al.*, 2003; Torres & García, 2005). La cáscara del fruto es fibrosa y está constituida por un 85 % de agua y 15 % de azúcares. La composición de la pared celular de las fibras vegetales de la cáscara de piña está constituida principalmente por celulosa (40–80%), lignina (5–25%) y hemicelulosa (10%); dicha composición química le confiere las características de rigidez y dureza (Mynott *et al.*, 1999). La celulosa, es un polímero natural en forma de haces o trenzas fibrosas llamadas fibrillas compuestas por unidades de D-glucosa enlazadas por uniones de 1,4'- β -D-glucosídicas como se muestra en la Figura 1.3 a), con fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$ y PM de 400 000 g/mol, que corresponde a 2500 unidades de glucosa. La lignina es un polímero de peso molecular relativamente

bajo, formada por tres derivados fenilpropanoides diferentes: los alcoholes coniferílico, cumárico y sinapílico los cuales se esquematizan en la Figura 1.3 b). La hemicelulosa está constituida por diferentes unidades de monosacáridos como pentosas, hexosas y ácidos urónicos enlazados entre sí por enlaces glicosídicos (Figura 1.3 c), formando estructuras ramificadas y en general amorfas (Raymond *et al.*, 1995; Sun, 1996; Fieser, 1985, Hu *et al.*, 2008).

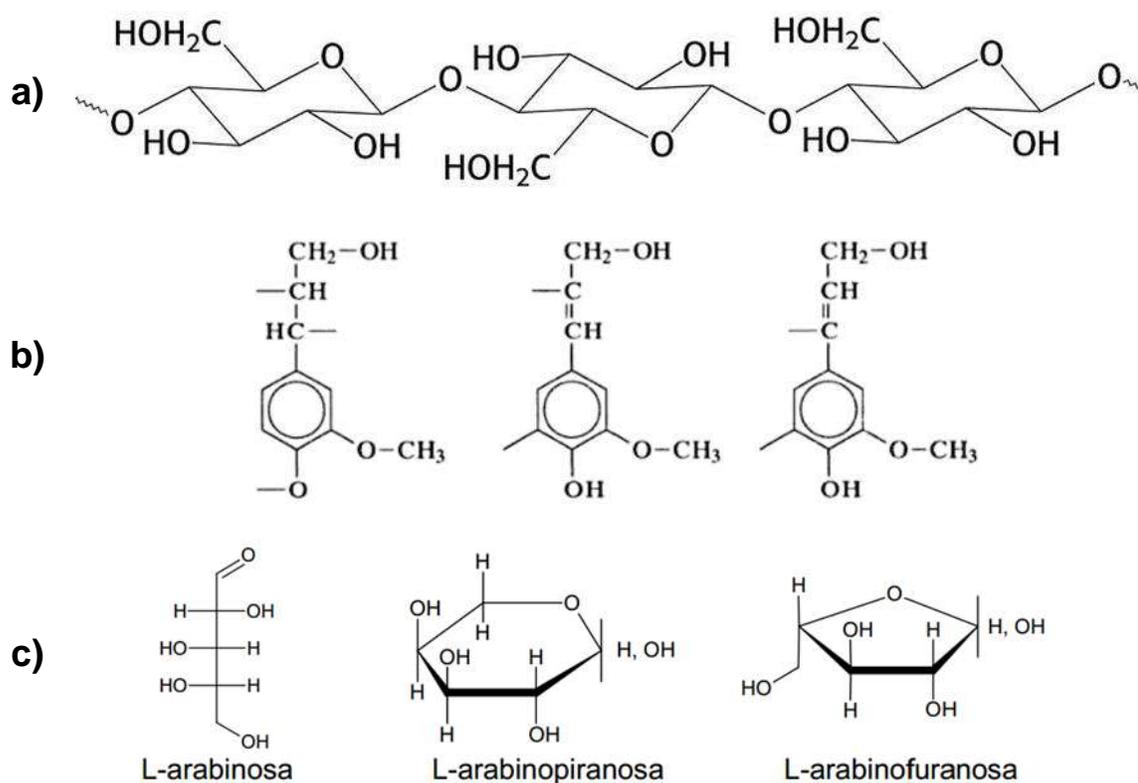


Figura 1.3: Estructuras químicas: a) celulosa, b) lignina y c) hemicelulosa

La piña es cultivada ampliamente en varios países tropicales, como India, China, Tailandia, Indonesia, Venezuela, Brasil y México, las cáscaras al no tener ninguna utilidad práctica son desechadas. La cáscara de piña (CPa) es un tipo de biomasa no viva considerada como material sorbente, además es una alternativa atractiva desde el punto de vista tanto económico como medioambiental, ejemplo de lo anterior es que se ha utilizado como biosorbente para remover azul de metileno y el colorante verde 4 (Chowdhury *et al.*, 2011; Foo & Hameed, 2012; Weng *et al.*, 2009; Hameed

et al., 2009). También se han usado las hojas de la corona de la piña para generar carbón activado, el cual se acondicionó con nanopartículas de Fe y se empleó para remover As (V) en fase acuosa (Gutiérrez-Muñiz *et al.*, 2013).

1.6 Caracterización fisicoquímica y morfológica

En muchos campos de la química y de las ciencias de los materiales es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza morfológica y fisicoquímica de los sólidos, características que son determinadas por Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Análisis Termogravimétrico, Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier, Difracción de Rayos X y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.

1.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La MEB es una herramienta útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de muestras sólidas. Mediante ésta técnica es posible observar la superficie de un material a ampliaciones de hasta 100,000 veces, para conocer la morfología a escala micro y nanométrica de una muestra. El proceso de formación de la imagen se realiza dentro del microscopio electrónico de barrido, el cual se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella representando las características topográficas de la superficie. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación (Skoog *et al.*, 2001; Yacamán & Gasga, 1998).

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través de MEB es el análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Este análisis permite identificar el contenido de elementos químicos en un sólido. Como resultado, se obtiene un espectro químico de un punto concreto de la muestra, expresado por perfiles de línea (histogramas) que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos en la muestra (Skoog *et al.*, 2001; Yacamán & Gasga, 1998).

1.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La MET, es una técnica utilizada para la observación especial de cortes ultra finos, genera imágenes por medio de electrones acelerados que atraviesan la muestra como lo hace la luz en el microscopio óptico, los equipos actuales para MET tienen un poder de resolución de entre 0.15 y 0.25 nm y las imágenes que se obtienen se pueden amplificar por medio del sistema de óptica el cual puede suministrar aumentos variables hasta de 500,000 veces. Su principio de funcionamiento comienza con la generación de un haz de electrones emitidos por un filamento de tungsteno o una fuente de hexaboruro de lantano dirigidos hacia la muestra de estudio, una parte de los electrones generados rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de ella, este tipo de interacciones producen varios tipos de señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger y rayos X. Los electrones retrodispersados y secundarios no dan información de la superficie de la muestra, pero proporcionan una imagen topográfica de la misma. Los electrones absorbidos proveen información sobre la resistividad. Los Auger y los rayos X, por sus características permiten realizar el análisis químico de la muestra. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades en gris que corresponden al

grado de dispersión de los electrones incidentes (Skoog *et al.*, 2001; Vázquez & Echeverría, 2000).

1.6.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Con el ATG se determina la pérdida de masa a temperaturas específicas, la información que proporciona es cuantitativa. En este análisis se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada al ir aumentando su temperatura (normalmente de forma lineal con el tiempo). La curva que se obtiene representa la variación de la masa en función de la temperatura y suministra información sobre la estabilidad térmica. En este método, una variación de temperatura causa un cambio en la masa del analito, por tanto, está limitado en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación, a procesos como vaporización, sublimación y desorción. La descomposición gradual de la muestra se puede dar por capas, las más expuestas son la primeras en descomponerse (Skoog *et al.*, 2001).

1.6.4 Análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría en el infrarrojo se aplica a la determinación cualitativa de especies moleculares de todo tipo, se usa además para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas. La región más utilizada es la del infrarrojo medio que se extiende de 670 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , el principio de funcionamiento del espectrómetro consiste en hacer incidir un haz de luz, la cual es reflejada por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz que pasa sobre la muestra, estos son reenfocados a otro espejo y reflejados en el difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma, la luz dispersa es enviada a un detector generando una señal eléctrica, produciendo así un espectro de distribución donde se

observa la cantidad de energía absorbida por el material como función de la longitud de onda y es característica de cada uno de los grupos funcionales (Skoog et al., 2001).

1.6.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X, es una técnica que se basa en el fenómeno óptico conocido como difracción, provocado por la dispersión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia. En el caso particular de los rayos X, cuya longitud de onda se encuentra en el orden de nanómetros, su interacción con los materiales revela detalles acerca de su estructura cristalina y al comparar el patrón de difracción obtenido para una muestra en particular con los hallados en bases de datos especializadas es posible identificar sus parámetros de red (Crawshaw & Cameron, 2000). Para los estudios analíticos de difracción, la muestra se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo, de esta forma los numerosos cristales están orientados en todas las direcciones posibles y por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la ley de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles y relacione las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda (λ) de la radiación de rayos X incidentes y del espaciado interplanar d_{hkl} de los planos cristalinos (Skoog et al., 2001; Wada et al., 2010).

1.6.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis químico por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X proporciona información cualitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de las superficies de los sólidos, permite determinar el estado de oxidación de un elemento y las especies unidas al material, así mismo provee información sobre la

estructura electrónica de las moléculas. Esta herramienta se basa en la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática con fuentes de Al-K α y dual Mg/Al-K α ; con las cuales todos los elementos de la tabla periódica (excepto hidrógeno y helio) emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Un espectro XPS de amplio barrido en el intervalo de energías de enlace entre 0 y 1250 eV sirve para determinar la composición elemental de la muestra. Cada elemento tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región, mientras que la intensidad de cada pico en el espectro representa la cantidad relativa del elemento así como el estado químico (Skoog *et al.*, 2001).

1.7 Caracterización de la superficie

A lo largo del último siglo se han desarrollado una extensa variedad de métodos para la caracterización de las superficies, proporcionando valiosa información sobre su naturaleza física, el tipo de área, la rugosidad y el tamaño de poro. Por lo que el empleo en conjunto de estos métodos permitirá conocer las características y propiedades de CPa y CPa-Fe/TiO $_x$.

1.7.1 Área específica (A_e) y volumen de poro

El área superficial y porosidad son dos características importantes, que pueden afectar la calidad y la utilidad de muchos materiales. Propiedades como el tamaño de poro, fuerza, dureza, permeabilidad, selectividad, resistencia a tensiones térmicas, etc, pueden estar relacionadas con la estructura porosa del material. La IUPAC ha clasificado a los poros en tres categorías: microporos, que se refiere a todos los poros con un tamaño menor a 2 nm; mesoporos que incluye a los poros con un tamaño entre 2 a 50 nm y los macroporos con tamaño mayor a 50 nm (James, 2006). La determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET),

es una técnica que basa su funcionamiento en la adsorción de un gas inerte a nivel atómico sobre la superficie del material, la muestra es colocada dentro de una cámara para inducirle una corriente de N_2 , el cual se va adsorbiendo en la superficie de la muestra formando una monocapa en la superficie, una vez alcanzado este punto a medida que la presión relativa es mayor, el exceso de gas se adsorbe en forma de multicapas. La adsorción del gas en la superficie depende de: la cantidad de superficie expuesta, la temperatura, la presión del gas y la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Debido a la poca reactividad entre una superficie y un gas, las superficies de las muestras a analizar deben ser enfriadas con el fin de aumentar la adsorción del gas (Walton & Snurr, 2007). Como señal, el equipo detecta las variaciones en la presión relativa del sistema mediante transductores de presión generando una isoterma en función del gas adsorbido expresado en volumen contra la presión relativa correspondiente a la presión inicial entre la presión parcial del sistema (Guti & Castellan, 2006). Algunas de las isotermas generadas por este proceso se muestran en las Figura 1.4.

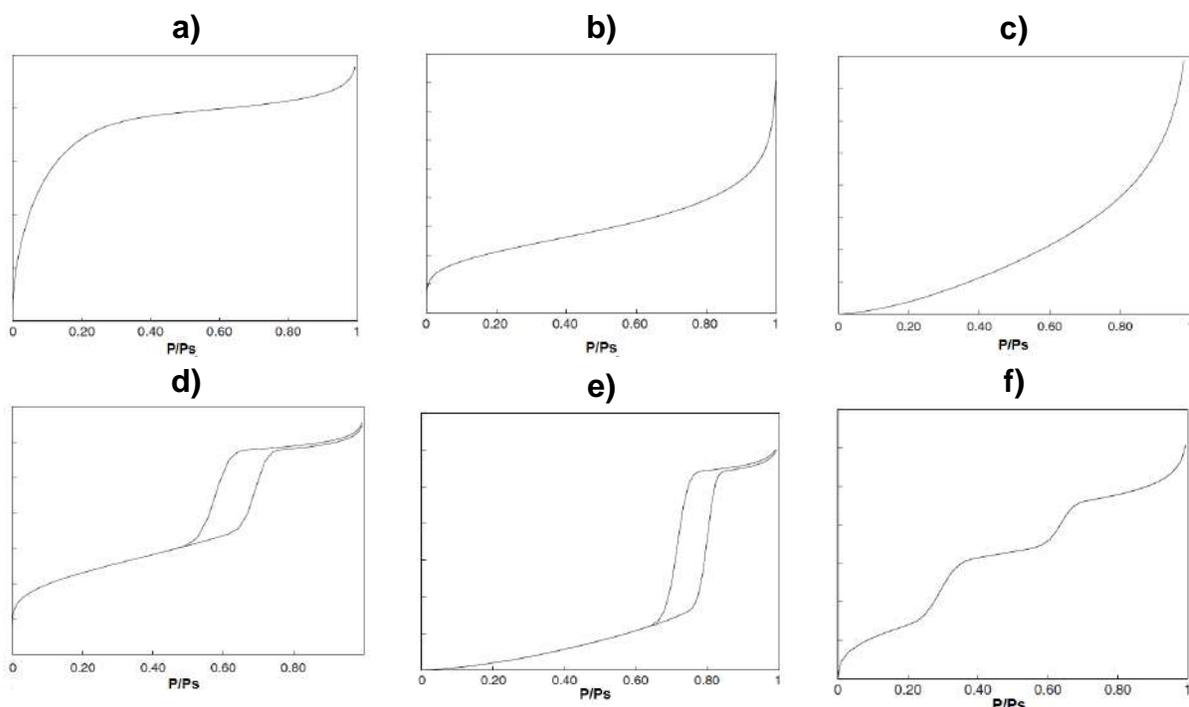


Figura 1.4: Isotermas de adsorción a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V y f) Tipo VI

La isoterma Tipo I es característica de un proceso de quimisorción o fisorción en un material que tiene los poros sumamente finos (microporos). La Tipo II se relaciona con un material que no es poroso o posiblemente macroporoso y que tiene una energía alta de adsorción. La Tipo III: corresponde a un material no poroso o posiblemente macroporoso y que tiene una energía baja de adsorción. La Tipo IV: es atribuida a materiales con mesoporos y que tiene alta energía de adsorción. Presenta a menudo histéresis atribuida al mesoporo. La Tipo V: es característica de un material que contiene mesoporos y tiene baja energía de adsorción. Contienen a menudo histéresis atribuida al mesoporo. La Tipo VI: es la menos probable e incluye tamaños de poro múltiples (James, 2006).

La superficie específica y la distribución de tamaño de poro, son parámetros que se determinan en la caracterización de los materiales, sin embargo conocer el tipo de carga eléctrica (positiva o negativa) de la superficie mediante la determinación del punto isoeléctrico también es importante, dicho concepto se explica a continuación.

1.7.2 Punto isoeléctrico

El punto isoeléctrico se determina en el pH en el que las cargas del material están en equilibrio, debido a la transferencia de iones $[H]^+$ y $[OH]^-$ hasta que la concentración alcanza su máximo y entonces el campo eléctrico es casi nulo. Este principio se puede explicar analizando la superficie de un sólido, en la cual se pueden encontrar cargas positivas o negativas debido a la ganancia o pérdida de protones, es decir, hay una compensación entre aniones y cationes (Noh & Schwarz, 1989; Subramanian *et al.*, 1988).

1.7.3 Densidad de sitios de superficie

La densidad de sitios se refiere a la cantidad de sitios activos de carga sobre la superficie de un material por unidad de área superficial. Esta afinidad de equilibrio superficial se puede determinar experimentalmente con titulaciones potenciométricas en función del pH. La titulación potenciométrica neutraliza los iones $[H]^+$ como una relación del volumen y concentración de iones $[OH]^-$. La previa hidratación del material, promueve la interacción iónica de la superficie en solución acuosa. La ecuación que relaciona los conceptos anteriormente expuestos, para la determinación de densidad de sitios de superficie es la ecuación 1.1 (Bell *et al.*, 1973):

$$N_S = \frac{(N_A - N_B)N}{(C_S)(S)(V_i)(10^{-3})(10^9)} \quad (1.1)$$

Donde:

- N_S Densidad de sitios de superficie (sitios/nm²).
- N_A Relación de los moles gastados de la concentración de $[OH]^-$ y los moles neutralizados del mismo ion, en el sólido.
- N_B Relación de los moles gastados de la concentración de $[OH]^-$ y los moles neutralizados del mismo ion, en el blanco.
- N Número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- $[C_S]$ Concentración del sólido (g/L).
- S Superficie de área específica (m²/g).
- V_i Volumen inicial de la suspensión (mL).

1.7.4 Cinética de hidratación

La hidratación de un material es importante durante el proceso de remoción, debido al proceso de difusión de los iones $[H]^+$ y $[OH]^-$. Este proceso de migración de iones hacia el material, se ve reflejado en el cambio de pH de la solución, al que se puede denominar hidratación. La cinética de hidratación gobierna los procesos fisicoquímicos

del material debido a la concentración de los iones $[H]^+$ y $[OH]^-$. Los sólidos en contacto con agua tienen carga eléctrica en su superficie, por un lado, la interfaz supone una carga eléctrica neta electrostática ya sea negativa o positiva y un número equivalente de contraiones que forman una capa en la fase acuosa. La determinación de las interacciones que ocurren entre los sorbentes y sorbatos con el medio son fundamentalmente importantes para explicar su comportamiento en los procesos de sorción/desorción (García-Rosales y Colín-Cruz, 2010).

1.8 Estudios de sorción

1.8.1 Cinética de sorción y modelos cinéticos

El estudio cinético, permite determinar la velocidad a la cual el sorbato pasa de la fase líquida a la fase sólida (Ho & McKay, 1999a). Se han propuesto diversos modelos cinéticos capaces de describir el mecanismo en el que transcurre el proceso de sorción. La cinética de sorción depende generalmente de la naturaleza química y física del sorbato y del sorbente, así como de la velocidad de agitación y temperatura del sistema. Los modelos más utilizados para ajustar los datos experimentales de la cinética, son el de pseudo-primer y pseudo-segundo orden (Ho & McKay, 1999b; Ho & McKay, 1999c).

1.8.1.1 Pseudo primer orden

El modelo de Lagergren o pseudo primer orden fue propuesto para la sorción del sistema sólido-líquido (Lagergren, 1898). Este modelo cinético es comúnmente utilizado para describir la capacidad de sorción de un soluto en fase acuosa, considera que la tasa de ocupación de los sitios de sorción es proporcional al número de vacantes existentes y depende principalmente de la concentración del sorbato en el medio (Oyebamiji *et al.*, 2009; Ho & Ofomaja, 2006). Dicho modelo no lineal se encuentra representado por la ecuación 1.2.

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1(t)} \right) \quad (1.2)$$

Donde:

q_e (mg/ g), representan la cantidad adsorbida de soluto en el equilibrio.

q_t (mg/ g), es la cantidad adsorbida de soluto al tiempo t .

k_1 (min^{-1}), es la constante de velocidad de sorción de Lagergren de pseudo primer orden.

1.8.1.2 Pseudo segundo orden

Este modelo es expresado por las ecuaciones 1.3 y 1.4, el cual relaciona al soluto con los sitios activos sobre la superficie del sorbente, asumiendo que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el sorbente. Por lo tanto, a medida que incrementa el tiempo de contacto entre el soluto y sorbente, la concentración de soluto sobre la superficie del material aumenta parabólicamente hasta llegar a un punto de saturación. (Ho & McKay, 1999b, Ho, 2006; Ho *et al.*, 2001).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \bullet q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.3)$$

Despejando a q_t :

$$q_t = \frac{k_2 \bullet q_e^2 \bullet t}{(1 + k_2 \bullet q_e \bullet t)} \quad (1.4)$$

Donde:

q_e (mg/ g), representan la capacidad de sorción en el equilibrio.

q_t (mg/ g), cantidad adsorbida de soluto al tiempo t .

k_2 (min^{-1}), es la constante de velocidad de sorción de Lagergren de pseudo segundo orden.

1.8.2 Isoterma de sorción y modelos

Una isoterma de sorción es una gráfica que muestra el equilibrio de una superficie entre el compuesto sorbido y el remanente de la disolución, en función de la concentración de ésta última. La forma más usual de representar ésta distribución es expresando la cantidad de soluto sorbido por unidad de peso del adsorbente (q_e), como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio (C_e), a una temperatura fija (t); esto se conoce como isoterma de sorción. Existen numerosas expresiones matemáticas tratando de explicar los mecanismos termodinámicos de sorción. Los cuales se pueden ajustar a los datos experimentales, considerando las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas del material.

1.8.2.1 Modelo de Langmuir

Este modelo está representado por la ecuación 1.5 (Langmuir, 1918), en donde se relaciona la sorción en la superficie de un material sólido y se aplica tanto para la sorción física como química. Se basa en los supuestos de que las moléculas retenidas son similares e independientes de la superficie de contacto; las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas; cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula y se disponen en forma de monocapa y todos los sitios son energéticamente equivalentes, además no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración libre y a la fracción desocupada de los sitios disponibles (Volesky, 2003; Ho *et al.*, 2001).

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{(1 + k_L \cdot C_e)} \quad (1.5)$$

Donde:

q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato retenido en el sorbente (sólido) en equilibrio o capacidad de sorción en el equilibrio.

q_m (mg/g) es la cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre el adsorbente o la concentración máxima a remover.

C_e (mg/L) es la concentración de soluto en la solución cuando está en el equilibrio.

K_L (L mg⁻¹) es la constante de Langmuir relativa a la energía de adsorción en monocapa o constante de sorción en el equilibrio.

1.8.2.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich se expresa a partir de la ecuación 1.6, no considera la formación de una monocapa homogénea durante el proceso de sorción, sino una superficie heterogénea con sorción en cada sitio (Freundlich, 1906), por lo tanto no se puede aproximar a una capacidad adsorptiva de saturación máxima, ya que la superficie se va modificando a medida que el proceso de sorción avanza (Volesky, 2003; Ho *et al.*, 2003). La relación de equilibrio en sorbentes se puede describir mediante la relación de Freundlich siempre y cuando no exista asociación o disociación de las moléculas después de ser sorbidas en la superficie y una completa ausencia de quimisorción. Es decir, la sorción debe ser puramente un proceso físico sin cambio en la configuración de las moléculas.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.6)$$

Donde:

q_e (mg/g), es la capacidad de sorción al equilibrio ó cantidad adsorbida por un peso unitario del adsorbente.

K_F (mg/L), es la constante de equilibrio de Freundlich relativa a la capacidad de adsorción.

C_e (mg/L), es la concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio.

n (adimensional), es la constante de adsorción que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

1.9 Parámetros termodinámicos

Los cambios energéticos asociados a la temperatura durante el proceso de sorción son descritos por los parámetros termodinámicos entalpía (ΔH° , kJ/mol) y entropía (ΔS° , kJ/mol °K) útiles para definir si la reacción de sorción es endotérmica o exotérmica, mientras que la energía libre de Gibbs (ΔG° , kJ/mol) indica la espontaneidad del proceso de sorción (ecuación 1.7).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.7)$$

Estos parámetros pueden ser calculados a partir de los datos experimentales obtenidos del proceso de adsorción a diferentes temperaturas y utilizando la ecuación de Van't Hoff (ecuación 1.8) que relaciona los cambios de temperatura (T°) con la constante de equilibrio obtenida al ajustar los datos experimentales al modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir (Li *et al.*, 2010; García-Rosales *et al.*, 2011; Osman *et al.*, 2012).

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^\circ} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.7)$$

Donde:

R (8.314J/(mol °K), es la constante de los gases ideales

T (°K), Temperatura absoluta.

K Es la constante obtenida del ajuste de los modelos de la isoterma (Langmuir, Freundlich).

ΔH° (kJ/mol), Entalpía.

ΔS° (kJ/mol K), Entropía.

2 PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental se divide en 3 etapas. La primera involucra el acondicionamiento físico de la cáscara de piña (CPa) y la síntesis de las nanopartículas de Fe/TiO_x. La segunda se centra en la caracterización de los materiales por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). La caracterización de la superficie incluye la determinación del punto isoeléctrico, la densidad de los sitios activos de superficie, la cinética de hidratación y el área específica mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

En la tercera etapa se desarrollan los estudios cinéticos de la remoción de As (V) en función del cambio de temperatura utilizando CPa y CPa-Fe/TiO_x y el ajuste de los datos a los modelos matemáticos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Se incluyen los experimentos de las isotermas en función del cambio de pH y de masa a 20 °C; las isotermas en función de la concentración inicial de As (V) se realizaron a 20, 30, 40 y 50 °C posteriormente estos datos experimentales se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich y los resultados se utilizaron para calcular los parámetros termodinámicos de CPa y CPa-Fe/TiO_x. La Figura 2.1 muestra el diagrama de bloques general del desarrollo experimental.

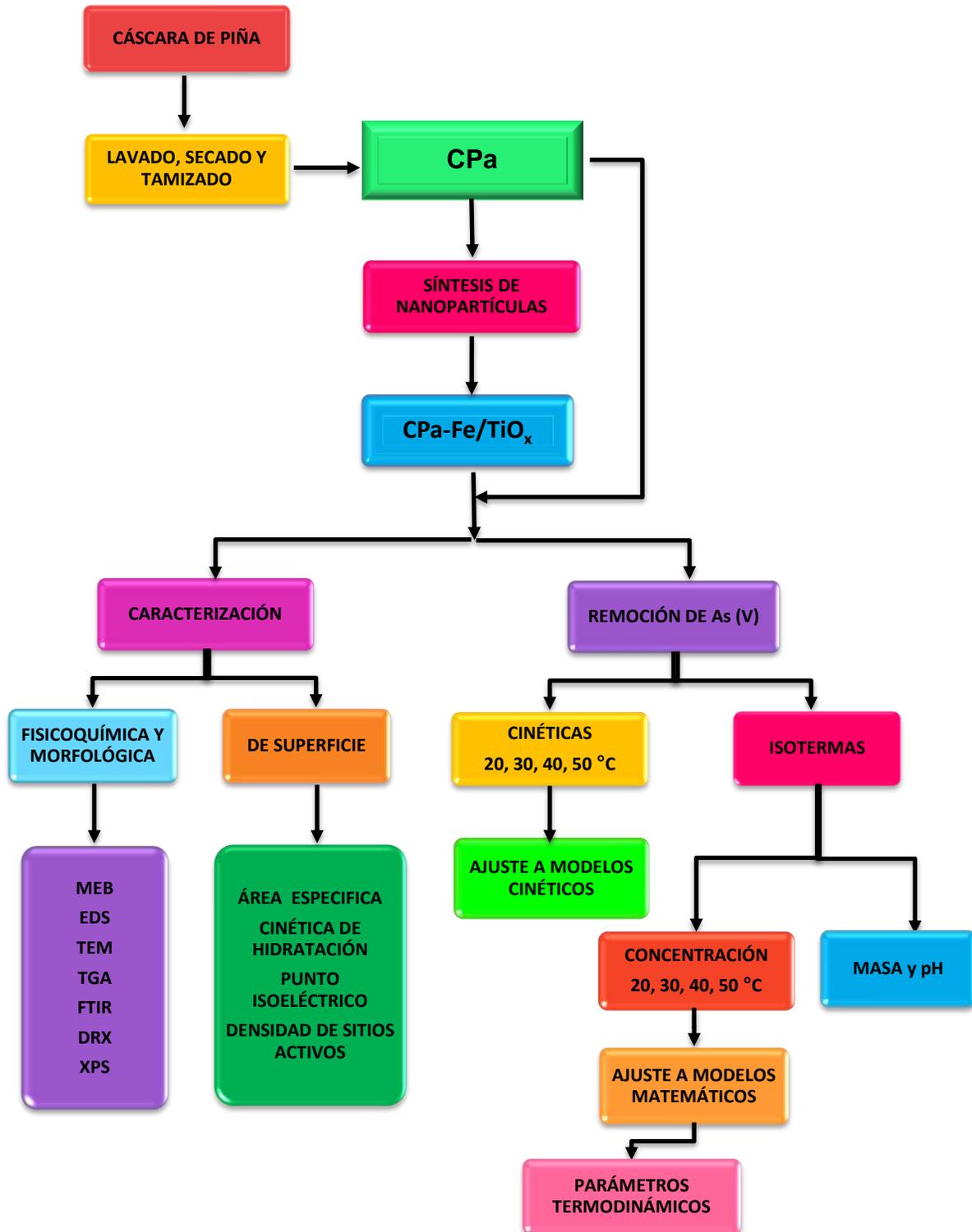


Figura 2.1: Diagrama de bloques de la parte experimental

Estudio de la viabilidad del uso de *Ananas comosus* con nanopartículas de Fe/TiO_x para la remoción de As (V) en fase acuosa

2.1 Acondicionamiento físico de la cáscara de piña y síntesis de nanopartículas de Fe/TiO_x

La recolección de la materia prima se realizó en el mercado del Municipio de Atlacomulco Estado de México. Las cáscaras de piña se lavaron, se secaron en una estufa a 40 °C por 4 días, se molieron en un molino eléctrico y tamizaron a un tamaño de partícula de 20 mallas, en seguida el material se lavó repetidas veces con agua desionizada caliente (70 °C) hasta que el agua de lavado resultó incolora, finalmente el material se secó a 40 °C durante 48 h.

Para la síntesis de las nanopartículas de Fe/TiO_x en CPa, en un reactor se adicionaron 10 mL de agua con 1 mL de Ti(OCH(CH₃)₂)₄, la solución se agitó durante 15 minutos. En otro reactor se colocaron 20 mL de una solución 1M de FeCl₃6H₂O y puso en agitación constante por 15 min, posteriormente se le agregaron los 10 mL de la solución de Ti(OCH(CH₃)₂)₄ y se continuó agitando hasta obtener una mezcla homogénea, en seguida se adicionaron 2.5 g de CPa, el reactor fue sellado y la mezcla se dejó en agitación constante por 24 h. Después del tiempo de contacto a esta suspensión se le adicionaron 100 mL de NaBH₄ el material resultante se filtró, secó e identificó como CPa-Fe/TiO_x.

2.2 Caracterización fisicoquímica y morfológica

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Para el estudio por MEB se utilizó un microscopio electrónico marca JEOL JSM, modelo 5900 LV. Las muestras de CPa y CPa-Fe/TiO_x sin y con arsénico se colocaron en un porta muestra de aluminio sobre una cinta de carbón y se recubrieron con un baño de oro por 120 segundos usando un equipo Dento Vacumm modelo Desk[®] II. Para el EDS se utilizó una sonda OXFORD[®] 7279. Se hicieron 5 análisis elementales por cada muestra.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La preparación de la muestra consistió en disgregar las nanopartículas de Fe/TiO_x utilizando etanol y un baño de ultrasonido, posteriormente se depositó una gota de la solución sobre una rejilla de Cu y se procedió a realizar el análisis usando un microscopio JEOL[®] 2010 operando a 200 kV.

2.2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Para determinar las características térmicas de degradación de CPa se utilizó un Calorímetro STAP PT 1600 marca LINSEIS[®] con flujo de aire de 100 mL/min, para obtener un análisis más preciso se usó el modo de ATG y DTA, se consideró un intervalo de temperatura de 15 a 900 °C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2.4 Análisis por espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar los grupos funcionales involucrados es el proceso de sorción, algunas muestras de CPa y CPa-Fe/TiO_x con y sin arsénico, se analizaron en la región del infrarrojo medio, utilizando un equipo VARÍAN[®] 640-IR en el intervalo de número de onda de 500 a 4000 cm⁻¹ con 10 barridos y tamaño de paso de 4 cm⁻¹.

2.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar las fases cristalográficas presentes en CPa y CPa-Fe/TiO_x se utilizó el método de polvos, se empleó un difractómetro SIEMENS[®] D5000 acoplado a un

tubo de rayos X, con un ánodo de Cu. Los análisis se realizaron a distancia angular 2θ comprendida entre 0° y 60° .

2.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El estudio de los estados energéticos de los materiales antes y después del proceso de sorción de As (V), se realizó con el espectrofotómetro de Rayos X Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer®, operando con una fuente de fotoelectrones de Al(K α). El equipo ejecutó 10 barridos por muestra en modo de lente normal, con tamaño de apertura de 400 μm y energía de tamaño de paso de 0.1 eV.

2.3 Caracterización de la superficie

2.3.1 Área específica (A_e) y volumen de poro

Para esta determinación 0.25 g de CPa y de CPa-Fe/TiO $_x$ respectivamente se colocaron en 2 celdas de cuarzo, las muestras fueron desgasificadas por 17 h a 100°C y 2.374×10^{-5} Pa. Posteriormente, las celdas se colocaron en un equipo BEL Japan Inc. modelo Gemini® 2360 con N $_2$ como gas de operación a 77.49 kPa y se manipuló mediante el método BET multipunto.

2.3.2 Punto isoelectrónico

Para la determinación del punto isoelectrónico se utilizaron tubos de polipropileno con diferentes cantidades de CPa o CPa-Fe/TiO $_x$ respectivamente: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08, 0.10, 0.20, 0.40 y 0.50 g, enseguida se pusieron en contacto con 10 mL de agua deionizada. Para asegurar la completa hidratación de los materiales el contacto se llevó a cabo durante 24 h en agitación continua a temperatura ambiente,

transcurrido éste tiempo, se midió el pH de cada suspensión empleando un potenciómetro Hanna Instruments® (pHmeter) HI8915.

2.3.3 Densidad de sitios de superficie

En un reactor con atmósfera inerte, 0.20 g de CPa o CPa-Fe/TiO_x se pusieron en contacto con 30 mL de una solución de NaClO₄ y se dejaron en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se midió el pH y se ajustó a 2 usando la HClO₄, en seguida la suspensión se tituló con NaOH hasta llegar a pH=12, se registró el cambio de pH en la suspensión con respecto al volumen agregado de NaOH, con un potenciómetro Hanna Instruments® (pH meter) HI8915. De la misma forma se tituló un blanco (30 mL de NaClO₄ 0.1 M) de referencia por cada material. Con los datos obtenidos de la titulación y el valor del área específica se cuantificó la densidad de sitios de superficie para CPa ó CPa-Fe/TiO_x empleando la ecuación 1.1.

2.3.4 Cinética de hidratación

Para determinar la cinética de hidratación se introdujeron 0.05 g de CPa o CPa-Fe/TiO_x en 15 tubos de polipropileno, enseguida se adicionaron 10 mL de agua desionizada y se pusieron en contacto a diferentes tiempos: 0.08, 0.167, 0.33, 0.50, 0.66, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 16, 24 y 48 h con agitación continua a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de contacto, se midió el pH de cada muestra con un potenciómetro Hanna Instruments® (pHmeter) HI8915.

2.4 Estudios de sorción As (V)

Los experimentos de sorción de As (V) fueron realizados por lotes, se utilizó un estándar de pentóxido de arsénico (As₂O₅) marca MERCK® con el cual se preparó

una solución patrón de 998 mg/L. La determinación de la concentración de arsénico en los remanentes de cada muestra se realizó mediante un equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA) Thermo Scientific® con generación de hidruros UP100 a una longitud de onda de 193.7 nm. Los porcentajes de remoción de As (V) y la capacidad de sorción q_e (mg/g) fueron calculados usando las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente.

$$\% \text{Remoción} = \left[1 - \frac{C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2.2)$$

Dónde: C_0 (mgL^{-1}) es la concentración inicial y C_e es la concentración de equilibrio; M (g) es el peso del material sorbente y V (L) es el volumen de la solución.

2.4.1 Cinéticas de sorción con CPa y CPa-Fe/TiO_x

La cinética de As (V) se realizó en tubos de polipropileno en donde se colocaron 0.06 g de CPa o de CPa-Fe/TiO_x con 10 mL de una solución de 100 mg/L de As (V), los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20 °C, 30 °C, 40 °C y 50 °C, a los siguientes tiempos de contacto: 15, 30 y 45 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 16 y 24 h. Cada muestra se centrifugó a 2500 rpm por 6 minutos, se separó el remanente líquido, se acidificó con HNO₃ y se determinó la concentración de As (V) por AA.

2.4.2 Isoterma en función de la concentración inicial de As (V)

Para evaluar la capacidad de sorción de los materiales en función de la concentración, en tubos de polipropileno se colocaron 0.06 g de CPa o de CPa-Fe/TiO_x, se prepararon las siguientes concentración de As (V): 10, 20, 30, 40, 50, 60,

70, 80, 90, 100, 150 y 200 mg/L de As (V) y se agregaron 10 mL de cada una de ellas a los tubos. Los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20 °C, 30 °C, 40 °C y 50 °C, las muestras estuvieron en contacto durante 24 h. Posteriormente, cada tubo se centrifugó a 2500 rpm por 6 minutos, se separó el remanente líquido, se acidificó con HNO₃ y se determinó la concentración de As (V) por AA.

2.4.3 Isotherma en función de la masa de CPa y CPa-Fe/TiO_x

Para evaluar la capacidad de sorción de los materiales en función de la cantidad de masa. En tubos de polipropileno se colocaron las siguientes cantidades de masa de CPa o de CPa-Fe/TiO_x: 0.010, 0.020, 0.030, 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 0.100, 0.125 y 0.150 g, en seguida a cada tubo se le adicionaron 10 mL de una solución de 100 mgL⁻¹ de As (V), los experimentos se realizaron a 20 °C con agitación continua durante 24 h. Posteriormente, cada muestra se centrifugó a 2500 rpm por 6 minutos, se separó el remanente líquido, se acidificó con HNO₃ y se determinó la concentración de As (V) por AA.

2.4.4 Isotherma en función del pH

Para evaluar la capacidad de sorción de los materiales en función del cambio de pH, en tubos de polipropileno se colocaron 0.06 g de CPa o CPa-Fe/TiO_x, en seguida a cada tubo se les adicionaron 10 mL de una solución de 100 mgL⁻¹ de As (V), el valor de pH inicial se ajustó por adición de pequeños volúmenes de HNO₃ y/o NaOH. Los experimentos se realizaron en un rango de pH de 1 a 12 a 20 °C con agitación continua durante 24 h. Posteriormente, cada muestra se centrifugó a 2500 rpm por 6 minutos, se separó el remanente líquido, se acidificó con HNO₃ y se determinó la concentración de As (V) por AA.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Acondicionamiento físico de la cáscara de piña y síntesis de Fe/TiO_x en CPa

En la Figura 3.1 a) se observa a la cáscara de piña después de su acondicionamiento físico, la cual presenta apariencia granular de color café claro. Para los estudios de sorción y para el acondicionamiento de CPa con Fe/TiO_x, se utilizó un tamaño de partícula de 0.833 mm, este parámetro es un factor importante, debido a que está relacionado con la capacidad de sorción del material, mientras más pequeña sea la partícula, la remoción del contaminante será más efectiva debido al aumento de área específica (Blázquez *et al.*, 2005; Vallejo-Puerta *et al.*, 2008). En la Figura 3.1 b) se presenta la fotografía de CPa-Fe/TiO_x, este material presenta una coloración gris y opaca, se observa la presencia de un polvo muy fino que recubre la superficie de CPa y que corresponde a las nanopartículas de Fe/TiO_x.



Figura 3.1: Materiales obtenidos, a) CPa y b) CPa-Fe/TiO_x

3.2 Caracterización fisicoquímica y morfológica

3.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

En la Figura 3.2 a) se presenta la micrografía de CPa, en la cual se observan dos tipos de superficies, una de aspecto fibroso con forma de entramado (parte interna) y otra rugosa (parte externa) que se caracteriza por tener nódulos esféricos de Si de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de diámetro, tal como se observa en la Figura 3.2 b). En la Figura 3.2 c) se muestra la micrografía de la sección interna de CPa, donde se observan estructuras huecas de forma pentagonal, que se van uniendo y sobreponiendo periódicamente formando un panal, resultados similares han sido reportados para las hojas de la corona de la piña (Gutiérrez-Muñoz *et al.*, 2013; Foo & Hameed, 2012). CPa tiene una composición elemental semicuantitativa de: C (53.53 w%), O (42.72 w%), Si (2.30 w%), Al (0.70 w%) y Ca (0.74 w%). El O y C son los elementos principales, debido a la presencia de la celulosa, hemicelulosa y lignina mientras que la existencia del Si, Al y Ca se debe a que estos son incorporados en la estructura de la planta a través de los nutrientes que esta toma del suelo (Sipião *et al.*, 2011; Silverstein & Kezdy, 1975; Sena *et al.*, 2013).

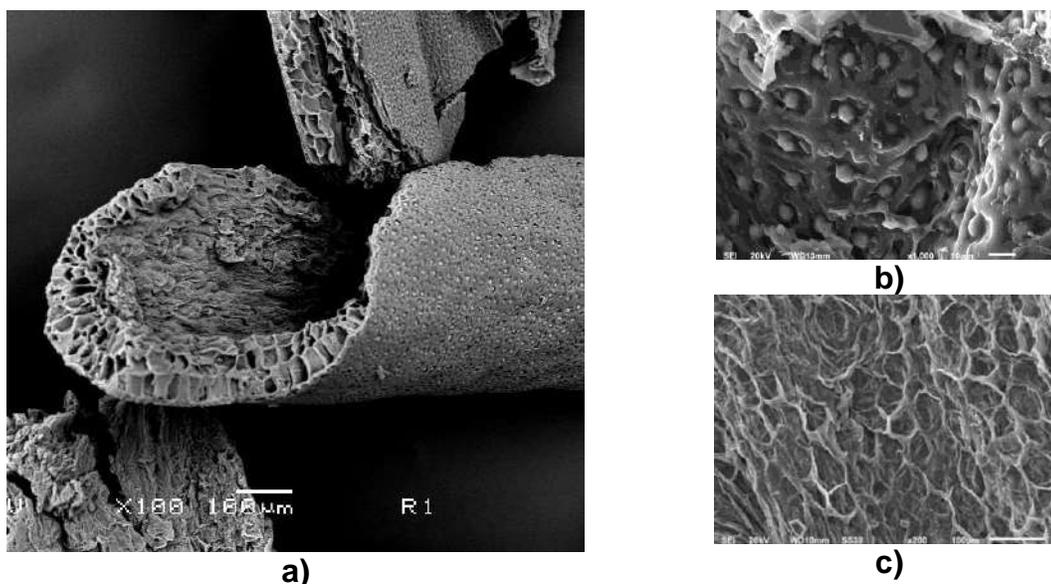


Figura 3.2: a) Morfología de CPa a 100X, b) sección externa a 1000X y c) sección interna a 200X

En la Figura 3.3 se presentan las micrografías de CPa después del proceso de remoción de As (V). Los resultados de la composición elemental muestran que además del C (53.68 w%), O (42.08 w%), Si (3.48 w%), Al (0.40 w%), Ca (0.18 w%), este material contiene arsénico en un 0.19 w%. La Figura 3.3 a) corresponde a la muestra con el máximo porcentaje de remoción obtenido a un pH=12, se observa el agrietamiento de la superficie, la Figura 3.3 b) permite ver que algunos de los nódulos de Si sufrieron alteraciones durante el proceso de sorción. En la Figura 3.7 c) se presenta la micrografía de CPa después del proceso de remoción a pH=7, en la cual se observa que los nódulos de silicio se desprenden de la superficie, estos cambios pueden atribuirse a la influencia del pH del medio.

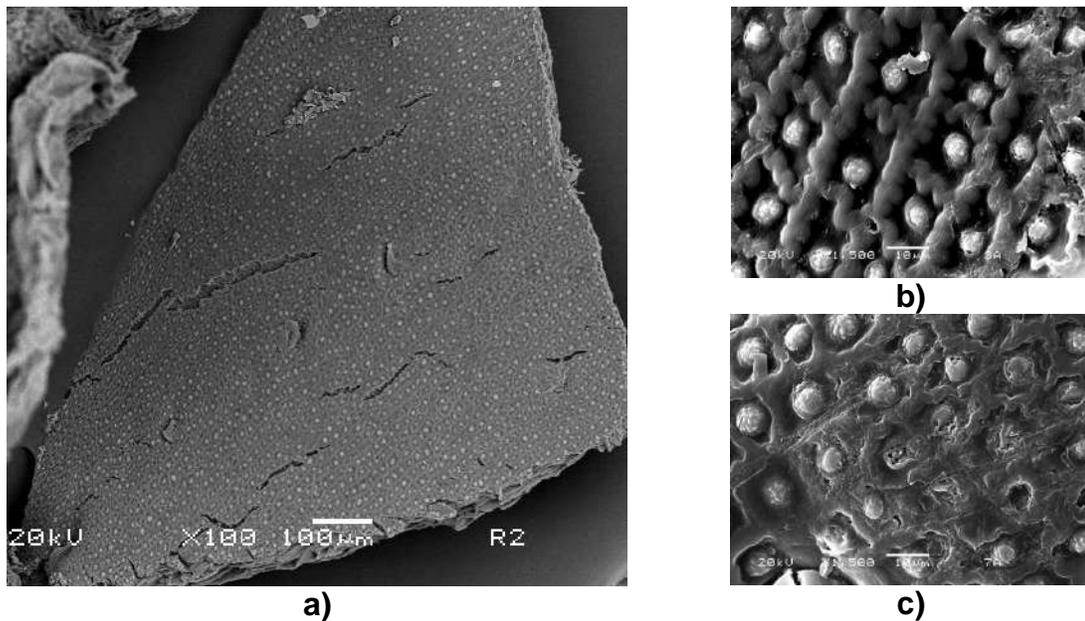


Figura 3.3: a) Morfología de CPa a 100X después del proceso de sorción de As (V), b) pH 12 a 1500X y c) pH 7 a 1500X

En la Figura 3.4 a) se presenta la micrografía de CPa-Fe/TiO_x, en la cual se observan las nanopartículas de Fe/TiO_x distribuidas de forma homogénea sobre la superficie de CPa, sin embargo existen algunos aglomerados sobre la superficie. Los porcentajes en peso de los elementos presentes en esta muestra son: C (41.03 w%), O (39.04 w%), Si (3.90 w%), Al (0.68 w%), Ca (0.35 w%), Na (1.91 w%), Ti (4.57 w%) y Fe (8.51 w%). En la Figura y 3.4 b) se observa que las nanopartículas son esféricas

con un tamaño promedio de 74.9 nm de diámetro (Figura 3.4 c). En la literatura se han reportado nanopartículas con tamaños de diámetro en un intervalo de 20 a 200 nm (Chatterjee *et al.*, 2003; Shin *et al.*, 2011).

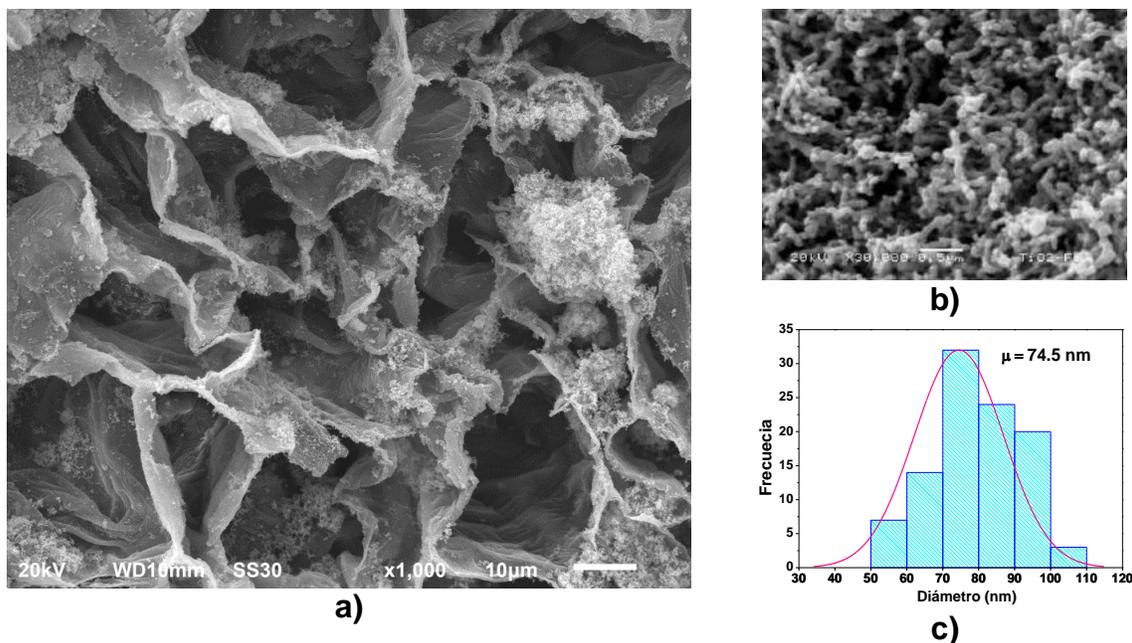


Figura 3.4: a) Micrografía de CPa-Fe/TiO_x a 1000X, b) nanopartículas de Fe/TiO_x a 30000X y c) distribución de tamaño de las nanopartículas de Fe/TiO_x

En la Figura 3.5 a) se presenta la micrografía de CPa-Fe/TiO_x con As (V) a pH=1, la muestra analizada corresponde al máximo porcentaje de remoción obtenido, se observa en la imagen que algunos de los nódulos de Si se deterioraron, también es posible distinguir que el material se ha erosionado y que las nanopartículas de Fe/TiO_x siguen presentes en la superficie del soporte aunque se han acumulado en algunas zonas. En la Figura 3.5 b) se presenta la micrografía de CPa-Fe/TiO_x con As (V) a pH 7, en la cual se observa que la parte interna de CPa presenta una deformación de las fibras que la constituyen además las estructuras en forma de panal se plegaron, sin embargo se siguen conservando las nanopartículas tanto en el interior como en su exterior. En ambas muestras se observan cambios en la morfología de CPa-Fe/TiO_x los cuales pueden ser atribuidos al pH y al proceso de sorción de As (V). La composición elemental de CPa-Fe/TiO_x con As (V) es: C (38.78

w%), O (34.84 w%), Si (1.99 w%), Al (0.47 w%), Ca (0.28 w%), Na (3.12 w%), Ti (5.89 w%), Fe (10.64 w%) y As (4.29 w%).

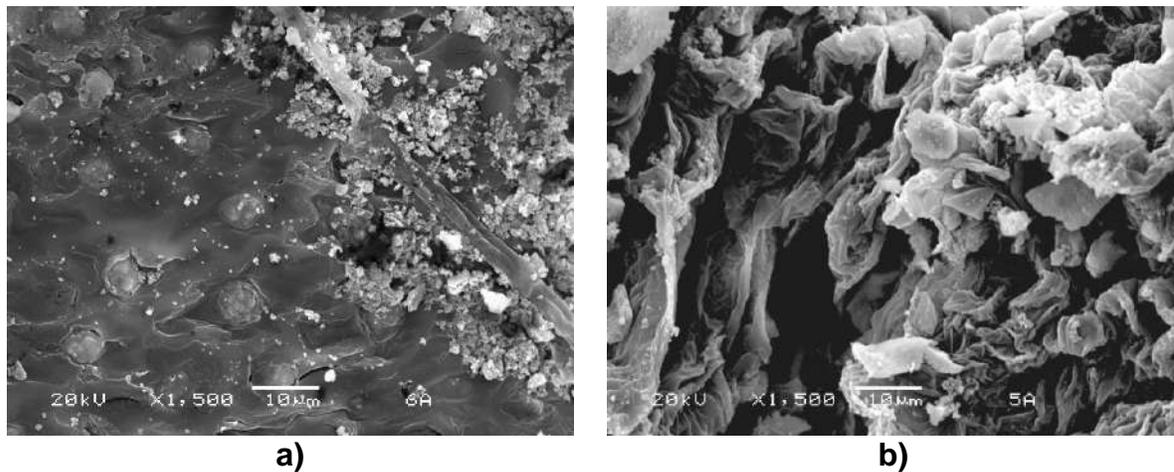


Figura 3.5: Morfología de CPa-Fe/TiO_x a 1500X con As (V) sorbido, a) a pH=1 y b) a pH=7

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La imagen obtenida a partir del análisis por MET de las nanopartículas bimetálicas Fe/TiO_x se muestra en la Figura 3.6 a) la imagen muestra que las nanopartículas son de morfología esférica y tienen un tamaño promedio de 5.7 nm de diámetro de acuerdo al gráfico de distribución de tamaño de partícula de la Figura 3.6 b). Autores como Sun *et al.*, (2012), Hung *et al.*, (2008) y Pearce *et al.*, (2012) reportan nanopartículas de morfología similares a las obtenidas y que su tamaño depende de la relación Fe/Ti, durante el proceso de síntesis observan que al utilizar una cantidad de Fe mayor a la de Ti es posible obtener nanopartículas menores a los 20 nm, por lo tanto en esta investigación las nanopartículas se sintetizaron con una relación molar Fe/Ti de 2:1, lo cual permitió obtener nanopartículas homogéneas menores a los 10 nm sin formación de impurezas y con una distribución uniforme sobre la superficie del material de soporte, como lo demuestran los resultados obtenidos por MEB y MET.

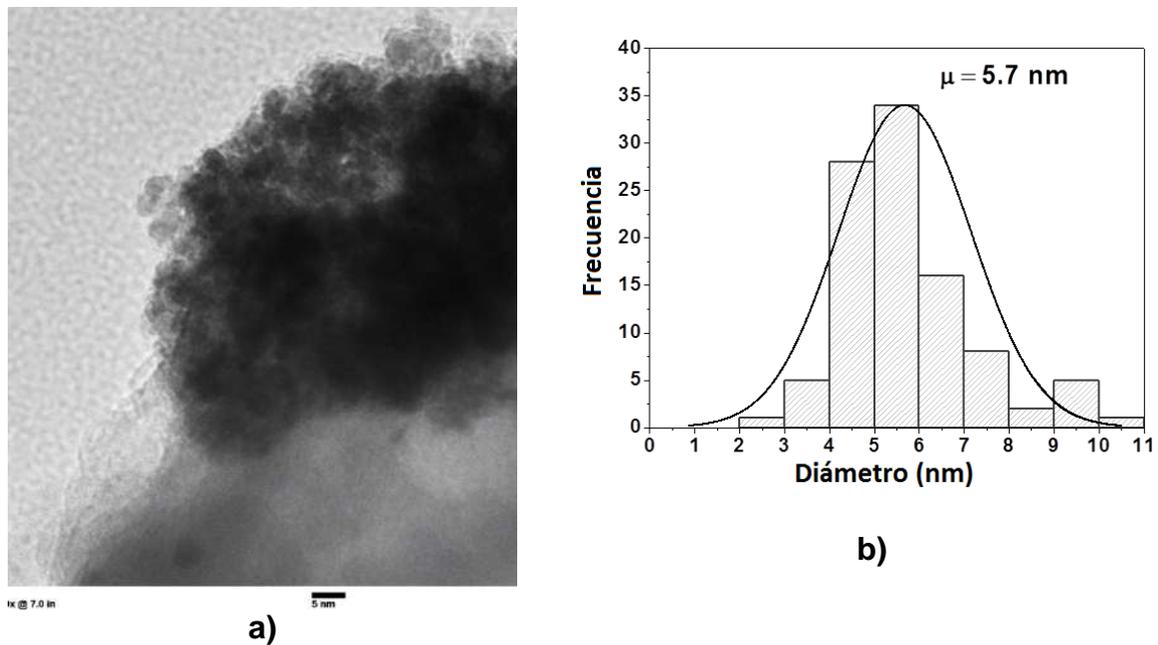


Figura 3.6: a) Microscopía electrónica de transmisión, b) distribución de tamaño de las nanopartículas bimetálicas de Fe/TiO_x

3.2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Los resultados de estabilidad térmica de CPa se presentan en la Figura 3.7. De acuerdo al gráfico la primera disminución de peso registrada fue de 12 % entre 50 °C y 200 °C que se asocia a la pérdida de agua y de algunas moléculas de peso ligero unidas a la celulosa (Kamsonlian *et al.*, 2011; Xiuyin *et al.*, 2010). La segunda reducción es de 28 % entre 200 °C y 315 °C, esto se puede atribuir a la degradación de la hemicelulosa, pectina, lignina y celulosa (Kim & Eom, 2001). También entre 315 °C y 425 °C hay una pequeña disminución de peso del 8 % asociada a la degradación de la hemicelulosa. Entre 425 °C y 525 °C se produce una pérdida del 24 % aproximadamente, que se puede atribuir a la descomposición de la celulosa y la lignina, que se degradan a temperaturas de hasta 500 °C (Rachini *et al.*, 2009). Finalmente entre 525 °C y 900°C, el material se convierte en cenizas con una pérdida de peso total del 72 %. La curva DTG tiene dos picos endotérmicos principales, el primero alrededor de 300 °C y el segundo a 450 °C que corresponden

a las dos etapas de la degradación del material con reducciones de peso del 28 % y 24 % respectivamente. El ATG indica que CPa se puede utilizar como un soporte resistente, esto es atribuido a la fracción celulósica de CPa presente en forma de fibras lignocelulósicas que le confieren rigidez y estabilidad como lo reporta Sena *et al.*, (2013) y Leao *et al.*, (2009).

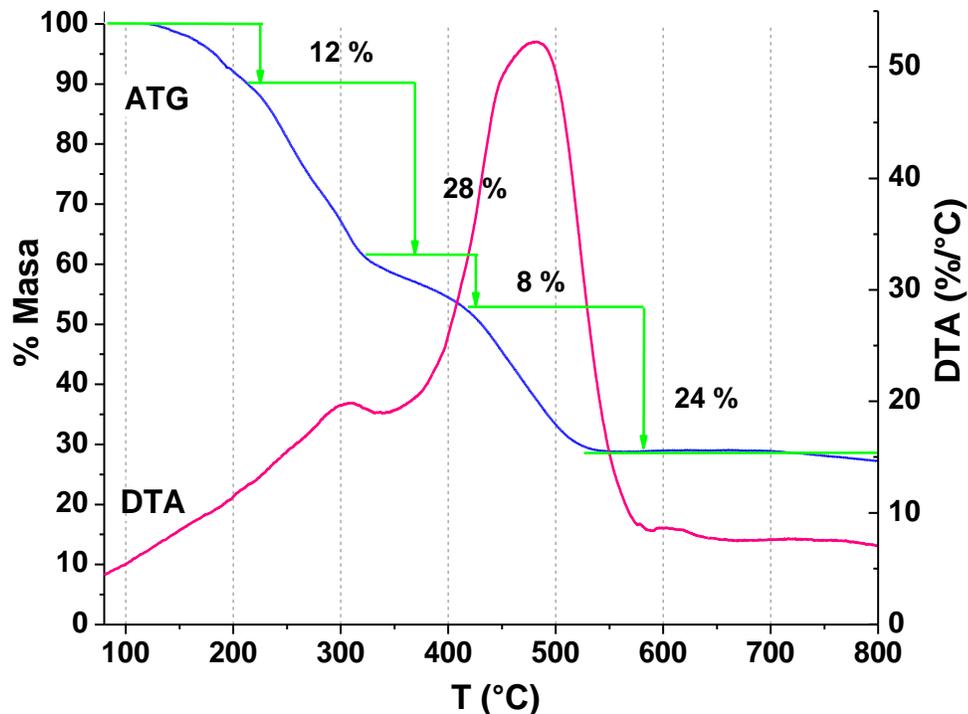


Figura 3.7: Análisis termogravimétrico de CPa

3.2.4 Análisis por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.8 se presentan los resultados del análisis por FTIR de CPa y CPa-Fe/TiO_x antes y después del proceso de sorción de As (V). La Figura 3.8 a) corresponde al espectro de CPa. Las bandas de absorción se asignan con los siguiente grupos: -OH (3310 cm⁻¹), C-H (2924 cm⁻¹), metoxi, metil éter O-CH₃ (2851 cm⁻¹), acetilo y enlaces C-O característicos de la hemicelulosa (1738 cm⁻¹), C=O

(1657 cm^{-1}), O-H (1371 cm^{-1}), fenol-éter de la lignina (1261 cm^{-1}), C-O por estiramiento de los grupos alcohol presentes en la celulosa (1035 cm^{-1}) y del enlace C-O-H (618 cm^{-1}). Las bandas de absorción de los hidroxilos y carboxilos están relacionados con la presencia de agua, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y los polisacáridos como la celulosa, hemicelulosa y lignina (Xu *et al.*, 2013a; Barnette *et al.*, 2012; Sena *et al.*, 2013; Hameed *et al.*, 2009; Akar & Celik, 2011).

El espectro de CPa después del proceso de sorción de As (V) se presenta en la Figura 3.8 b), en el cual se observa cambio en la intensidad de 3 bandas de absorción ubicadas a 2851 cm^{-1} del grupo O-CH₃, a 1731 cm^{-1} del C-O y a 1371 cm^{-1} del O-H, adicionalmente se identifica otra a 828 cm^{-1} , que de acuerdo a Dong *et al.*, (2012) y Guan *et al.*, (2008) corresponde a un enlace As-O, el cual se presenta entre 823-833 cm^{-1} . Los cambios observados indican que CPa remueve iones arseniato en fase acuosa a través de la interacción con los grupos O-CH₃ y O-H.

La Figura 3.8 c) presenta el espectro de CPa-Fe/TiO_x que al compararse con el espectro de CPa de la Figura 3.8 a) se observa el desplazamiento y el aumento de la intensidad de las bandas ubicadas a: 3316 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} y 1241 cm^{-1} como resultado del acondicionamiento de CPa con las nanopartículas de Fe/TiO_x, también se observan 2 bandas nuevas, la primera a 590 cm^{-1} de un enlace Fe-O y la segunda a 545 cm^{-1} asociada a Ti-O que se presenta entre 700-400 cm^{-1} (Aliahmad & Moghaddam, 2013, Jabeen *et al.*, 2013; Mohammadi & Fray, 2012 y Hernández *et al.*, 2008).

En la Figura 3.8 d) se presenta el espectro FTIR de CPa-Fe/TiO_x después de la sorción de As (V), como resultado de la interacción de este material con los iones arseniato las bandas ubicadas a 1371 cm^{-1} , 590 cm^{-1} y 545 cm^{-1} se han alargado y estas se asocian con los enlaces O-H, Fe-O y Ti-O respectivamente. Las bandas que se observa a 900 cm^{-1} y 824 cm^{-1} se asocian a los complejos Fe-O-As y Ti-O-As respectivamente, formados durante el proceso de sorción (Goldberg & Johnston, 2001; Pena *et al.*, 2006).

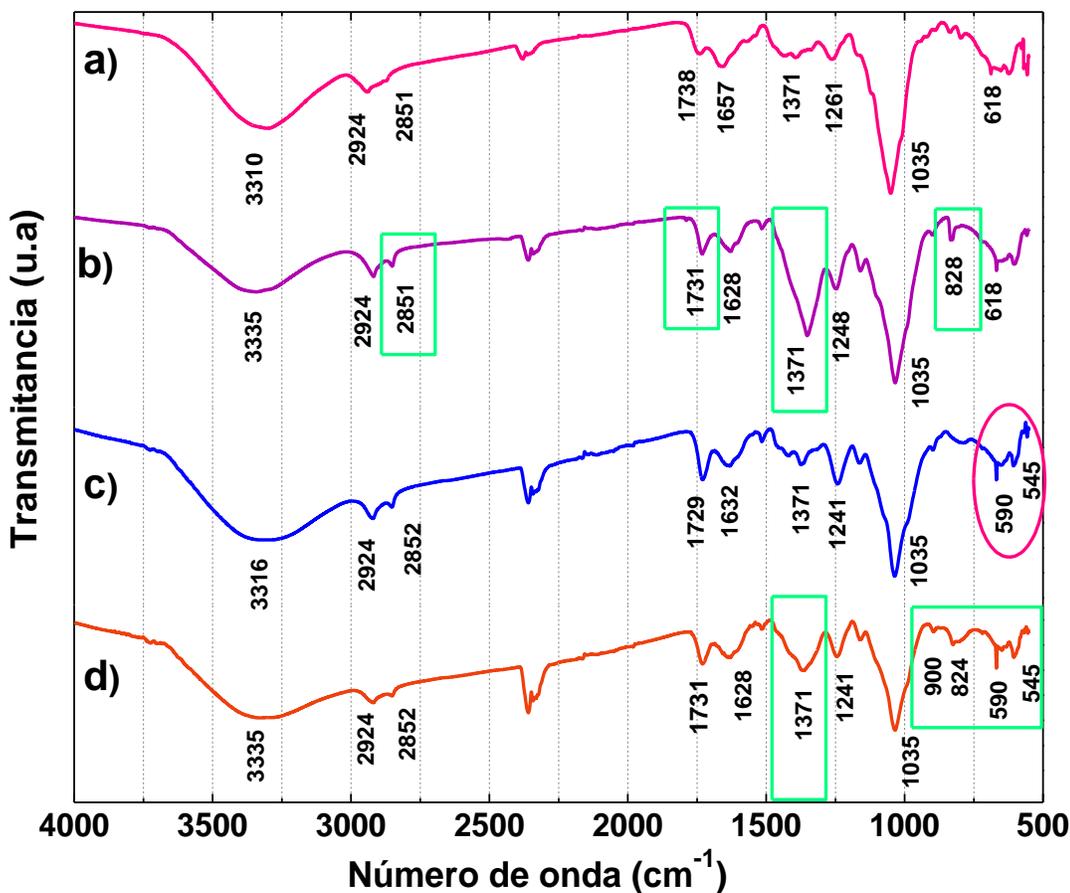


Figura 3.8: Espectros FTIR, a) CPa, b) CPa con As (V) sorbido; c) CPa-Fe/TiO_x y d) CPa-Fe/TiO_x con As (V) sorbido

3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

El patrón de difracción de CPa de la Figura 3.9 a) muestra que el material es amorfo, se observan dos picos principales de difracción alrededor de 16.7° y 21.6° en 2θ no definidos, que de acuerdo con Driemeier & Calligaris, (2011) y Wada *et al.*, (2010) se deben a la presencia de la celulosa y que a raíz del poco grado de ordenamiento en las cadenas de carbohidratos el espectro es amorfo.

En la Figura 3.9 b) se presenta el patrón de difracción de CPa-Fe/TiO_x, en donde al igual que en el de CPa, se observan dos picos a 16° y 22 ° asociados a la celulosa.

Los picos de difracción característicos para el Fe y el TiO_x , no están bien definidos debido a que el soporte orgánico (CPa) es amorfo y traslapa las señales del Fe y Ti, además estos elementos representan el 8.52 % y 4.57 % del peso total del material, lo anterior de acuerdo con el análisis elemental semicuantitativo. Huang *et al.*, (2007) y Yuvakkumar *et al.*, (2011) reportan que el patrón de difracción de las nanopartículas de Fe es amorfo entre 30° 55° en 2θ y contiene picos anchos en 31.5° y 35.6° que representan la abundancia de la fase amorfa del hierro (FeO) y los picos en 44.8° , 58.6° y 63.1° están relacionados con el hierro cero valente (α -Fe). Al trazar una línea horizontal base en 10° al inicio del patrón de CPa-Fe/ TiO_x es posible observar que aproximadamente a partir de 30° en 2θ se genera un cambio en la intensidad del espectro en la región donde se ha reportado la difracción de las nanopartículas de Fe, indicando así, que en CPa-Fe/ TiO_x están presentes las fases FeO y α -Fe; este comportamiento no es observado en el espectro de CPa.

Por otro lado el óxido de titanio presenta una mezcla de fases cristalinas, una minoritaria de rutilo ($2\theta = 27.5^\circ$, 36° y 57°) y otra mayoritaria de anatasa tetragonal ($2\theta = 25.3^\circ$, 37° y 48°) (Jabeen *et al.*, 2013; Dong *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2012; Alidokht *et al.*, 2011; Mohammadi & Fray, 2012) por lo que en este caso, debido a su cercanía con la difracción de la celulosa no se identifican, sin embargo existe un cambio en la difracción de CPa-Fe/ TiO_x en comparación con el de CPa entre 22.5° y 30° indicando la presencia de óxido de titanio en este material.

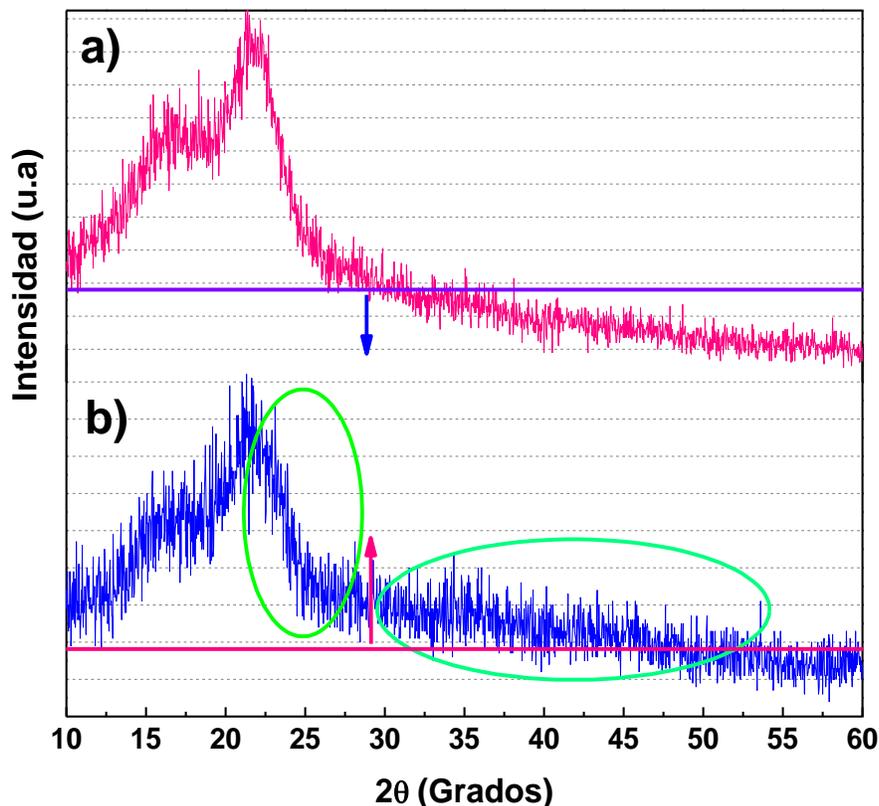


Figura 3.9: Espectro de difracción de rayos X, a) de CPa y b) de CPa-Fe/TiO_x

3.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 3.10 a) se presenta el survey de CPa antes del proceso de sorción de As (V) en el cual aparecen las señales del Carbono 1s (C1s) cerca de 284 eV y del Oxígeno 1s (O1s) a 532 eV, así mismo en la Figura 3.10 b) se presenta el de la muestra después del proceso de sorción, en donde se identifican las líneas de de C1s a 284.5 eV y O1s a 532 eV. La línea de Arsénico 3d (As3d) identificada normalmente entre 45-46 eV no se observó, debido a que la concentración de As (V) en la muestra es muy pequeña y a que esta técnica maneja perfiles de profundidad de 10 nm, lo cual limita la detección de este elemento, indicando que no está en superficie, por lo tanto únicamente se presenta la deconvolución de los espectros de C1s y O1s antes y después del proceso de sorción.

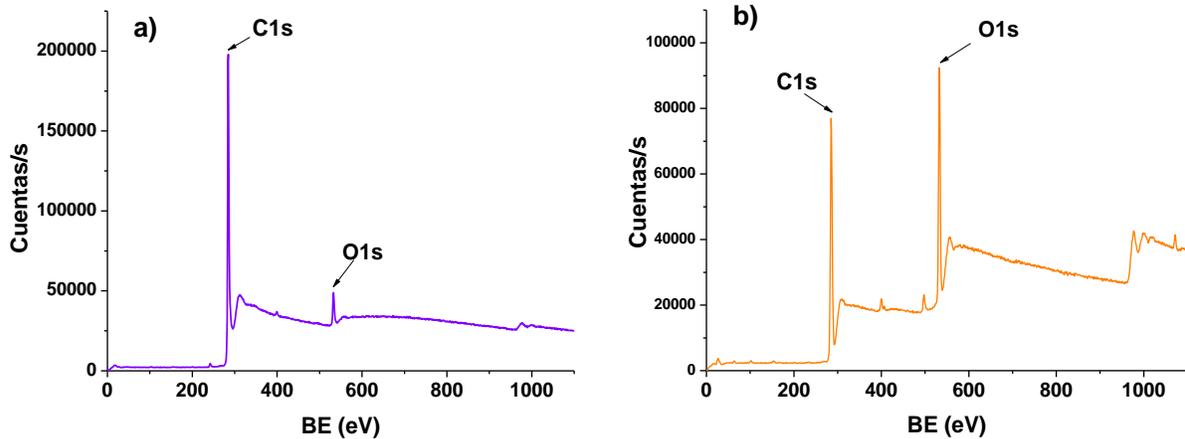


Figura 3.10: Survey XPS de CPa, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Figura 3.11 a) se presenta la deconvolución del espectro C1s de CPa, en el cual se observan 7 diferentes estados energéticos, con centro de gravedad en: 283.7 eV, 284.2 eV, 284.9 eV, 285.7 eV, 287.0 eV, 288.1 eV y 289.3 eV, atribuidos al C-Si, C-C, C-H, C-O, C=O, O-C-O y O-C=O respectivamente (Jabeen *et al.*, 2013; Treschev *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2013).

En la Figura 3.11 b) se presenta la deconvolución del espectro de C1s obtenido después de la sorción de As (V) en el cual se identificaron los mismos enlaces presentes en CPa antes del proceso de sorción únicamente se observa un ligero desplazamiento en los centro de gravedad de los picos ubicados a 284.2 eV, 285.4 eV, 286.3 eV y 287.1 eV que corresponden a los siguientes estados energéticos: C-Si, C-H, C-O y C=O respectivamente; en donde se observa un incremento de intensidad en los estados energéticos del carbón ligado al oxígeno, estos cambios se pueden atribuir a su interacción con los iones arseniato.

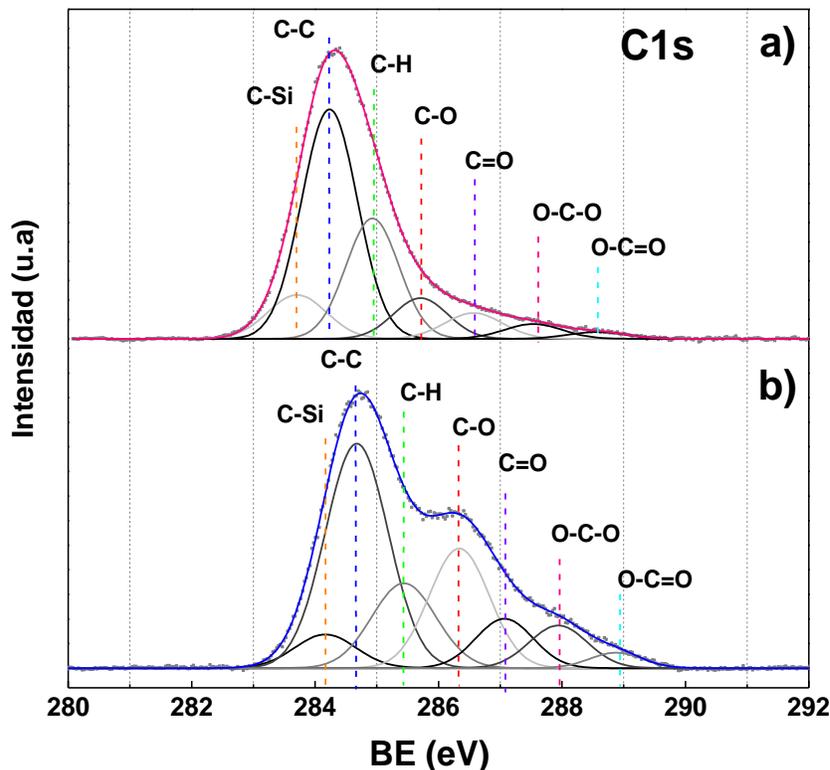


Figura 3.11: Deconvolución de la señal de C1s de CPa, a) antes y b) después del proceso de sorción de As (V)

En la Tabla 3.1 se muestra el ancho de pico (FWHM) y el área relativa en porcentaje, para los estados energéticos encontrados en los espectros del C1s antes y después de la sorción de As (V) con CPa mostrados en las Figuras 3.11 a) y 3.11 b). La variación en FWHM de los picos puede deberse a que la sorción del As (V) provoca un cambio en la naturaleza de estos estados energéticos y esto incide en los porcentajes relativos. Después de la sorción de As (V) se encontró que C-Si, C-C y C-H disminuyen en 3.7 %, 7.5 % y 8.3 % respectivamente, mientras que los porcentajes relativos de los estados energéticos C-O, C=O, O-C-O y O-C=O se incrementan en 12.3 %, 2.5 %, 3.9 % y 0.8 % respectivamente.

Tabla 3.1: Estados energéticos del C1s en CPa

Estados energéticos	Antes			Después de la sorción de As (V)		
	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)
C-Si	283.7	1.1	9.6	284.2	1.2	5.9
C-C	284.2	1.1	47.9	284.7	1.2	40.4
C-H	284.9	1.1	23.9	285.4	1.2	15.6
C-O	285.7	1.1	8.3	286.3	1.2	20.6
C=O	286.6	1.1	5.6	287.1	1.1	8.1
O-C-O	287.5	1.1	3.2	287.9	1.1	7.1
O-C=O	288.6	1.1	1.5	288.9	1.1	2.3

En la Figura 3.12 a) se presenta la deconvolución del espectro O1s de CPa, en el cual se observan los siguientes estados energéticos: O-C, O-H, O-C-O, C-O, C=O y O=O con centros de gravedad a 530.8 eV, 531.7 eV, 532.7, 533.5 eV, 534.5 eV y 535.5 eV respectivamente.

En la Figura 3.12 b) se presenta la deconvolución del espectro de O1s obtenido después de la sorción de As (V) en el cual se identifican los mismos estados energéticos hallados para CPa antes del proceso de sorción, sin embargo se observa un desplazamiento de 0.5 eV de O=C y O=O localizados a 535.0 eV y 536.0 eV respectivamente.

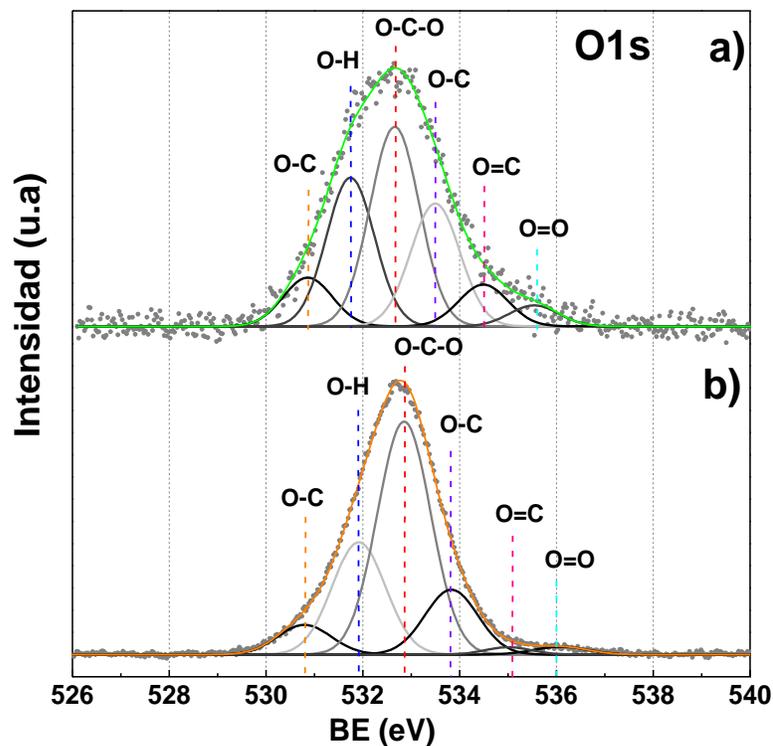


Figura 3.12: Deconvolución de la señal de O1s de CPa, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de FWHM y del área relativa en porcentaje, para los estados energéticos encontrados en los espectros del O1s antes y después de la sorción de As (V) con CPa mostrados en las Figuras 3.12 a) y 3.12 b). Se observa que el área relativa de los estados químicos O-C, O-H, O-C, O=C y O=O disminuye en 1.9 %, 0.3 %, 7.0 %, 5.5 % y 2.2 % respectivamente, mientras que el porcentaje relativo de O-C-O se incrementan en 16.9 %, esta variación puede deberse a que la sorción del As (V) provoca un cambio en la naturaleza en los estados energéticos.

Tabla 3.2: Estados energéticos del O1s en CPa

Estados energéticos	Antes			Después de la sorción de As (V)		
	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)
O-C	530.8	1.2	8.4	530.8	1.2	6.5
O-H	531.7	1.2	25.1	531.9	1.2	24.8
O-C-O	532.7	1.2	34.5	532.9	1.2	51.4
O-C	533.5	1.2	21.2	533.8	1.2	14.2
O=C	534.5	1.2	7.2	535.0	1.2	1.7
O=O	535.5	1.2	3.6	536.0	1.2	1.4

La Figura 3.13 a) presenta el survey del espectro de XPS de CPa-Fe/TiO_x antes del proceso de sorción de As (V) en el cual se observan los picos del C1s, O1s, Fe 2p y Ti 2p mientras que en la Figura 3.13 b) se observa el del material después del proceso de sorción, en el cual se identifica la señal del As3d.

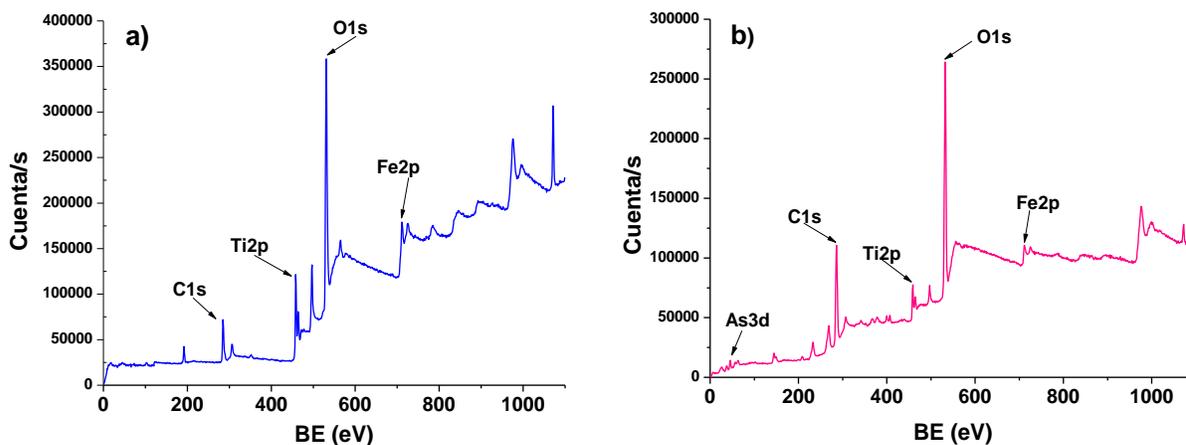


Figura 3.13: Survey XPS de CPa-Fe/TiO_x, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Figura 3.14 a) se presenta el espectro del C1s, se observan 8 estados energéticos: C-Si, C-C, C-H, C-O, C=O, O-C-O, O-C=O y Ti-O-C con centros de gravedad a: 284.2 eV, 284.9 eV, 285.2 eV, 286.3 eV, 287.0 eV, 288.1 eV, 289.3 eV y 290.6 eV respectivamente (Jabeen *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2012; Treschev *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2013). El espectro de C1s obtenido después de la sorción de As (V) se muestra en la Figura 3.14 b) el cual presenta los mismos estados energéticos hallados en CPa-Fe/TiO_x de la Figura 3.14 a), sin embargo, existe desplazamiento en los centros de gravedad, el valor de la energía de enlace para C-Si, C-C, O-C=O y Ti-O-C disminuye en 0.3 eV, 0.2 eV, 0.2 eV y 0.7 eV mientras que para los estados energéticos C-H, C-O, C=O y O-C-O se incrementa en 0.4 eV, 0.2 eV, 0.4 eV y 0.1 eV respectivamente. Esta variación puede deberse al proceso de sorción del As (V) el cual provoca un cambio en los centros de gravedad de los estados energéticos.

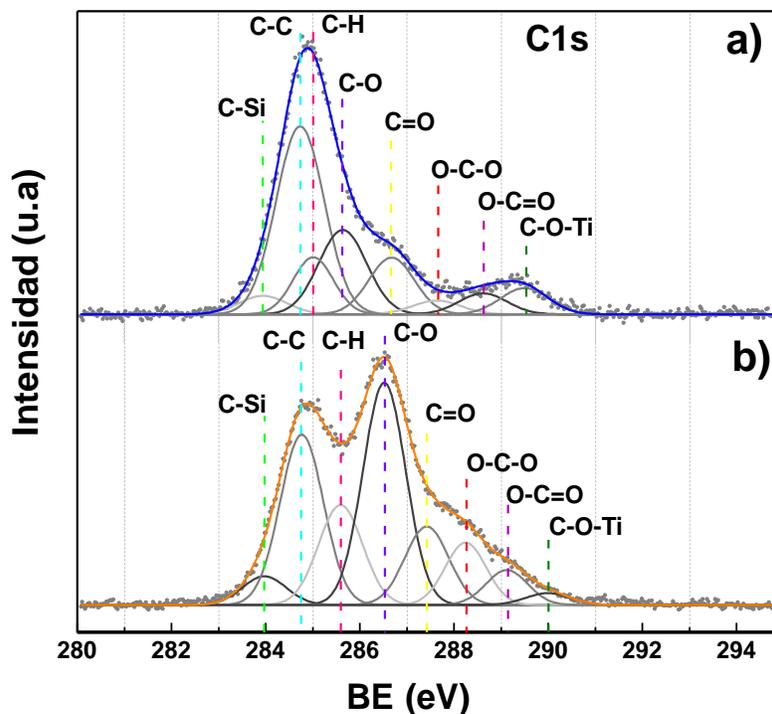


Figura 3.14: Deconvolución de la señal de C1s de CPa-Fe/TiO_x, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Tabla 3.3 se muestran los estados energéticos encontrados en los espectros del C1s antes y después de la sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x mostrados en las Figuras 3.14 a) y 3.14 b). Al comparar las áreas relativas, se encontró que C-Si, C-C y C-H disminuyen en 4.5 %, 20.0 % y 0.5 % respectivamente, mientras que los porcentajes relativos de C-O, C=O, O-C-O O-C=O y Ti-O-C se incrementan en 15.1 %, 7.3 %, 4.3 %, 2.9 % y 1.2 % respectivamente.

Tabla 3.3: Estados energéticos del C1s en CPa-Fe/TiO_x

Estados energético	Antes			Después de la sorción de As (V)		
	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)
C-Si	284.2	1.2	8.6	283.9	1.2	4.1
C-C	284.9	1.2	44.2	284.7	1.2	24.2
C-H	285.2	1.2	14.9	285.6	1.2	14.4
C-O	286.3	1.2	16.1	286.5	1.2	31.2
C=O	287.0	1.2	3.9	287.4	1.2	11.2
O-C-O	288.1	1.2	4.1	288.2	1.2	8.4
O-C=O	289.3	1.2	7.7	289.1	1.2	4.8
Ti-O-C	290.6	1.2	0.5	289.9	1.2	1.7

La deconvolución del espectro de O1s de CPa-Fe/TiO_x antes del proceso de sorción se muestra en la Figura 3.15 a), en donde se observan 8 estados energéticos con los siguientes centros de gravedad a: 529.6 eV, 530.0 eV, 530.9 eV, 531.8 eV, 532.5 eV, 533.4 eV, 534.6 eV y 535.9 eV los cuales corresponden a O-C, O=Fe, O-Ti, O-H, O-C-O, O-C, O=C y O=O respectivamente. El espectro XPS obtenido después de la sorción de As (V) del O1s de CPa-Fe/TiO_x se presenta en la Figura 3.15 b) los estados energéticos de este material son los mismos que se hallaron antes del proceso de sorción, sin embargo la energía de enlace del electrón de O1s aumentó para todos estados energéticos excepto para O-C con centros de gravedad a 533.4 eV quien se mantiene constante.

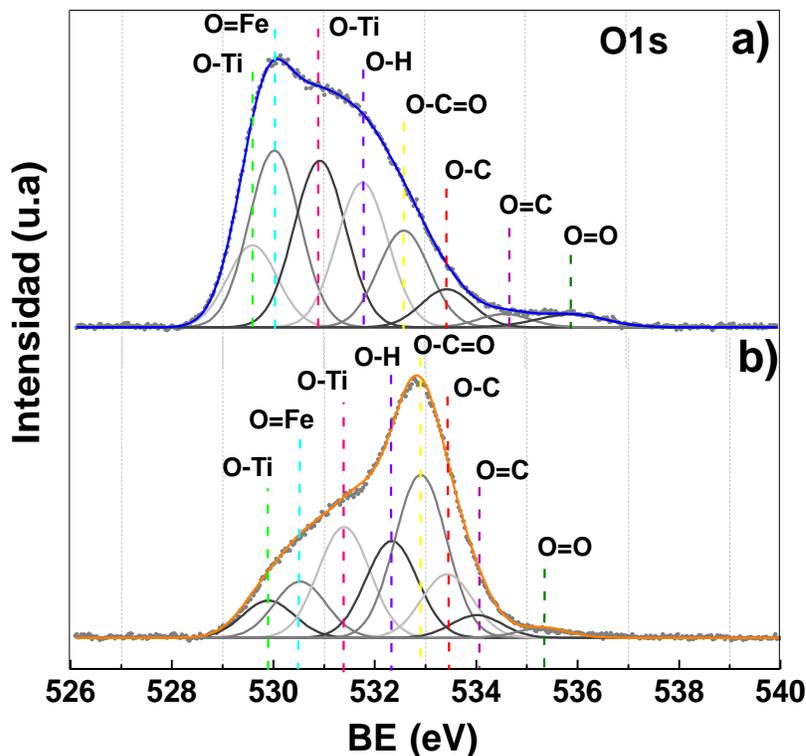


Figura 3.15: Deconvolución de la señal de O1s de CPa-Fe/TiO_x, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Tabla 3.4 se resumen los estados energéticos hallados en los espectros del O1s antes y después de la sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x mostrados en las Figuras 3.15 a) y 3.15 b). Al comparar las áreas relativas se encontró que los estados químicos O-C, O=Fe, O-Ti y O-H disminuyen en 4.2 %, 13.9 %, 3.0 % y 2.4 %, mientras que el porcentaje relativo de O-C-O, O-C, O=C y O=O se incrementa en 16.0 %, 6.0 %, 2.2 % y 0.6 % respectivamente.

Tabla 3.4: Estados energéticos del O1s en CPa-Fe/TiO_x

Estados energéticos	Antes			Después de la sorción de As		
	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)
O-C	529.6	1.2	10.9	529.9	1.2	6.7
O=Fe	530.0	1.2	24.0	530.5	1.2	10.1
O-Ti	530.9	1.2	22.8	531.4	1.2	19.8
O-H	531.8	1.2	19.7	532.3	1.2	17.3
O-C-O	532.5	1.2	13.2	532.9	1.2	29.2
O-C	533.4	1.2	5.2	533.4	1.2	11.2
O=C	534.6	1.2	1.8	534.0	1.2	4.0
O=O	535.9	1.2	2.4	535.3	1.2	1.8

La Figura 3.16 a) presenta la deconvolución del espectro Ti2p de CPa-Fe/TiO_x antes del proceso de sorción y en la Figura 3.16 b) la deconvolución de espectro con arsénico, en los cuales se observa la presencia de dos picos principales, el de mayor intensidad corresponde a la señal de Ti2p_{3/2} y el menor a Ti2p_{1/2}, ambos característicos del Ti⁴⁺ asociados al óxido de titanio en la muestra (Meng *et al.*, 2004; Jensen *et al.*, 2005; Hung *et al.*, 2008).

El pico de Ti2p_{3/2} de la Figura 3.16 a) tiene centro de gravedad en 458.4 eV, mientras que el de Ti2p_{1/2} está formada por dos picos secundarios a 463.6 eV y 464.5 eV; al comparar estos centros de gravedad con los hallados después del proceso de sorción de As (V) de la Figura 3.16 b) se observa que las energía de enlace incrementan en 0.3 eV para Ti2p_{3/2} y para los picos de Ti2p_{1/2} 0.3 eV y 0.4 eV respectivamente.

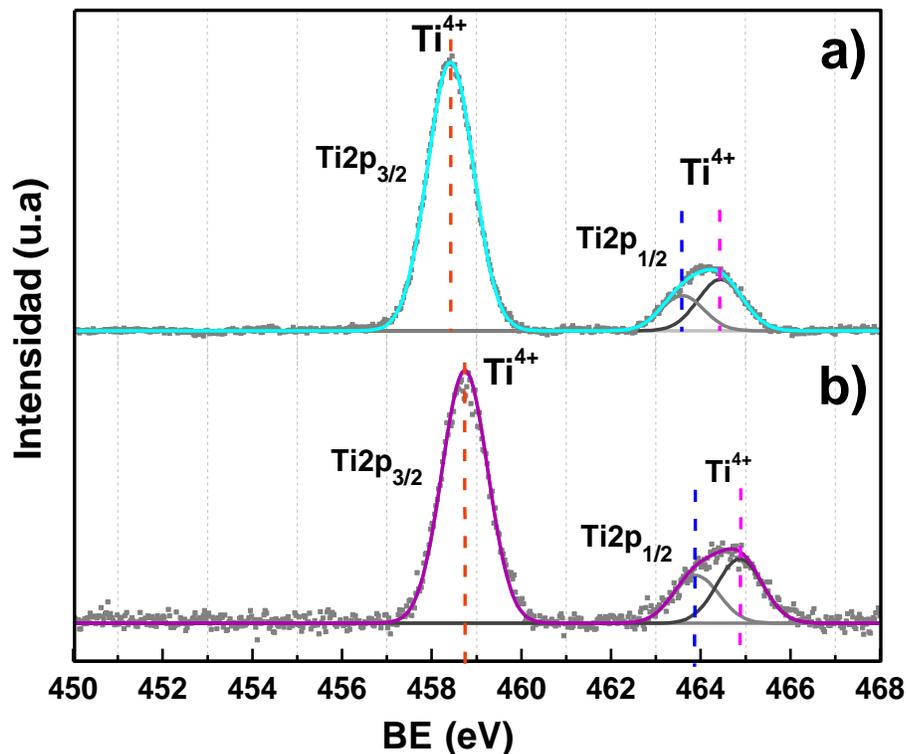


Figura 3.16: Deconvolución de la señal de Ti2p de CPa-Fe/TiO_x, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados de la deconvolución de los espectros de las Figuras 3.16 a) y 3.16 b) del Ti2p antes y después de la sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x. Al comparar las áreas relativas se encontró que Ti2p_{3/2} disminuye en 7.0 %, mientras que el porcentaje relativo de los picos 1 y 2 de Ti2p_{1/2} se incrementan en 3.8 % y 3.3 % respectivamente, la variación del área relativa de los picos puede deberse a que la sorción del As (V) provoca un cambio en la naturaleza de estos enlaces (Hung *et al.*, 2008).

Tabla 3.5: Estados energéticos del Ti2p en CPa-Fe/TiO_x

Estados energéticos	Antes			Después de la sorción de As		
	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)
Ti2p _{3/2}	458.4	1.2	76.4	458.7	1.2	69.4
Ti2p _{1/2}	463.6	1.2	9.3	463.9	1.2	13.1
Ti2p _{1/2}	464.5	1.2	14.3	464.9	1.2	17.6

La deconvolución del espectro de Fe2p de CPa-Fe/TiO_x antes del proceso de sorción se muestra en la Figura 3.17 a) se observan dos picos principales, el primero con centro de gravedad a 706.5 eV asociado al Fe⁰ y el segundo se encuentra integrado por cuatro picos secundarios con centros de gravedad a 710.3 eV, 711.5 eV, 712.9 eV y 714.5 eV que corresponden a los estados energéticos de Fe³⁺, Fe-O, Fe²⁺ y óxidos de hierro (Fe₂O₃) respectivamente (Guo *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2007; Ramos *et al.*, 2009; Nasralla *et al.*, 2013; Li & Zhang, 2007; Hung *et al.*, 2008). Después de la sorción de As (V) se observan cambios importantes tal como se muestra en la Figura 3.17 b), únicamente se identifican los estados energéticos de Fe³⁺ a 710.3 eV, de Fe-O a 711.3 eV y de Fe₂O₃ a 713.9 eV; el pico asociado al Fe⁰ no se observa debido a que el Fe presente en las nanopartículas se oxida como consecuencia del contacto con el agua durante la remoción del As (V), lo cual hace que los picos relacionados con los estados energéticos de los óxidos de hierro aumenten su intensidad y área relativa.

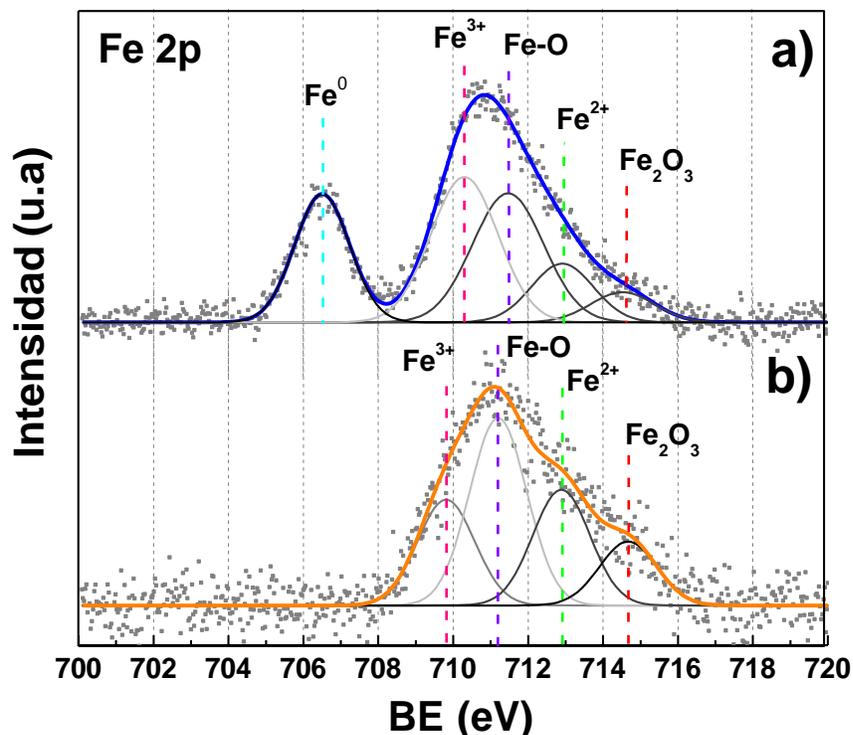


Figura 3.17: Deconvolución de la señal de Fe2p de CPa-Fe/TiO_x, a) antes y b) después de la sorción de As (V)

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados de la deconvolución de los espectros de las Figuras 3.17 a) y 3.17 b) para los estados energéticos encontrados del Ti2p antes y después de la sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x. Al comparar las áreas relativas se encontró que Fe³⁺ disminuye en 8.6 %, mientras que el porcentaje relativo de Fe-O, Fe²⁺ y Fe₂O₃ se incrementan en 10.5 %, 13.0 % y 7.4 % respectivamente, la variación del área relativa de los picos se debe a la oxidación del Fe.

Tabla 3.6: Estados energéticos del Fe2p en CPa-Fe/TiO_x

Estados energético	Antes			Después de la sorción de As		
	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)	BE(eV)	FWHM	Área relativa de pico (%)
Fe ⁰	706.5	1.8	22.3	----	----	----
Fe ³⁺	710.3	1.8	31.0	709.8	1.8	22.4
Fe-O	711.5	1.8	29.1	711.2	1.8	39.6
Fe ²⁺	712.9	1.8	11.5	712.8	1.8	24.5
Fe ₂ O ₃	714.5	1.8	6.1	714.6	1.8	13.5

En la Figura 3.18 se presenta la deconvolución del espectro del As 3d de CPa-Fe/TiO_x en donde se observa un pico principal característico del As (V), las señales con centro de gravedad a 45.4 eV y 46 eV, se atribuyen a la presencia de los iones HAsO₄²⁻ y H₂AsO₄⁻ en el material debido el proceso de sorción de As (V) (Roberts *et al.*, 1975). El valor de FWHM para los dos estados químicos es de 1.3; el área relativa para HAsO₄²⁻ es de 74.1 % y de 25.9 % para H₂AsO₄⁻.

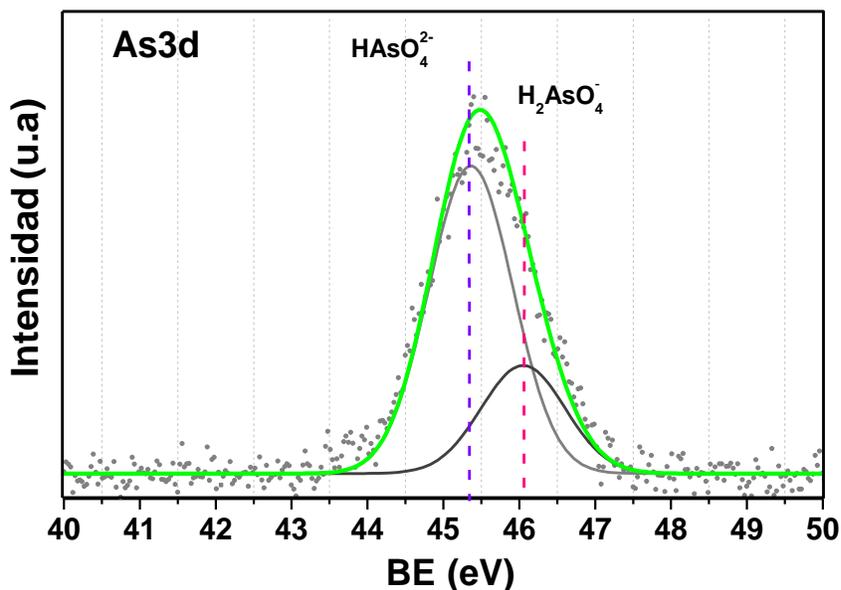


Figura 3.18: Deconvolución de la señal de As3d de CPa-Fe/TiO_x

3.3 Caracterización de la superficie

3.3.1 Área específica (A_e) y volumen de poro

El área específica (A_e) obtenida para CPa es de $0.59 \pm 0.002 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con volumen y diámetro de poro de $6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y 4.64 nm respectivamente. Para biosorbentes similares a CPa se han reportado diversos valores de A_e , para las hojas de piña $5.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Weng *et al.*, 2009), para tallo de maíz $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (García-Rosales & Colín-Cruz, 2010), cáscara de tomate $0.68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (García, 2010), cáscara de pistache $1.02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Moussavi & Barikbin, 2010), cáscara de naranja $0.83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Feng & Guo, 2012) y rastrojo de maíz $0.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Vallejo-Puerta, *et al.*, 2008).

Para el caso de CPa-Fe/TiO_x el A_e determinada tiene un valor de $2.5 \pm 0.002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poro de $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y diámetro de 5.73 nm. Está A_e es 4 veces mayor a la de CPa, la diferencia que existe entre ambos materiales se puede atribuir a la presencia de las nanopartículas, las cuales permiten un incremento de 427.3 % en el valor del área específica, condición que puede ser favorable durante la remoción de los iones arseniato. El aumento de A_e de materiales acondicionados con nanopartículas ha sido reportado en diversas investigaciones, el dopaje de TiO₂ con nanopartículas de Fe incrementa de $43.13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $74.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con nanopartículas de Ni a $73.18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y con Fe-Ni a $98.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Sun *et al.*, 2012; Hung *et al.*, 2008). En otras investigaciones el acondicionamiento de carbón obtenido a partir de hojas de piña con nanopartículas de Fe aumenta de $2.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $26.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; para carbón utilizando cáscara de piña incrementa de $98.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $284.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Gutiérrez-Muñiz *et al.*, 2013; García-Rosales *et al.*, 2013).

3.3.2 Punto isoeléctrico

En la Figura 3.19 se muestran los resultados del punto isoeléctrico (pH_{zpc}) de CPa y CPa-Fe/TiO_x. Para CPa se observa que el pH_{zpc} se encuentra a $\text{pH}=5 \pm 0.1$, usualmente se reportan en la bibliografía valores a $\text{pH}<7$ de pH_{zpc} para

biosorbentes (Akar & Celik, 2011; Moussavi & Barikbin, 2010). Para CPa-Fe/TiO_x el pH_{zpc} está en pH=9 ± 0.1, que se encuentra dentro del rango típico de 8 a 10 para materiales acondicionados con nanopartículas tal como reportan Carabante *et al.*, (2009) y Pirilä *et al.*, (2011).

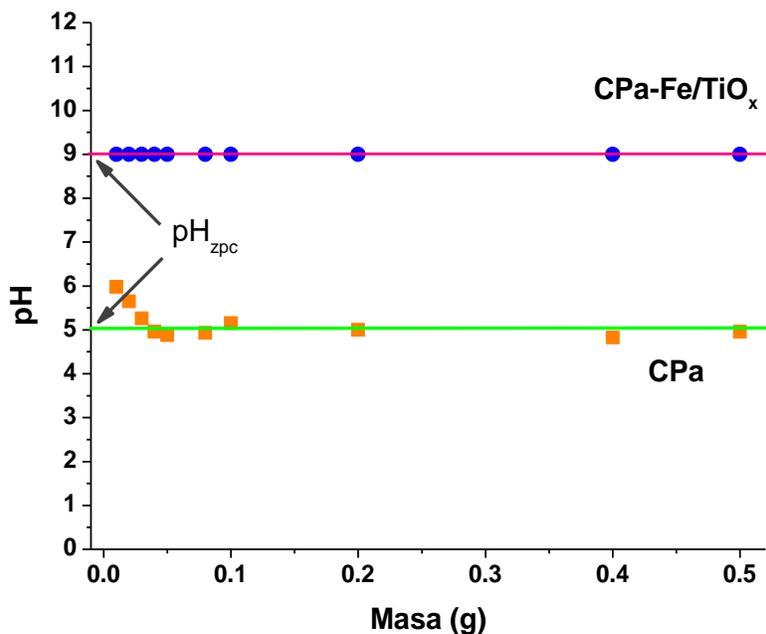


Figura 3.19: Punto isoeléctrico de CPa y CPa-Fe/TiO_x

El pH_{zpc} se determina en el pH donde las cargas del material están en equilibrio debido a la transferencia de iones [H⁺] y [OH⁻]. El equilibrio de estas cargas para CPa se encuentra a pH=5; la carga superficial es positiva en el rango de pH de 1-5 debido a la presencia mayoritaria de los iones [H⁺] y negativa en el rango de pH de 5-12 como consecuencia de un exceso de iones [OH⁻]. Para CPa-Fe/TiO_x las cargas están en equilibrio a pH=9, por lo tanto la superficie es más positiva en el rango de pH de 1-9 y negativa de 9-12.

3.3.3 Densidad de sitios de superficie

En la Figura 3.20 se presenta el gráfico del número de moles OH^- adicionados contra los neutralizados en CPa y el blanco de NaClO_4 . Con esta gráfica se determinaron los valores de $N_{A1} = 0.0175$ mol en el sólido CPa y $N_{B1} = 0.0145$ mol en el blanco, los cuales se establecieron a partir de la intersección de la parte lineal de cada una de las rectas con el eje de la ordenada (Y) como se observa en Figura 3.20.

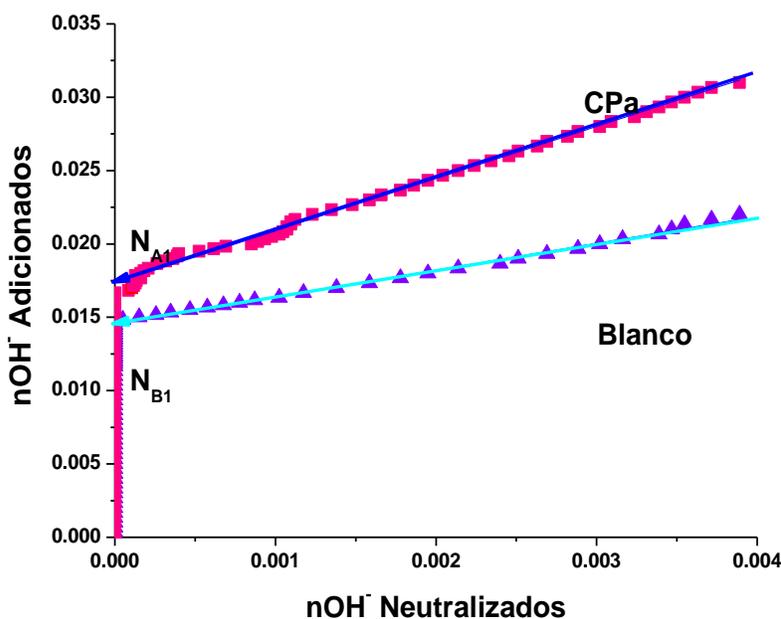


Figura 3.20: Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados $[\text{OH}^-]$ en el sólido CPa y en el blanco

Para CPa-Fe/TiO_x los valores determinados de N_{A2} y N_{B2} son 0.0155 mol y 0.0033 mol respectivamente, obtenidos a partir del gráfico del número de moles OH^- adicionados contra los neutralizados de la Figura 3.21, en la cual se observa la intersección de la parte lineal de cada una de las rectas con el eje Y.

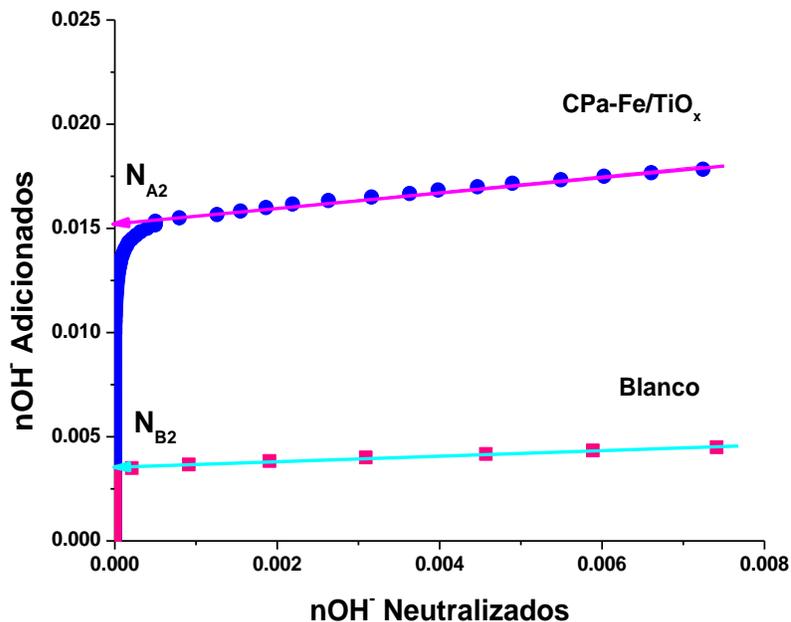


Figura 3.21: Gráfico de la relación de los moles agregados y neutralizados de la concentración de $[\text{OH}^-]$ en el sólido CPa-Fe/TiO_x y en el blanco

Al sustituir los datos en la ecuación 1.1 (Sec. 1.7.3) para cada material, la densidad de sitios de superficie para CPa es de 7 ± 1 sitios/nm² (número de sitios activos por unidad de superficie) y 35 ± 1 sitios/nm² para CPa-Fe/TiO_x; entre ambos materiales existe una diferencia de 28 ± 1 sitios/nm², de tal modo que CPa-Fe/TiO_x supera 5 veces el valor de CPa, por lo tanto, la presencia de las nanopartículas incrementa los sitios activos de superficie. Resultados similares se han reportado para materiales acondicionados con nanopartículas, tal es el caso de carbón con nanopartículas que incremento de 5 ± 1 sitios/nm² a 7 ± 1 sitios/nm² y de carbón con carburos de hierro que incremento de 1 ± 1 sitios/nm² a 5 ± 1 sitios/nm² (García-Rosales *et al.*, 2013; Gutiérrez-Muñiz *et al.*, 2013). La diferencia que existe entre los materiales se debe a la presencia de las nanopartículas de Fe/TiO_x (Reddy *et al.*, 2013).

3.3.4 Cinética de hidratación

En la Figura 3.22 se presenta el cambio de pH con respecto al tiempo de hidratación de CPa y de CPa-Fe/TiO_x en donde se observa que la hidratación de los materiales comienza desde los primeros minutos de contacto y que el valor de pH para cada material se mantiene constante, ya que las cargas de la superficie están en equilibrio (Xu *et al.*, 2013a). Para CPa el tiempo de hidratación óptimo se obtiene a los 30 minutos con un valor de pH de 5 ± 0.2 mientras que para CPa-Fe/TiO_x se da a los 60 minutos de contacto con un pH de 9 ± 0.1 .

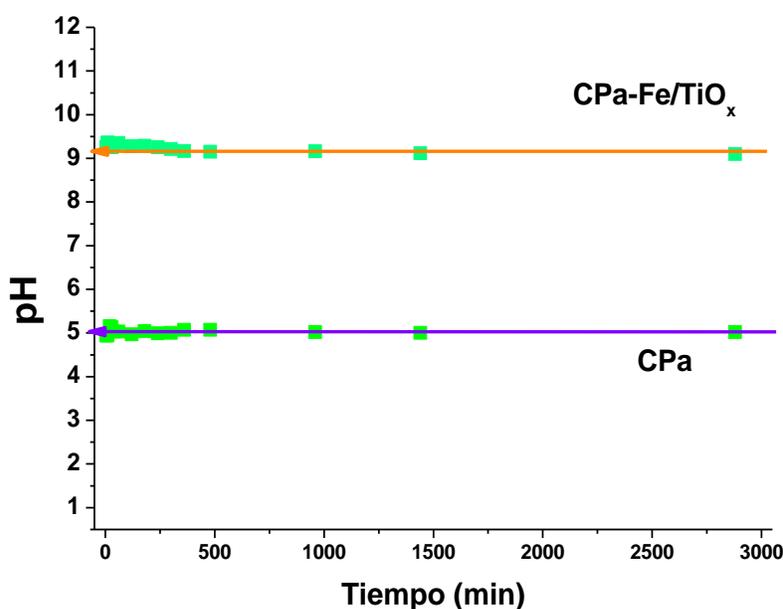


Figura 3.22: Cinética de hidratación de CPa y de CPa-Fe/TiO_x

3.4 Estudio de sorción de As (V)

3.4.1 Cinéticas de sorción con CPa y CPa-Fe/TiO_x

En la Figura 3.23 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos utilizando CPa como sorbente a una concentración inicial de 100 mg/L de As (V) en función del cambio de la temperatura. Se observa que a 20, 30 y 40 °C el tiempo de

equilibrio de sorción se alcanza a 960 min de contacto con un porcentaje máximo de remoción de 5.62 %, 6.58 % y 7.85 % respectivamente, mientras que a 50 °C el porcentaje máximo de remoción es de 13.99 % y el tiempo de equilibrio aumenta a 1200 min.

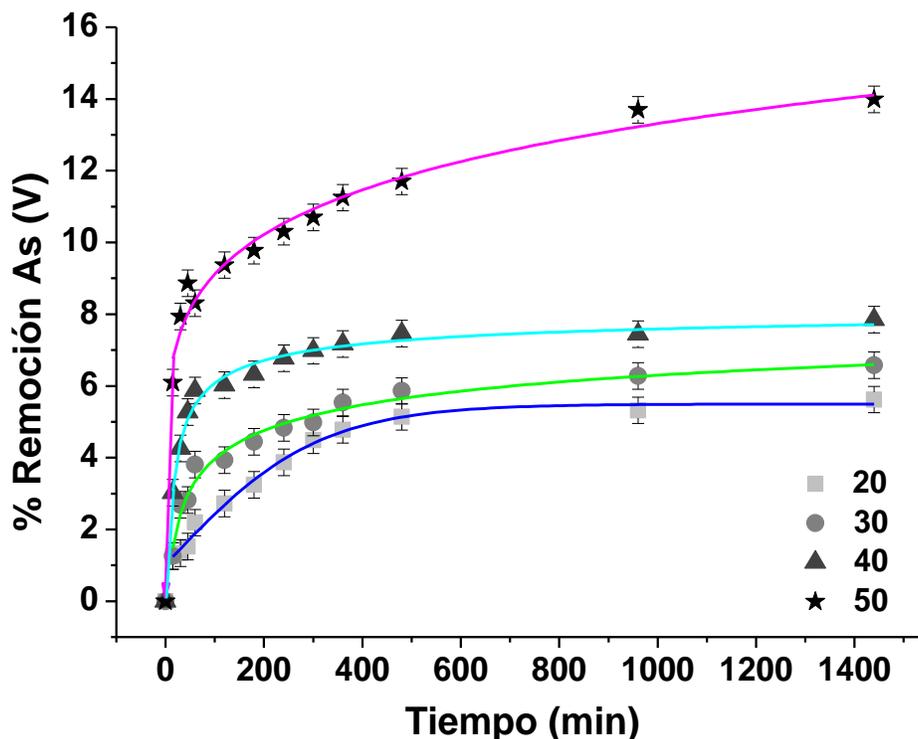


Figura 3.23: Porcentajes de sorción de As (V) con CPa a 20, 30, 40 y 50 °C

El incremento de la temperatura de 20 °C a 50 °C en la sorción de As (V) con CPa favorece la remoción, pues utilizando una concentración inicial de 100 mg/L de As (V), con 960 min de contacto y usando una masa de 60 mg de sorbente la concentración de As (V) removida aumenta de 5.62 mg/L a 13.99 mg/L de. Este comportamiento puede ser debido a que CPa tiene una mayor afinidad para el arsénico cuando aumenta la temperatura (Goswami *et al.*, 2012).

En la Figura 3.24 se presentan los porcentajes obtenidos a 20, 30, 40 y 50 °C utilizando a CPa-Fe/TiO_x los porcentajes obtenidos son 45.43 %, 42.80 %, 41.15% y 40.22 % respectivamente. Se observa que la cantidad de As (V) removido

aumenta cuando el tiempo de contacto incrementa. El tiempo de equilibrio en para todas las temperaturas se alcanza a los 960 min, con porcentajes de remoción cercanos, sin embargo al aumentar la temperatura la concentración de As (V) removida disminuyen.

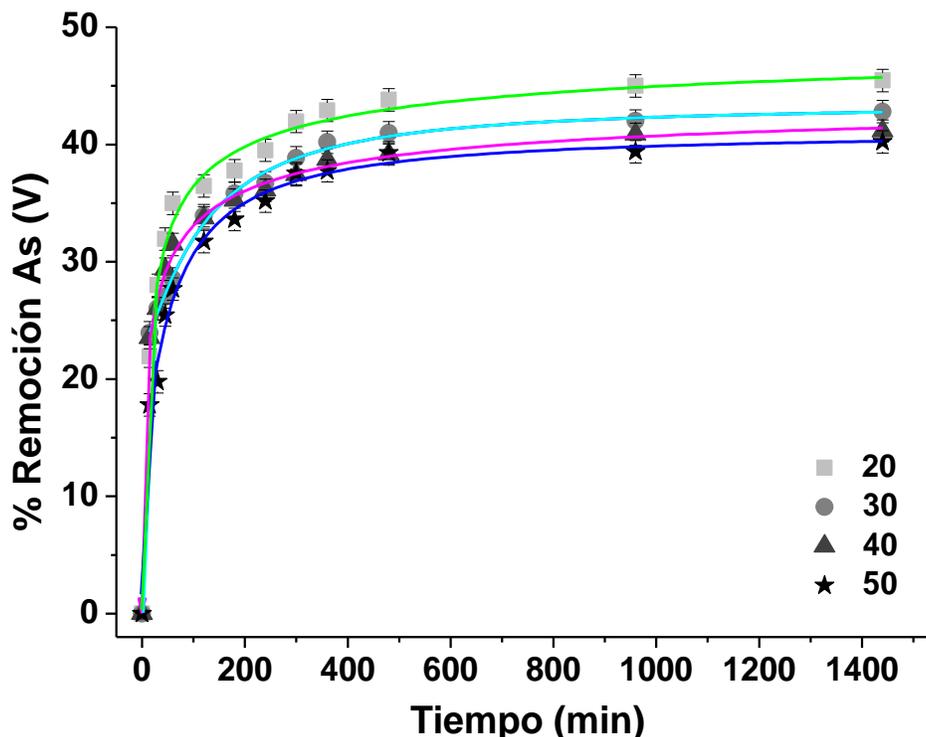


Figura 3.24: Porcentajes de sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x a 20, 30, 40 y 50 °C

Comparando los porcentajes de remoción de As (V) obtenidos de los dos materiales de estudio, se observa que CPa-Fe/TiO_x remueve 4 veces más que CPa ya que las concentraciones de As (V) removidas por este material son: 45.43 mg/L, 42.80 mg/L, 41.15 mg/L y 40.22 mg/L de As (V). Este resultado se puede atribuir a la presencia de las nanopartículas de Fe/TiO_x sobre la superficie, las cuales favorecen la remoción de los iones HAsO₄²⁻ y H₂AsO₄⁻ presentes en la solución.

La Figura 3.25 muestra el comportamiento cinético para la sorción de As (V) utilizando CPa a 20, 30, 40 y 50 °C. Las concentraciones máximas de remoción de iones arseniato a cada temperatura se registraron a los 960 min y son: 0.89 mg/g;

1.05 mg/g; 1.24 mg/g y 2.33 mg de As (V)/g de CPa. Se puede observar que la remoción de los iones de As (V) en solución por CPa es favorable desde los primeros minutos de contacto hasta que alcanza el equilibrio, lo que sugiere que los sitios activos mantienen una fuerte atracción por las especies iónicas: HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- .

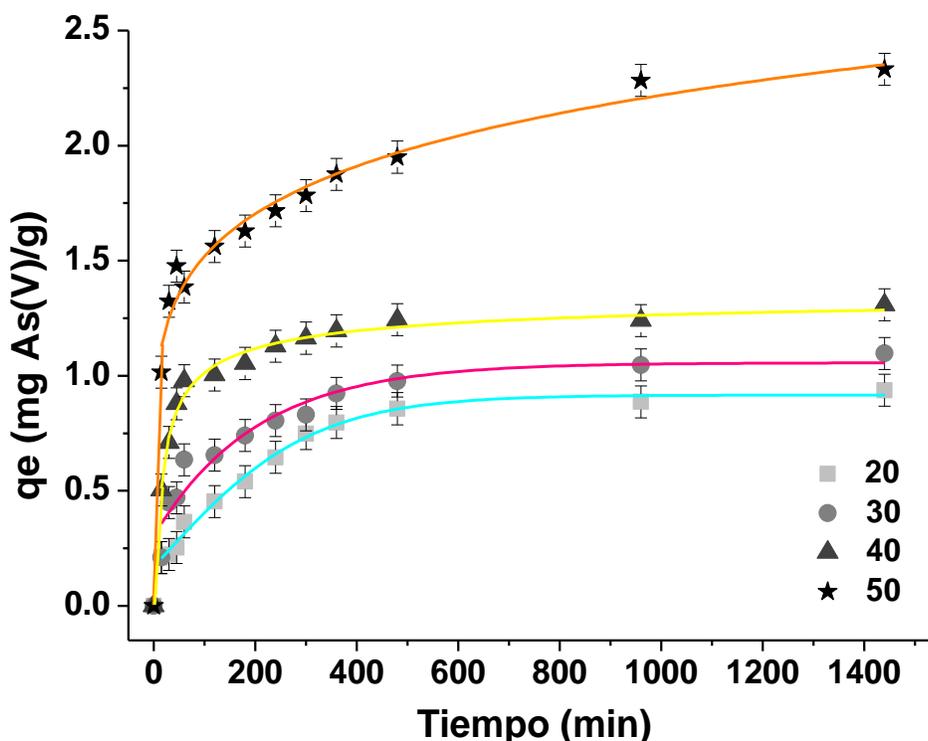


Figura 3.25: Cinética de sorción de As (V) con CPa a 20, 30, 40 y 50 °C

El comportamiento cinético para la remoción de As (V) por CPa-Fe/TiO_x a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 3.26. Las capacidades máximas de remoción de As (V) en el equilibrio con tiempo de equilibrio de 960 min a 20, 30, 40 y 50 °C son: 7.58 mg/g, 7.13 mg/g, 6.86 mg/g y 6.70 mg de As (V)/g de CPa-Fe/TiO_x respectivamente. Cuando la concentración de iones arseniato aumenta sobre la superficie del material acondicionado con nanopartículas, las fuerzas que interactúan entre los sitios de sorción y las especies (HAsO_4^{2-} ; H_2AsO_4^-) incrementan la velocidad de remoción, dando como resultado que el tiempo de equilibrio sea corto.

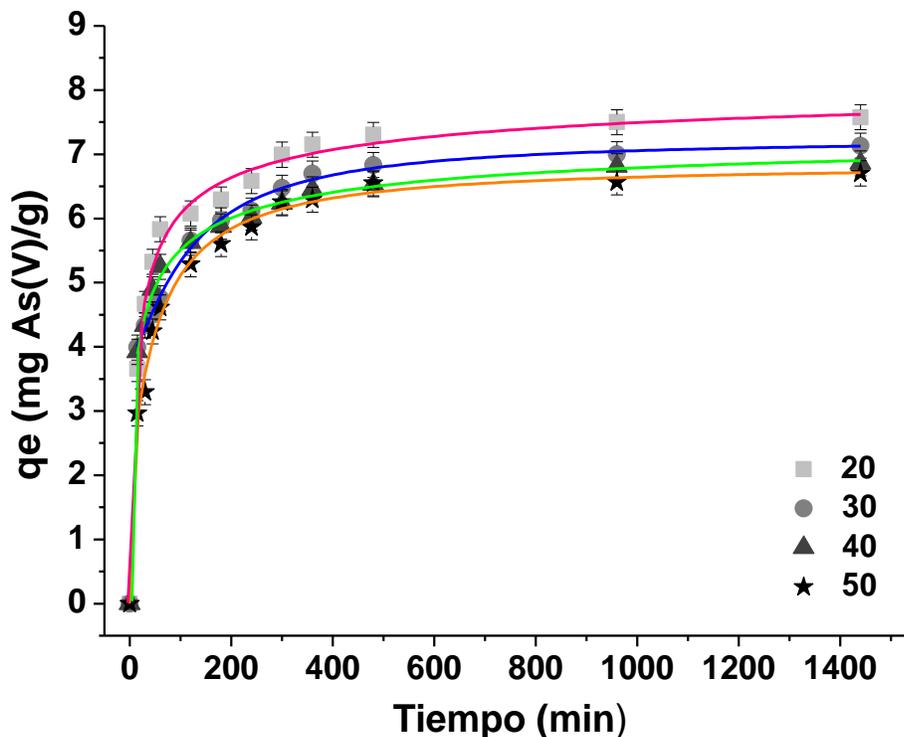


Figura 3.26: Cinética de sorción de As (V) en solución acuosa con CPa-Fe/TiO_x a 20, 30, 40 y a 50 °C

La remoción de As (V) por CPa y por CPa-Fe/TiO_x se llevó a cabo de forma relativamente rápida hasta que se alcanzó el equilibrio, esto se debe a que inicialmente existen muchos sitios activos disponibles en el sorbente, pero con su ocupación gradual, la velocidad de sorción disminuye.

3.4.2 Ajuste matemático de los datos de cinética de sorción a los modelos de pseudo primer y segundo orden

Los datos experimentales de las cinéticas de sorción de As (V) con CPa y CPa-Fe/TiO_x a diferentes temperaturas, fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden representados por las ecuaciones 1.2 y 1.4; utilizando el programa informático Statistica 7. La Tabla 3.7 presenta el

resumen de los resultados, donde se observa que el modelo cinético de pseudo segundo orden es el que describe mejor el proceso de sorción de As (V) en CPa y CPa-Fe/TiO_x debido a que este modelo es el que presentó los coeficientes de correlación más cercanos a la unidad. Este modelo cinético relaciona al soluto con los sitios activos sobre la superficie del sorbente y asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el sorbente. Por lo tanto, a medida que incrementa el tiempo de contacto entre los iones de As (V) y el sorbente, la concentración de los iones arseniato (H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻) sobre la superficie de CPa y CPa-Fe/TiO_x aumenta hasta llegar a un punto de saturación (Ho, 2006; Ho *et al.*, 2001).

Para ambos materiales se puede considerar que el proceso de remoción se lleva a cabo en un sistema homogéneo además la remoción de As (V) se da en monocapa y que tiene relación directa con el número de sitios activos disponible en superficie (Lin *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2012; Hameed *et al.*, 2009). Los valores de q_e hallados para CPa-Fe/TiO_x oscilan entre los 5.0 mg/g y 6.5 mg/g, mientras que los de CPa son inferiores y se encuentran entre 0.4 mg/g y 1.7 mg/g. Esto resultados se relacionan con la diferencia que existe entre la densidad de sitios activos de ambos materiales, debido a la presencia de las nanopartículas de Fe/TiO_x.

Tabla 3.7: Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos de CPa y CPa-Fe/TiO_x a los modelos pseudo primer y pseudo segundo orden

Sorbente	Temperatura (°C)	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
		r	q _e (mg/g)	K ₁	r	q _e (mg/g)	K ₂
CPa	20	0.817	0.469	0.020	0.859	0.540	38.147
	30	0.825	0.591	0.032	0.889	0.640	71.148
	40	0.907	1.169	0.035	0.933	1.280	35.275
	50	0.887	1.708	0.031	0.915	1.860	22.904
CPa-Fe/TiO _x	20	0.937	6.336	0.036	0.973	6.724	8.829
	30	0.961	6.581	0.034	0.986	6.998	7.804
	40	0.973	5.717	0.119	0.974	5.820	8.127
	50	0.975	5.096	0.034	0.981	5.427	9.775

En la Tabla 3.8 se presenta la comparación de la capacidad máxima de sorción (q_m) de As (V) para CPa y CPa-Fe/TiO_x a temperatura ambiente con las obtenidas en otras investigaciones. Cabe mencionar que aunque las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo son diferentes a las usadas en otras investigaciones, es válido comparar los valores de q_m, pues la capacidad de sorción es un criterio que proporciona una idea sobre el desempeño que tiene CPa y CPa-Fe/TiO_x con respecto a otros materiales. Algunos investigadores reportan capacidades de sorción superiores a las de CPa y CPa-Fe/TiO_x, sin embargo la mayoría utilizan concentraciones iniciales por debajo de los 30 mg/L de As (V) y utilizan más de 500 mg de material sorbente para realizar los experimentos de sorción, por lo tanto la ventaja que tienen CPa y CPa-Fe/TiO_x con respecto a los otros materiales es que la cantidad de masa empleada fue de 60 mg y la concentración inicial utilizada fue de

100 mg/L As (V), con lo cual es posible remover a temperatura ambiente hasta 5.62 mg/L de As (V), de tal forma que si se aumentara la cantidad de masa a 1000 mg se estarían removiendo aproximadamente 93.66 mg/L de As (V) con CPa. Para el caso de CPa-Fe/TiO_x, para remover el 100 % de una concentración inicial de 100 mg/L As (V) serían necesarios únicamente 132 mg de material.

Tabla 3.8. Comparación de la capacidad máxima de sorción (q_m) de As (V) de CPa y CPa-Fe/TiO_x con otros materiales

Sorbentes	q _m (mg/g)	Referencia
CPa	0.94	Esta investigación
CPa-Fe/TiO _x	7.15	Esta investigación
<i>Nanopartículas</i>		
Fe ₃ O ₄	16.56	Feng et al., (2012)
	4.00	Bujňáková <i>et al.</i> , (2013)
γ-Fe ₂ O ₃	88.44	Lin <i>et al.</i> , (2012)
Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	10.6	Chowdhury & Yanful, (2010)
TiO ₂	19.0	Nabi <i>et al.</i> , (2009)
Anatasa (TiO ₂)	16.95	Kocabaş-Atakl & Yürüm, (2013)
γ-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	33.03	Yu <i>et al.</i> , (2013)
Fe-Ti oxide (Fe ₃ O ₄ γ-FeOOH anatasa)	14.0	Gupta & Ghosh, (2009)
<i>Nanocompositos</i>		
Carbón con nanopartículas de Fe	0.76	Gutiérrez-Muñiz <i>et al.</i> , (2013)
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ bi-composito	12.1	D'Arcy <i>et al.</i> , (2011)
<i>Otros</i>		
Montmorillonita	15.15	Ren <i>et al.</i> , 2014
Nanotubos de carbón	166.70	Sankararamakrishnan <i>et al.</i> , 2014
Fe ₃ O ₄ sobre residuos de té	153.80	Lunge <i>et al.</i> , 2014

3.4.3 Isotherma en función de la concentración de As (V)

En la Figura 3.27 se presentan los porcentajes de remoción de As (V) empleando a CPa en función de la variación de la concentración inicial y el cambio de temperatura con un tiempo de contacto de 24 h. La concentración máxima de As (V) a 20 °C fue de 17.0 mg/L, a 30 °C de 20.67 mg/L, a 40 °C de 24.20 mg/L y por ultimo para 50 °C fue de 26.67 mg/L. Con el incremento de la temperatura los porcentajes de remoción mejoran. Sin embargo, para cada isoterma, al variar la concentración inicial de 15 a 235 mg/L de As (V), se observa que los porcentajes de remoción tienden a disminuir, debido a la competencia que existe entre los iones arseniato por ocupar los sitios activo disponibles y a que el material se satura (Basu *et al.*, 2013).

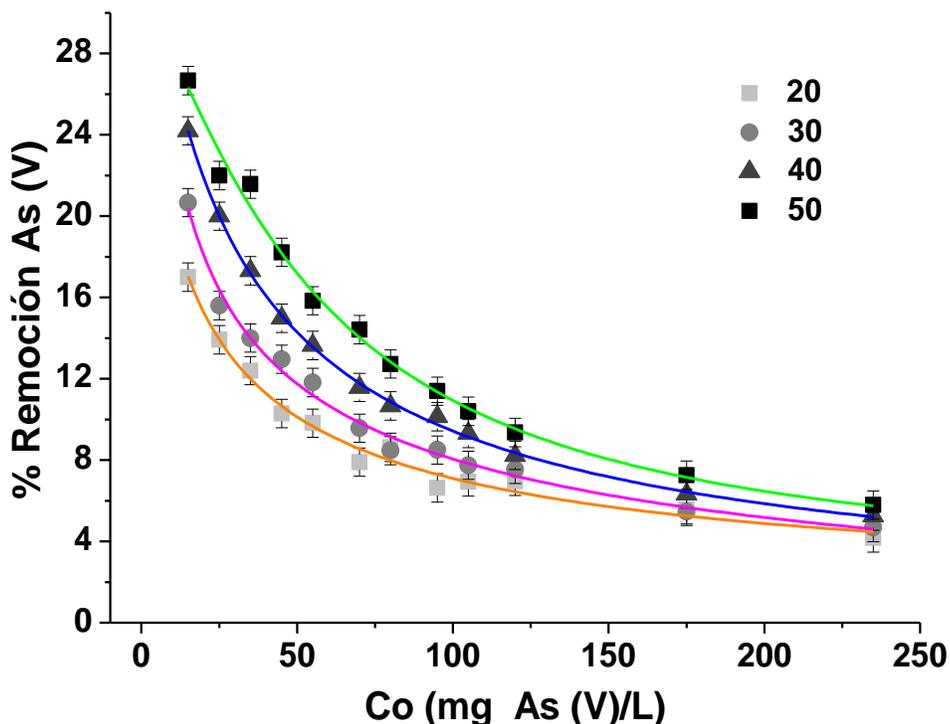


Figura 3.27: Porcentaje de sorción de As (V) con CPa en función de la concentración inicial a 20, 30, 40 y 50 °C

En la Figura 3.28 se presentan los porcentajes de remoción de As (V) empleando a CPa-Fe/TiO_x en función de la variación de la concentración inicial y el cambio de

temperatura con un tiempo de contacto de 24 h. La concentración máxima de As (V) a 20 °C fue de 68.27 mg/L, para 30 °C de 63.27 mg/L, para 40 °C de 58.87 mg/L y para 50 °C fue de 52.67 mg/L. Con el incremento de la temperatura los porcentajes de remoción disminuyen.

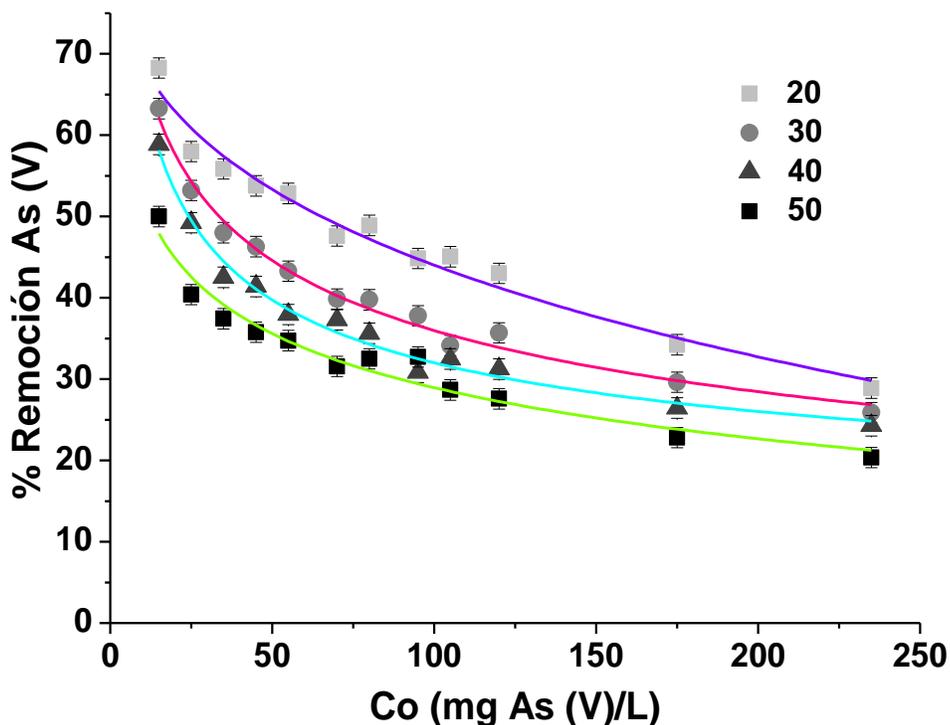


Figura 3.28: Porcentaje de sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x en función de la concentración inicial a 20, 30, 40 y 50

La eficiencia de remoción del As (V) con CPa y CPa-Fe/TiO_x es mayor cuando la concentración inicial de los iones arseniato es baja debido a un excedente de sitios activos disponibles no ocupados en los materiales y el porcentaje disminuye con el incremento de la concentración inicial debido a la saturación de los sitios activos y a la competencia que existe entre los iones arseniato por ocupar los sitios de sorción disponibles.

3.4.4 Ajuste matemático de los datos de la isoterma sorción de As (V) a los modelos de Langmuir y Freundlich

Para determinar la influencia de la concentración inicial de As (V) en el proceso de sorción por CPa y CPa-Fe/TiO_x y el tiempo óptimo en el cual se obtiene la mayor cantidad de contaminante removido se utilizan las isotermas de sorción que permiten describir la capacidad y desempeño de los sorbentes a través del ajuste de los valores experimentales a modelos matemáticos ya establecidos mediante una comparación entre ellos (Ho & Mckay, 2003; Benguella & Benaissa, 2002).

Los resultados experimentales de las isotermas de sorción de As (V) en función de la concentración inicial de 15 a 235 mg/L de As (V) a 20 °C, 30 °C, 40 °C y 50 °C se ajustaron a los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich. Los ajustes se realizaron mediante regresión no lineal utilizando las ecuaciones 1.5 y 1.6 y con el programa informático Statistica 7, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.9.

El modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta para ambos materiales, por lo tanto la sorción de As (V) utilizando CPa y CPa-Fe/TiO_x se lleva a cabo en monocapa sobre una superficie homogénea y los iones arseniato son químicamente sorbidos por un número estable de sitios que son energéticamente equivalentes. Cada sitio de sorción de CPa y CPa-Fe/TiO_x acepta solamente un ion arseniato y se disponen en forma de monocapa. No existen interacciones laterales entre iones adsorbidos y la velocidad de sorción es proporcional a la concentración libre y a la fracción desocupada de los sitios activos (Volesky, 2003; Ho *et al.*, 2001). Los resultados anteriores concuerdan con Lunge *et al.*, (2014); Lin *et al.*, (2012) y Sankararamakrishnan *et al.*, (2014) los cuales reportan que el modelo de Langmuir es el que describe mejor la sorción de As (V).

Tabla 3.9: Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales de CPa y CPa-Fe/TiO_x a los modelos de Langmuir y Freundlich

Sorbente	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		
		r	q ₀	k _L	r	k _F	n
CPa	20	0.974	2.146	13.716	0.939	3.959	1.899
	30	0.955	2.377	15.951	0.930	6.239	1.209
	40	0.987	2.210	17.138	0.859	4.143	1.565
	50	0.984	2.630	21.463	0.911	3.632	2.099
CPa-Fe/TiO _x	20	0.991	14.877	17.385	0.967	29.578	1.956
	30	0.986	10.974	10.460	0.936	24.949	1.504
	40	0.990	15.047	9.66	0.980	31.243	1.396
	50	0.988	13.725	9.12	0.979	41.525	1.331

En la Figura 3.29 y Figura 3.30 se presenta el ajuste de las isotermas de sorción de As (V) a 20, 30, 40 y 50 °C de CPa y de CPa-Fe/TiO_x al modelo de Langmuir. En la Figura 3.30 se observa que la cantidad de iones arseniato adsorbidos con CPa en equilibrio aumentó de: 0.43 mg/g a 1.63 mg/g (20 °C); de 0.52 mg/g a 1.83 mg/g (30 °C), de 0.61 mg/g a 2.05 mg/g (40 °C) y de 0.67 mg/g a 2.27 mg/g a (50 °C) al variar la concentración inicial de 15 a 235 mg/L de As (V). Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido (q_e), incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa.

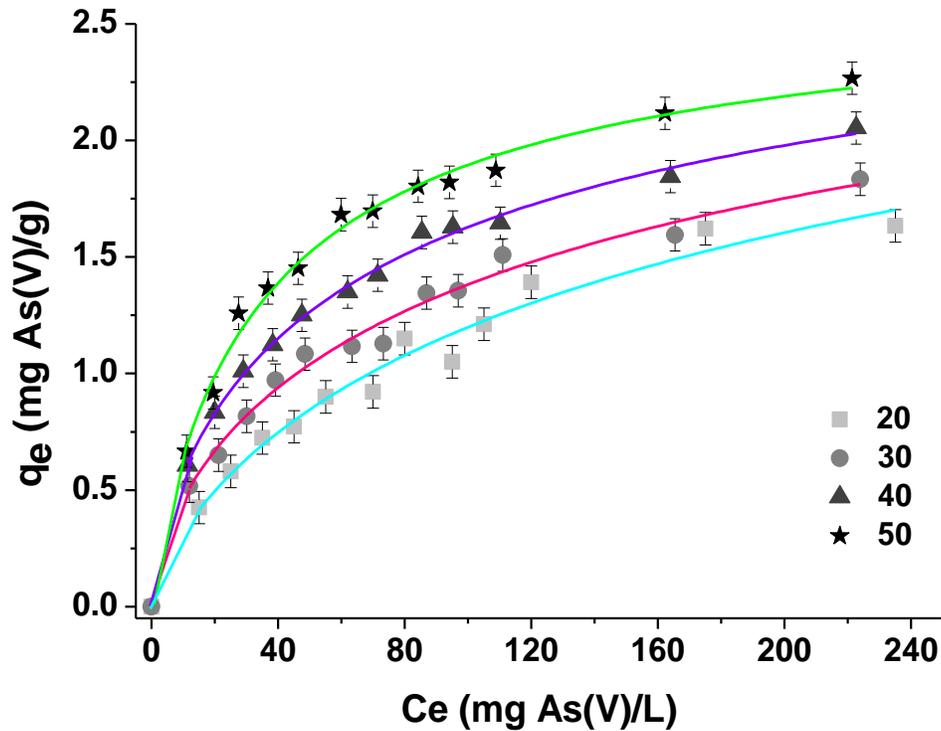


Figura 3.29: Isoterma en función de la concentración inicial de As (V) a 20, 30, 40 y 50 °C con CPa

En la Figura 3.30 se observa que la cantidad de iones arseniato adsorbidos con CPa-Fe/TiO_x en equilibrio aumentó de: 1.71 mg/g a 11.32 mg/g (20 °C), de 1.58 mg/g a 10.14 mg/g (30 °C), de 1.47 mg/g a 9.51 mg/g (40 °C) y de 1.32 mg/g a 7.97 mg/g (50 °C) al variar la concentración inicial de 15 a 235 mg/L de As (V).

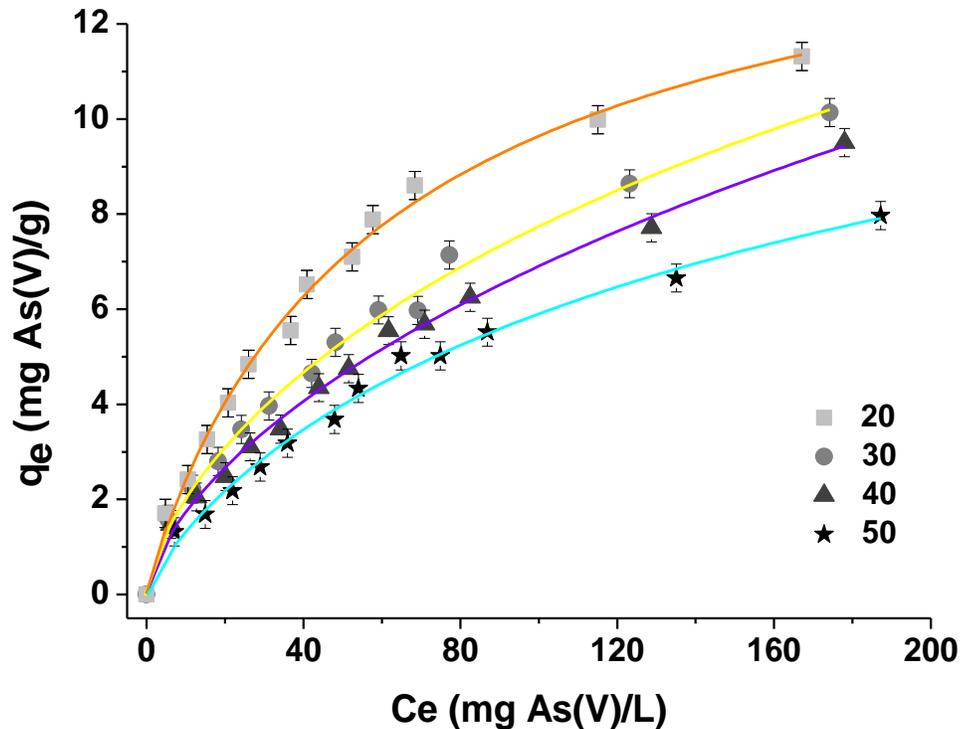


Figura 3.30: Isoterma en función de la concentración inicial de As (V) a 20, 30, 40 y 50 °C con CPa-Fe/TiO_x

Las capacidades en el equilibrio de CPa y CPa-Fe/TiO_x aumentan al variar la concentración inicial de 15 a 235 mg/L de As (V) debido a que inicialmente los iones arseniato proporcionan la fuerza motriz necesaria para superar la resistencia a la transferencia de masa entre la fase acuosa y la fase sólida y este aumento de la concentración inicial As (V) también mejora la interacción entre los iones arseniato y la superficie de CPa y CPa-Fe/TiO_x (Chowdhury & Yanful, 2010; Dutta *et al.*, 2004; Oh & Tshabalala, 2007).

3.4.5 Isoterma en función de la masa de CPa y CPa-Fe/TiO_x

Los resultados experimentales de las isotermas de sorción de As (V) en función de la masa de CPa se presentan en la Figura 3.31. El máximo porcentaje de remoción obtenido con CPa es de 8.78 % que corresponde a una concentración de 8.8 mg de As (V)/L removida mientras que la capacidad máxima de retención es de 0.95 mg de As/g de CPa.

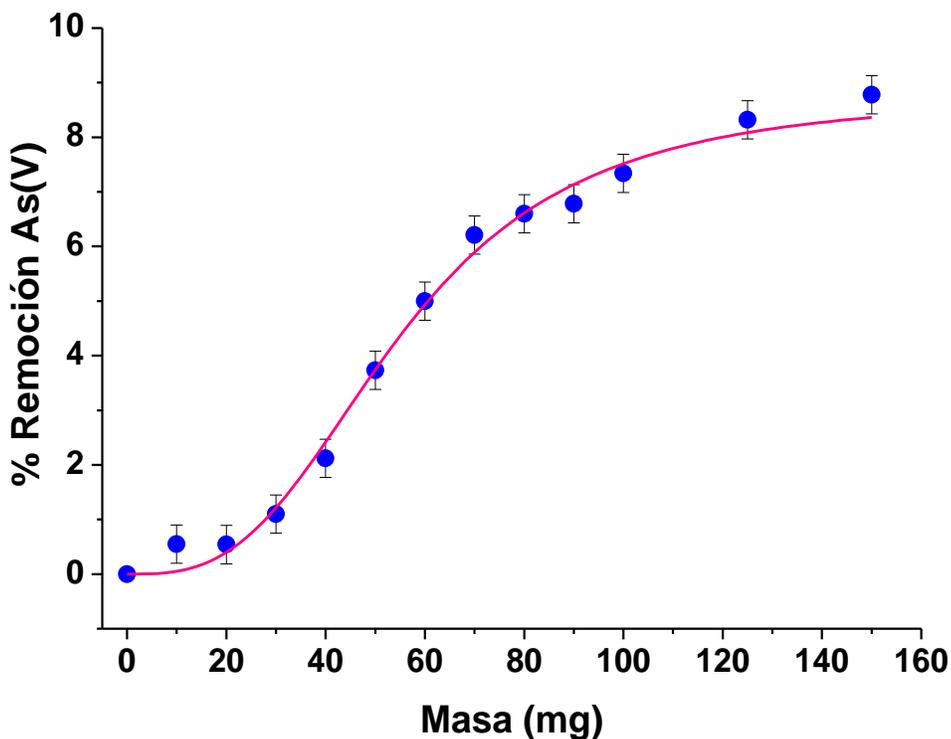


Figura 3.31: Porcentajes de remoción de As (V) en función de la masa de CPa

En la Figura 3.32 se presenta la isoterma en función de la masa de CPa-Fe/TiO_x. Se observa que la cantidad de As (V) removido aumenta al incrementar la masa del sorbente y que el porcentaje de remoción es más alto en comparación con CPa, el cual es de 74.40 % que corresponde a una concentración de 74.4 mg de As (V)/L removida por CPa-Fe/TiO_x mientras que la capacidad máxima de remoción es de 17.32 mg de As/g de CPa-Fe/TiO_x. Estos resultados muestran que CPa-Fe/TiO_x es

más eficiente que CPa y que las nanopartículas de Fe/TiO_x favorecen el proceso de remoción de As (V).

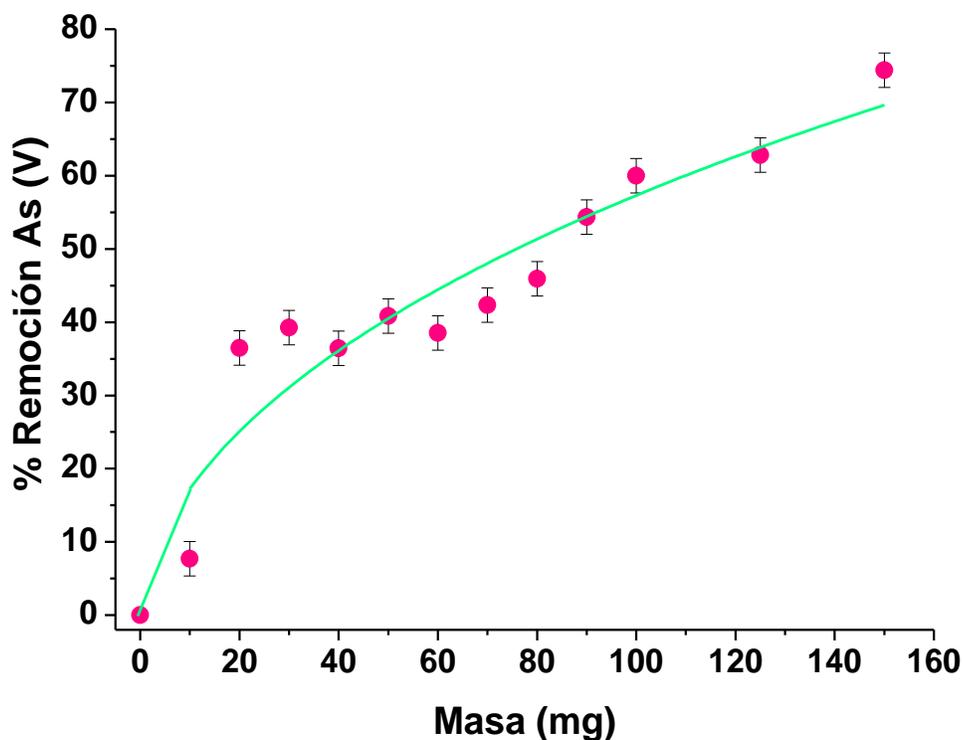


Figura 3.32: Porcentajes de remoción de As (V) en función de la masa de CPa-Fe/TiO_x

3.4.6 Isotherma en función del pH

El pH de la solución es importante, tanto para los sitios activos de la superficie del sorbente como para la química del elemento en la solución, en este caso para el As (V) el comportamiento de las especies químicas respecto al pH se muestran en la Figura 3.33. A pH=1 la especie mayoritaria es H₃AsO₄ y tiene una tendencia débil a ser adsorbida por ser neutra. A partir de pH=2 la fracción de H₃AsO₄ disminuye y predomina el ion H₂AsO₄⁻ a pH=4.5; la especie HAsO₄²⁻ es mayoritaria a pH=9; estas

dos especie tienen mayor tendencia a ser sorbidas. A $\text{pH} > 11.5$ se observa la presencia de la especie AsO_4^{3-} (Smedley & Kinniburgh, 2002).

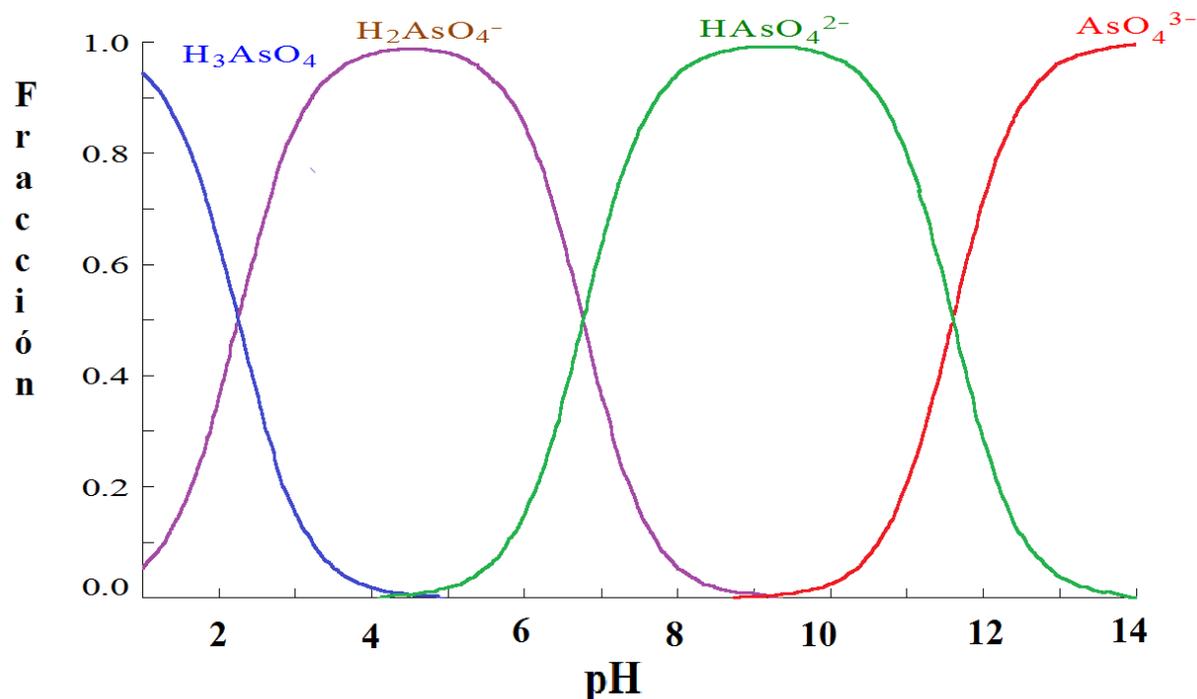


Figura 3.33: Diagrama de especiación del As (V) en función del pH. Obtenido con el software MEDUSA, para 100 mg As (V)/L (0.73 mM)

La Figura 3.34 presenta la isoterma del porcentaje de As (V) removido en función del pH de la solución con CPa y se puede ver que al incrementar el pH el porcentaje de As (V) removido se eleva, teniendo un máximo del 39.27 %. Este comportamiento se puede relacionar con las especies químicas H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} presentes en el medio; CPa adsorbe ambas especies, sin embargo la superficie tiene afinidad por HAsO_4^{2-} , ya que el porcentaje de remoción es más alto en el rango de pH de 4 a 11.5 cuando esta especie predomina en la fase acuosa.

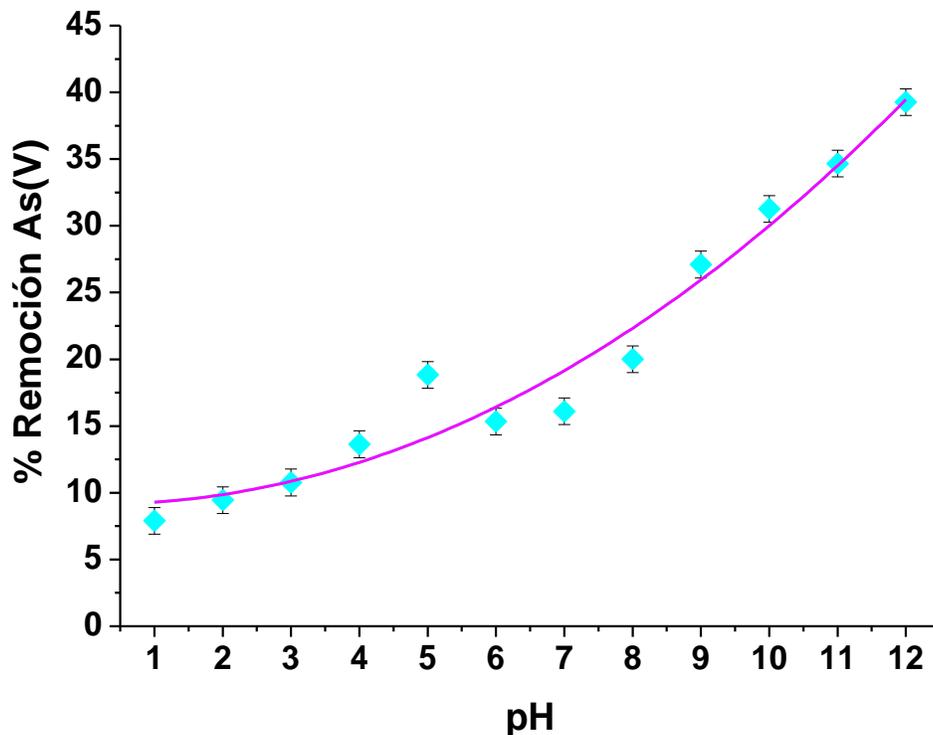


Figura 3.34: Porcentajes de remoción de As (V) con CPa en función del pH

La Figura 3.35, presenta la isoterma en función del pH con CPa-Fe/TiO_x. El porcentaje de As (V) removido disminuye al incrementar el pH en la solución, decrece de 97.96 % a 39.38 %, debido a que los iones arseniato son menos fuertemente atraído por CPa-Fe/TiO_x, a medida que el medio se hace más electronegativo (Mukiibi *et al.*, 2008,). A pH ácidos la especie química H₂AsO₄⁻ predomina y los iones ocupan rápidamente los sitios activos disponibles en CPa-Fe/TiO_x lo cual permite obtener porcentajes de remoción altos.

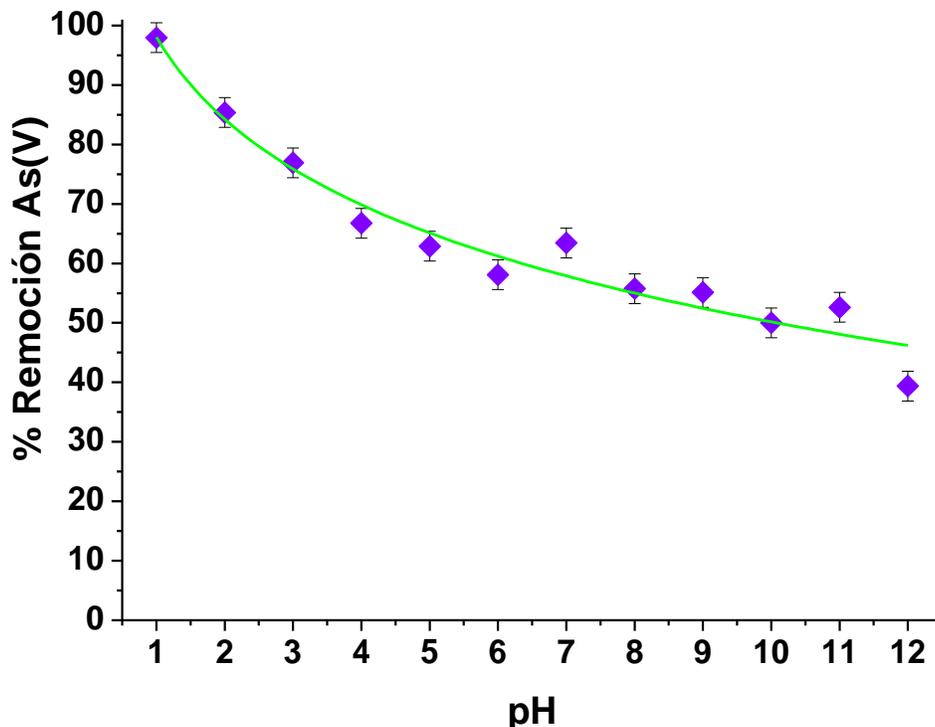


Figura 3.35: Porcentajes de remoción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x en función del pH

De acuerdo con los resultados del punto isoeléctrico en ambos materiales existe una carga eléctrica neta positiva en la superficie, lo que favorece la remoción de As (V). Este comportamiento ha sido reportado anteriormente en la sorción de As (V) con nanopartículas de hierro (Bang *et al.*, 2005a), nanopartículas de Fe₍₃₎O₍₄₎ (Feng *et al.*, 2012) y dióxido de titanio granular (Bang *et al.*, 2005b). Sin embargo, depende de las especies de As (V) presentes en la solución y la afinidad que exista entre el ion y la superficie del material sorbente, ya que como se ha visto ambos materiales estudiados en esta investigación tienen capacidad de sorción de iones arseniato, no obstante la superficie de CPa tiene afinidad al ion HAsO₄²⁻ mientras que con CPa-Fe/TiO_x la adsorción se da por una adsorción química entre el ion H₂AsO₄⁻ y los sitios activos formados en por las nanopartículas de Fe/TiO_x como así lo reporta Liu *et al.*, (2010b) y Zhang *et al.*, (2010).

3.5 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos como ΔH° , ΔS° y ΔG° de la sorción de As (V) fueron estimados con las ecuaciones (1.7) y (1.8) y los resultados del ajuste a Langmuir de los datos experimentales de la isoterma en función de la concentración inicial a 20, 30, 40 y 50 °C.

Los valores de ΔH° se calculan a partir de la gráfica de $1/T$ contra $\ln K$ (corresponde a la constante de Langmuir relativa a la energía de adsorción), se traza una línea recta, se determina su pendiente y se obtiene la intersección de $\Delta H^\circ/R$ y $\Delta S^\circ/R$ respectivamente. Los datos termodinámicos obtenidos para CPa y CPa-Fe/TiO_x se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Parámetros termodinámicos para la sorción de As (V) con CPa y CPa-Fe/TiO_x

Sorbente	Temperatura	Parámetros Termodinámicos		
	(°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol °K)
CPa	20	-1.836	4.84	22.78
	30	-2.064		
	40	-2.292		
	50	-2.520		
CPa-Fe/TiO _x	20	-6.621	-15.24	-29.40
	30	-6.327		
	40	-6.033		
	50	-5.739		

Para los datos de CPa mostrados en la Figura 3.36 se obtuvo una relación lineal de $r^2 = 0.953$ y los valores de ΔH° y ΔS° son positivos lo que indica un aumento en la aleatoriedad y una naturaleza endotérmica del proceso de sorción de As (V), además existe una fuerte interacción entre el sorbente y las especies químicas del As (V) (Nilchi *et al.*, 2011). El aumento de la temperatura en el sistema mejora el potencial de unión en el equilibrio (Suksabye & Thiravetyan, 2012; Raji & Anirudhan, 1998) por tanto, la capacidad de sorción incrementa al aumentar la temperatura (Banerjee *et al.*, 2008). Los valores negativos de ΔG° muestran que el procesos de sorción de As (V) es espontáneo y factible a temperaturas más altas (Albadarin *et al.*, 2012; Albadarin *et al.*, 2013).

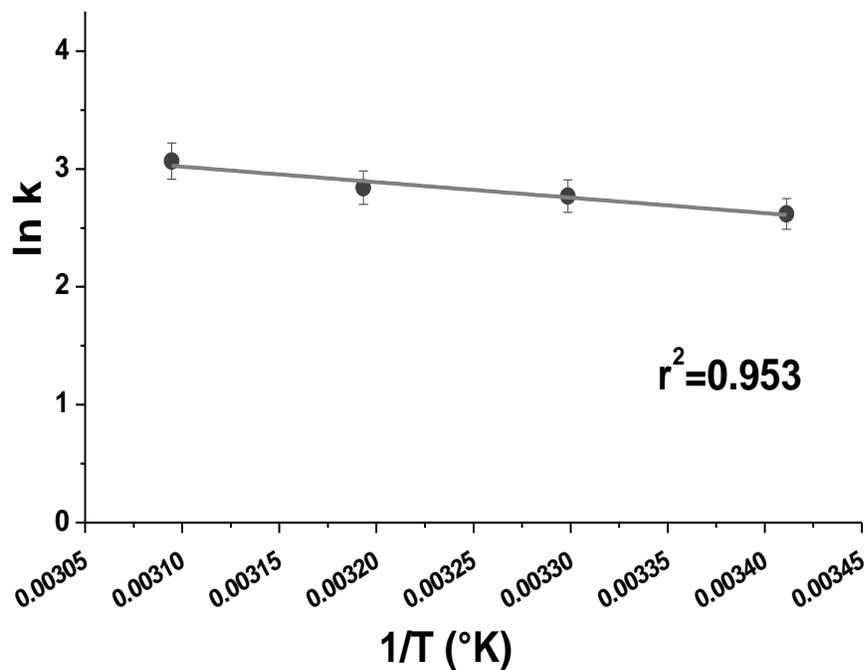


Figura 3.36: Aplicación del modelo de Van't Hoff para la sorción de As (V) con CPa

Para los datos de CPa-Fe/TiO_x se obtuvo una relación lineal de $r^2 = 0.815$ (Figura 3.37). En este caso los valores de ΔH° y ΔS° son negativo he indican que el proceso de sorción es exotérmico en la naturaleza y refleja una disminución de aleatoriedad en la interface sólido/solución durante el proceso de sorción (Sarı *et al.*, 2011). La variación y la negatividad de la energía libre de Gibbs sugieren que el proceso de

sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x es factible y espontáneo, además altos valores negativos reflejan un proceso de sorción favorablemente energético (Sarin & Pant 2006), conjuntamente la disminución de los valores de ΔG° muestra un aumento en la viabilidad de sorción a temperaturas más altas (Sari *et al.*, 2011).

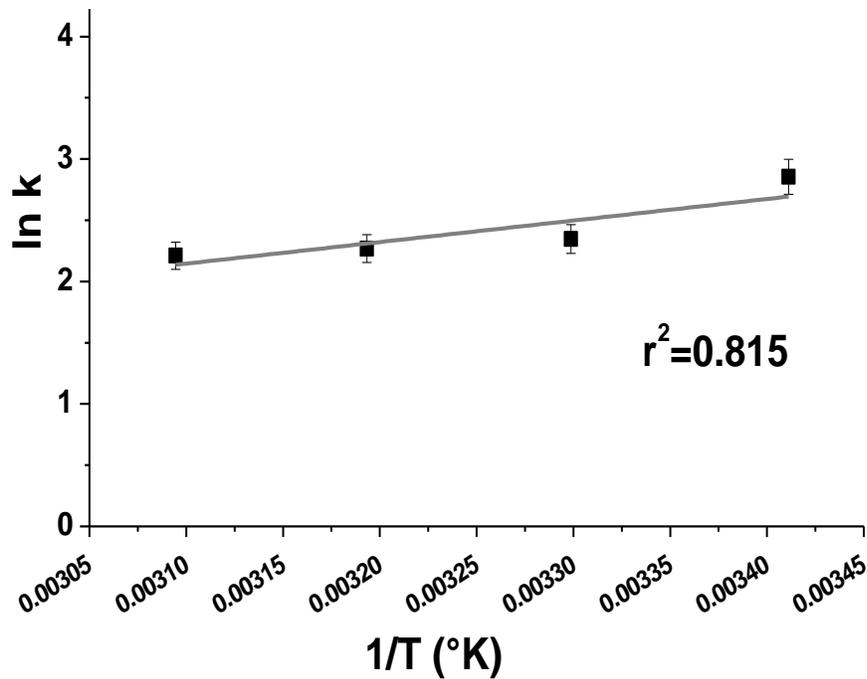


Figura 3.37: Aplicación del modelo de Van't Hoff para la sorción de As (V) con CPa-Fe/TiO_x

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación, se sintetizaron nanopartículas de Fe/TiO_x sobre cáscara de piña (CPa-Fe/TiO_x). Las características fisicoquímicas y superficiales de ambos materiales favorecen el proceso de remoción de As (V). Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de remoción de CPa-Fe/TiO_x es 5 veces mayor que el de CPa debido a la presencia de las nanopartículas bimetálicas quienes incrementan el área específica y forman sitios activos. El comportamiento cinético de CPa y CPa-Fe/TiO_x se describe mediante el modelo de pseudo segundo orden mientras que la isoterma de sorción en función de la concentración muestra un ajuste adecuado al modelo de Langmuir, indicando un proceso de remoción por quimisorción en monocapa, siendo la capacidad de remoción proporcional al número de sitios activos ocupados en la superficie homogénea.

El incremento de temperatura favorece la sorción de As (V) en CPa, mientras que para CPa-Fe/TiO_x disminuye, los parámetros ΔH° , ΔS° y ΔG° indican que el proceso de remoción en CPa es endotérmico y espontáneo, existiendo una fuerte interacción entre los aniones arseniato y la superficie de CPa, mientras que para CPa-Fe/TiO_x el proceso es de naturaleza exotérmica. La caracterización del sólido con As (V) muestra que existe una gran influencia del cambio de pH durante el proceso de sorción con la participación de los grupos funcionales OH⁻. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, CPa-Fe/TiO_x es más eficiente para la remoción de iones arseniato en fase acuosa que CPa.

RECOMENDACIONES

Establecer las condiciones adecuadas para estudiar la remoción de As (V) en flujo continuo a través de una columna empacada utilizando los materiales obtenidos en esta investigación.

Evaluar la capacidad de remoción de As^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} en fase acuosa empleando ambos materiales en un sistema monocomponente y/o bicomponente.

Caracterizar CPa-Fe/TiO_x con Mössbauer para determinar el estado de oxidación del hierro así como el porcentaje de las nanopartículas presentes en el material.

Realizar pruebas de remoción con CPa y CPa-Fe/TiO_x en un sistema bicomponente As (V) y As (III) para evaluar la competencia entre los iones.

Determinar las condiciones experimentales adecuadas para la regeneración de CPa y CPa-Fe/TiO_x y su posible reutilización para la remoción de As (V).

REFERENCIAS

- Acosta, I., López V., Coronado, E., Cárdenas, J.F., Martínez, V.M. Remoción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de la cáscara de tamarindo (*Tamarindus indica*). *BioTecnología* 14, (2010), 11-23.
- Acosta-Rodríguez, I., Martínez-Pérez, R., Cárdenas-González, J. F. Hexavalent Chromium Removal by *Litchi chinensis* Sonn Peel. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 8, (2012), 7-13.
- Adekunle, A.S., Odukoya, O.O., Ayenimo, J.G., Oyekunle, J.A.O., Doherty, W.O., Mamba, B.B., Akanni, M.S. Removal of heavy metals from industrial effluents by water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 4, (2012), 203-211.
- Akar, T., Celik, S. Efficient biosorption of a reactive dye from contaminated media by *Neurospora sitophila* cells-Zea mays silk tissue biomass system. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, (2011), 1332-1341.
- Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A. H., Walker, G. M., Allen, S. J., Ahmad, M.N.M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 179, (2012), 193-202.
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., Khraisheh, M. Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *Journal of Environmental Management* 114, (2013), 190-201.
- Alexandrescu, R., Morjan, I., Scarisoreanu, M., Birjega, R., Popovici, E., Soare, I., Gavrilă-Florescu, L., Voicu, I., Sandu, I., Dumitrache, F., Prodan G., Vasile, E., Figgemeier, E. Structural investigation on TiO₂ and Fe-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis. *Thin Solid Films* 515, (2007), 8438-8445.

-
- Aliahmad, M., Moghaddam, N.N. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Materials Science-Poland* 31, (2013), 264-268.
- Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., Oustan, S. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution. *Desalination* 270, (2011), 105-110.
- Alvarado, L., Rodríguez T.I., Chen, A. Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater. *Separation and Purification Technology* 105, (2013), 55–62.
- Alvarado, S., Guédez, M., Lué-Merú, M.P., Nelson, G., Alvaro, A., Jesús, A.C., Gyula, Z. Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plant Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemma minor*). *Bioresour. Technol* 99, (2008), 8436-8440.
- Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M., Blumenschein, C.D. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water research* 42, (2008), 3371-3378.
- Bang, S., Johnson, M.D., Korfiatis, G.P., Meng, X. Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water research* 39, (2005a), 763-770.
- Bang, S., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere* 60, (2005b), 389-397.
- Barnette, A.L., Lee, C., Bradley, L.C., Schreiner, E.P., Park, Y.B., Shin, H., Cosgrove, D.J., Park, S., Kim, S.H. Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods. *Carbohydrate Polymers* 89, (2012), 802-809.
- Bartholomew, D.P., Paull, R.E., Rohrbach, K.G. The pineapple: botany, production and uses. Bartholomew, D.P., Paull, R.E., Rohrbach, K.G. (eds). CABI Publishing, Wallingford, UK. (2003), 1-301.

-
- Basu, T., Nandi, D., Sen, P., Ghosh, U.C. Equilibrium modeling of As(III,V) sorption in the absence/presence of some groundwater occurring ions by iron(III)-cerium(IV) oxide nanoparticles agglomerates: A mechanistic approach of surface interaction. *Chemical Engineering Journal* 228, (2013), 665-678.
- Bell, L.C., Posner, A.M., Quirk, J.P. The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 42, (1973), 250-261.
- Benguella, B., Benaissa, H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research* 36, (2002), 2463-2474.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Ruíz-Núñez, L.F. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry* 40, (2005), 2649-2654.
- Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials* 186, (2011), 458-465.
- Borba, C.E., Silva, E.A., Spohr, S., Santos, G.H.F., Guirardello, R. Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal* 172, (2011), 312– 320.
- Bujňáková, Z., Baláž, P., Zorkovská, A., Sayagués, M.J., Kováč, J., Timko, M. Arsenic sorption by nanocrystalline magnetite: An example of environmentally promising interface with geosphere. *Journal of Hazardous Materials* 262, (2013), 1204–1212.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Gomez Cuevas, A., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment* 429, (2012), 2-35.
- Calderón, M.C., Martín, D.A., Mundo, A.E., Drogui, P., Buelna, G. Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-

- microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. *Separation and Purification Technology* 118, (2013), 645–651.
- Camacho, L. M., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera, M. T., Villalba, M. L., Deng, S. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83, (2011), 211-225.
- Campos M.E. Estudio de la adsorción de cromo hexavalente utilizando como biomaterial la *Ectodermis de opuntia*. *Quivera* 10, (2008), 16-31.
- Carabante, I., Grahn, M., Holmgren, A., Kumpiene, J., Hedlund, J. Adsorption of As (V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR- FTIR spectroscopy. *Colloids Surf. A* 346, (2009), 106-113.
- Chatterjee, J., Haik, Y., Chen, C.-J. Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257, (2003), 113–118.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robian, Y., Gregory Koay, F.L., Azni, I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217, (2007), 139-166.
- Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84, (2011), 520-527.
- Chowdhury, S.R., Yanful, E.K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management* 91, (2010), 2238-2247.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua-Estado de México). Programa hidráulico integral 2002–2025, Estado de México, 2002.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, (1989), 713-764.
- Crawshaw, J., Cameron, R.E. A small angle X-ray scattering study of pore structure in Tencel® cellulose fibres and the effects of physical treatments. *Polymer* 41, (2000), 4691–4698.

- D'Arcy, M., Weiss, D., Bluck, M., Vilar, R. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bi-composite. *Journal of Colloid and Interface Science* 364, (2011), 205–212.
- Del Razo, L.M., García-Vargas, G.G., García-Salcedo, J., Sanmiguel, M.F., Rivera, M., Hernández, M.C., Cebrián, M.E. Arsenic levels in cooked food and assessment of adult dietary intake of arsenic in the Region Lagunera, Mexico. *Food and Chemical Toxicology* 40, (2002), 1423-1431.
- Deng, J.-H., Zhang, X.-R., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Niu, Q.-Y., Liang, J. Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic grapheme oxide nanocomposito as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 226, (2013), 189-200.
- Díaz de Apodaca, E., Villarán, M.C., Río, F., Ramírez, C.A., Lorenzo L. Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , *Rev. Iberoamer. Polím.* 8, (2007), 20-37.
- Domènech, X., Peral, J. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Reverté, España, (2006), 1-34.
- Dong, H., Guan, X., Lo, I. M. C. Fate of As(V)-treated nano zero-valent iron: determination of arsenic desorption potential under varying environmental conditions by phosphate extraction. *Water research* 46, (2012), 4071–4080.
- Dragieva, I.D., Stoynov, Z.B., Klabunde, K.J. Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications. *Scripta mater.* 44 (2001) 2187–2191.
- Driemeier, C., Calligaris, G. A. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. *Journal of Applied Crystallography* 44, (2011), 184–192.
- Durães, L., Costa, B.F.O., Vasques, J., Campos, J., Portugal, A. Phase investigation of as-prepared iron oxide/hydroxide produced by sol–gel synthesis. *Materials Letters* 59, (2005), 859-863.

- Dutta, P.K., Ray, A.K., Sharma, V.K., Millero, F.K. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of colloid and interface science* 278, (2004), 270-275.
- Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N., García, M.C. Adsorption of hexavalent chromium in the chemically modified rice husk. *Av. Cien. Ing.* 3, (2012), 141-151.
- EPA Water Laws & Regulations Regulatory Information Safe Drinking Water Act Arsenic in Drinking Water (Revisado Julio 2014) en:
<http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>;
- Farhan, A.M., Al-Dujaili, A.H., Awwad, A.M. Equilibrium and kinetic studies of cadmium(II) and lead(II) ions biosorption onto *Ficus carica* leaves. *International Journal of Industrial Chemistry* 4:24, (2013),
<http://www.industchem.com/content/4/1/24>.
- Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., Hu, C. Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of hazardous materials* 217-218, (2012), 439-446.
- Feng, N. Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 185, (2011), 49–54.
- Feng, N., Guo X. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, (2012), 1224-1231.
- Fieser, L.F. Fieser, M. *Química orgánica fundamental*. Reverte, España. (1985), 289-344.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 148, (2012), 191-195.
- Freundlich, H.M.F. Über die adsorption in lasungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, (1906), 385–470,

-
- García M.A. Características y propiedades de sorbentes naturales como materiales alternos para disminuir las concentraciones de hierro y manganeso presentes en agua potable. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Ambiental. ITT, (2010).
- García-Rosales, G., Colín-Cruz, A. Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management* 91, (2010), 2079-2086.
- García-Rosales, G., Longoria-Gándara, L.C., Martínez-Gallegos, S., González-Juárez, J. Synthesis and characterization of carbon conditioned with iron nanoparticles using pineapple-peel. *Advances in nanoparticles* 2, (2013), 384-390.
- García-Rosales, G., Olguín, M.T., Colín-Cruz, A., Romero-Guzmán, E.T. Effect of the pH and temperature on the biosorption of lead (II) and Cadmium (II) by sodium-modified stalk sponge of *Zea mays*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2011), [http://doi 10.1007/s11356-011-0537-x](http://doi.org/10.1007/s11356-011-0537-x).
- Gholipour, M., Hashemipour, H., Mollashahi, M. Hexavalent chromium removal from aqueous solution via adsorption on granular activated carbon: adsorption, desorption, modeling and simulation studies. *Asian Research Publishing Network (ARPN)* 6, (2011), 10-18.
- Glynn, J., Heinke, G. W. *Ingeniería ambiental*, 2da. ed., Pearson Educación. México, (1999), 337-357, 383-415, 421-455.
- Goldberg, S., Johnston, C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Colloid Interf. Sci.* 234, (2001), 204-216.
- Golder, A.K., Chanda, A.K., Samanta, A.N., Ray, S. Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: investigation of process performance and reaction stoichiometry, *Sep. Purif. Technol.* 76, (2011), 345–350.
- Goswami, A. Raul, P.K. Purkait, M.K. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design* 90, (2012), 1387–1396.

- Gu, Z., Deng, B. Arsenic sorption and redox transformation on iron-impregnated ordered mesoporous carbon. *Appl. Organometal. Chem.* 21, (2007), 750–757.
- Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y., Sun, B., Hu, Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *Journal of Hazardous Materials* 215–216, (2012), 1–16.
- Guan, X.H., Wang, J., Chusuei, C.C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 156, (2008), 178-185.
- Guo, J., Wang, R., Tjiu, W.W., Pan, J., Liu, T. Synthesis of Fe nanoparticles@graphene composites for environmental applications. *Journal of Hazardous Materials* 225-226, (2012), 63-73.
- Gupta, K., Bhattacharya, S., Nandi, D., Dhar, A., Maity, A., Mukhopadhyay, A., Chattopadhyay, D.J., Ray, N.R., Sen, P., Ghosh, U.C. Arsenic(III) sorption on nanostructured cerium incorporated manganese oxide (NCMO): A physical insight into the mechanistic pathway. *Journal of Colloid and Interface Science* 377, (2012), 269–276.
- Gupta, K., Ghosh, U.C. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III) titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 161, (2009), 884–892.
- Gupta, V.K., Rastogi, A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.* 342, (2010), 533–539.
- Guti, G., Castellan, W. *Fisicoquímica*. 2da. Edición. Pearson. México, (2006), 452-459.
- Gutiérrez-Muñiz, O.E., García-Rosales, G., Ordoñez-Regil, E., Olguin, M.T., Cabral-Prieto, A. Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As (V) from water. *Journal of Environmental Management* 114, (2013), 1-7.

-
- Hameed, B.H., Krishni, R.R., Sata, S.A. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 162, (2009), 305-311.
- Hernández, E.J.M., García, S.L.A., Zeifert, S., B.H., García, A.R., Zermeño, R.B.B., Ángel, S.T.A. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío* 21, (2008), 1-5.
- Ho, Y.S., McKay, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources Conservation and recycling* 25B, (1999a), 171-193.
- Ho, Y.S., McKay, G. Pseudo second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, (1999b), 451-465.
- Ho, Y.-S., McKay, G., Sorption of dyes and copper ion onto biosorbentes. *Process Biochemistry* 38, (2003), 1047-1061.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay G. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology* 36, (2001), 241-261.
- Ho, Y.S., Ofomaja, A.E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials* B129, (2006), 137-142.
- Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems, *J Hazard Mater* 136, (2006), 681-689.
- Ho, Y.S., McKay, G. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33, (1999c), 578-584.
- http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/regulations_factsheet.cfm.
- Hu, G., Heitmann, J.A., Rojas, O.J. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark and forest residues. *BioResources* 3, (2008), 270-294.
- Hu, J., Shipley, H.J. Evaluation of desorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from titanium dioxide nanoparticles. *Science of the Total Environment* 431, (2012), 209-220.

-
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nano sized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* 211–212, (2012), 317-331.
- Huang, C., Hsieh, W., Pan, J., Chang, S. Characteristic of an innovative TiO_2/Fe^0 composite for treatment of azo dye. *Separation and Purification Technology* 58, (2007), 152–158.
- Huang, C.-C., Lo, S.-L., Lien, H.-L. Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal* 203, (2012), 95–100.
- Hung, W.-C., Chen, Y.-C., Chu, H., Tseng, T.-K. Synthesis and characterization of TiO_2 and Fe/TiO_2 nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. *Applied Surface Science* 255, (2008), 2205-2213.
- Inglezakis, V.J., Grigoropoulou, H. Effeec of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of –Hazardous Materials* 112, (2004), 37-43.
- Jabeen, H., Kemp, K.C., Chandra, V. Synthesis of nanozerovalent iron nanoparticles- Graphene composite for the treatment of lead contaminated water. *Journal of environmental management* 130, (2013), 429-435.
- James, B.C. Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory. USA, Elsevier. (2006), 6-70.
- Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z., Søggaard, E.G. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Applied Surface Science* 246, (2005), 239–249.
- Junyapoon, S. Use of zero-valent iron for wastewater treatment. *KMITL Sci. Tech. J.* 5, (2005), 587-595.
- Kabata Pendias, A. Trace elements in soils and plants. 4th ed. Taylor and Francis Group, LLC. (2011), 287-304, 181-198 y 227-234.

-
- Kamsonlian, S., Suresh, S., Majumder, C.B., Chand, S. Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism. *International Journal of Science Technology & Management* 2, (2011), 1-7.
- Kim, H.J., Eom, Y.G., Thermogravimetric analysis of rice husk flour for a new raw material of lignocellulosic fiber-thermoplastic polymer composites. *Mokchae Konghak* 29, (2001), 59–67.
- Kocabaş-Ataklı, Z.,Ö., Yürüm, Y. Synthesis and characterization of anatase nanoadsorbent and application in removal of lead, copper and arsenic from water. *Chemical Engineering Journal* 225, (2013), 625-635.
- Kumar, U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay* 1, (2006), 033-037.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-h., Babel, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment* 366, (2006), 409– 426.
- La, X.-Q., Elliot, D.W., Zhang, W.-X. Zero-Valent Iron Nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Material and engineering aspects. *Critical Review in Solid State and Materials Sciences* 31, (2006), 111-122.
- Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24, (1898), 1–39,
- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, (1918), 1361–1403,
- Leao, A.L., Machado, I.S., Souza, S.F., Soriano, L. Production of curaua fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. *Acta Hort. João Pessoa* 822, (2009), 227–238.
- Lee, J.W., Cha, D.K., Oh, Y.K., Ko, K.B., Jin, S.H. Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 180, (2010), 354-360.

- Li, L., Li, J., Shao, C., Zhang, K., Yu, S., Gao, N., Deng, Y., Yin, D. Arsenic removal in synthetic ground water using iron electrolysis. *Separation and Purification Technology* 122, (2014), 225–230.
- Li, X., Zhang, W. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticlese a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HRXPS). *J. Phys. Chem. C* 111, (2007), 6939-6946.
- Li, X.-m., Zheng, W., Wang, D.-b., Yang, Q., Cao, J.-b., Yue, X., Shen, T.-t., Zeng, G.-m. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 258, (2010), 148–153.
- Liao, Y., Liang, J., Zhou, L. Adsorptive removal of As (III) by biogenic schwertmannite from simulated As-contaminated groundwater. *Chemosphere* 83, (2011), 295–301.
- Lin, S., Lu, D., Liu, Z. Removal of arsenic contaminants with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 211–212, (2012), 46–52.
- Liu, H., Wang, Q., Wang, C., Li, X.-Z. Electron efficiency of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 215–216, (2013), 90-95.
- Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Wang, Y., Li, Y. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. *Chemical Engineering Journal* 163, (2010a), 677-684.
- Liu, Z., Zhang, F.-S., Sasai, R. Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 160, (2010b), 57–62.
- López, M., Ramos, M.G., Carranza, J. Análisis multimétrico para evaluar contaminación en el río Lerma y lago de Chapala, México. *Hidrobiológica* 17, (2007), 17-30.
- Lunge, S., Singh, S., Sinha, A. Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 356, (2014), 21–31.

- Ma, L., Chen, A., Lu, J., Zhang, Z., He, H., Li, C. In situ synthesis of CNTs/Fe–Ni/TiO₂ nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis. *Particuology* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2013.04.002>.
- Mackenzie, L.D, Masten, J.S. *Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Editorial Mc Graw Hill, México. (2005), 245-256.
- Manahan, S.E. *Introducción a la Química Ambiental*, 1ra. Edición, Reverté, (2007), 84-92, 145.
- Meng, X., Wang, D., Liu, J., Zhang, S. Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites. *Mater. Res. Bull.* 39, (2004), 2163-2170.
- Meza, M.M., Kopplin, M. J., Burgess, J.L., Gandolfi, A.,J. Arsenic drinking water exposure and urinary excretion among adults in the Yaqui Valley, Sonora, Mexico. *Environmental Research* 96, (2004), 119-126.
- Moctezuma-Zarate, M.G., Martínez-Juárez, V.M. Hexavalent Chromium Removal by *Litchi chinensis* Sonn Peel. *Am. J. Biochem. & Biotech.* 8, (2012), 7-13.
- Mohammadi, M.R., Fray, D.J. Low temperature nanocrystalline TiO₂–Fe₂O₃ mixed oxide by a particulate sol–gel route: Physical and sensing characteristics. *Physica E* 46, (2012), 43–51.
- Mohapatra, M., Anand, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides-a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2, (2010), 127-146.
- Moussavi, G., Barikbin, B. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 162, (2010), 893–900.
- Mukiibi, M., Ela, W.P., Sáez, A.E. Effect of Ferrous Iron on Arsenate Sorption to Amorphous Ferric Hydroxide. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1140, (2008), 335–345.
- Muñiz, G., Fierro, V., Celzard, A., Furdin G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M.L. Synthesis characterization and performance in arsenic removal of iron-doped

- activated carbons prepared by impregnation with Fe (II) and Fe (III). *Journal of Hazardous Materials* 165, (2009), 893-902.
- Mynott, T.L., Ladhams, A., Scarmato, P., Engwerda, C.R. Bromelain, from Pineapple Stems, Proteolytically Blocks Activation of Extracellular Regulated Kinase-2 in T Cells. *The Journal of Immunology* 163, (1999), 2568-2575.
- Nabi, D., Aslam, I., Qazi, I.A. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Environmental Sciences* 21, (2009), 402-408.
- Nasralla, N., Yeganeh, M., Astuti, Y., Piticharoenphun, S., Shahtahmasebi, N., Kompany, A., Karimipour, M., Mendis, B.G., Poolton, N.R.J., Šiller, L. Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Scientia Iranica F* 20, (2013), 1018-1022.
- Nilchi, A., Garmarodi, R.S., Darzi, J.S. Removal of arsenic from aqueous solutions by an adsorption process with titania-silica binary oxide nanoparticle loaded polyacrylonitrile polymer. *Journal of Applied Polymer Science* 119, (2011), 3495-3503.
- Noh, J.S., Schwarz, J.A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 130, (1989), 157-164.
- Oh, M., Tshabalala, M.A. *Pelletized ponderosa* pine bark for adsorption of toxic heavy metals from water. *Bioresources* 2, (2007), 66-81.
- Osman, B., Kara, A., Demirbel, E., Kök, S., Beşirli, N. Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of α -Amylase on Poly(DVB-VIM)-Cu⁺² Magnetic Metal-Chelate Affinity Sorbent. *Appl Biochem Biotechnol* 168, (2012), 279-294.
- Oyebamiji, B.J., Adesola Babarinde, N.A., Olalekan, A. P., Vincent O.O. Kinetic, isothermal, and thermodynamic studies of the biosorption of Ni(II) and Cr(III) from aqueous solutions by *Talinum triangulare* (Water Leaf). *The Pacific Journal of Science and Technology* 10, (2009), 439-450.
- Pearce, C.I., Qafoku, O., Liu, J., Arenholz, E., Heald, S.M., Kukkadapu, R.K., Gorski, C.A. Synthesis and properties of titanomagnetite (Fe_{3-x}Ti_xO₄) nanoparticles: A

- tunable solid-state Fe (II/III) redox system. *Journal of Colloid and interface Science* 387, (2012), 24-38.
- Pena, M., Meng, X., Korfiatis, P.G., Jing, C. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006) 1257-1262.
- Pinzón-Bedoya, M.L., Cardona T.A.M. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr(III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua* 8, (2010), 21-30.
- Pinzón-Bedoya, M.L., Vera-Villamizar, L.E. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna* 76, (2009), 95-106.
- Pirilä, M., Martikainen, M., Ainassaari, K., Kuokkanen, T., Keiski, R. L. Removal of aqueous As (III) and As (V) by hydrous titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 353, (2011), 257–262.
- Rachini, A., Le Troedec, M., Peyratout, C., Smith, A. Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere. *J. Appl. Polym. Sci.* 112, (2009), 226–234.
- Raji, C., Anirudhan, S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics. *Water Research* 32 (12), (1998), 2772-3780.
- Ramos, M.A. V., Yan, W., Li, X., Koel, B.E., Zhang, W. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the core–shell structure. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, (2009), 14591–14594.
- Raymond, B., Seymour, C.E., Carraher, Jr. *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté, España. (1995), 180-195.
- Reddy, K.J., McDonald, K.J., King, H. A novel arsenic removal process for water using cupric oxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science* 397, (2013), 96-102.
- Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., Li, L. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science* 97–98, (2014), 17–23.

- Renugadevi, N., Anitha, G., Lalitha, P. Kinetics of the Removal of Hexavalent Chromium Using a Low-Cost Activated Carbon Adsorbent. *Advances in Applied Science Research* 1, (2010), 102-105.
- Roberts, E.D., Weightman, P., Johnson, C.E. Photoelectron and $L_{2,3}$ MM auger electron energies for arsenic. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 8, (1975), 1301-1309.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A, Equilibrios químicos en bioadsorción. *Rev. Metal. Madrid* 43, (2007), 29-41.
- Salehi, P., Asghari, B., Mohammadi, F. Biosorption of Ni(II), Cu(II) and Pb(II) by *Punica granatum* from aqueous solutions. *J. Water Resour. Prot.* 2, (2010), 701–705.
- Sankararamakrishnan, N., Gupta, A, Vidyarthi, S.R. Enhanced arsenic removal at neutral pH using functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, (2014), 802-810.
- Santos-Jallath, J., Castro-Rodríguez, A., Huezco-Casillas, J., Torres-Bustillos, L. Arsenic and heavy metals in native plants at tailings impoundments in Queretaro, Mexico. *Physics and Chemistry of the Earth* 37–39, (2012), 10–17.
- Sarı, A., Uluozlü, Ö.D., Tüzen, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass. *Chemical Engineering Journal* 167, (2011), 155–161.
- Sarin, V., Pant K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology* 97, (2006), 15-20.
- SEMARNAT-CONAGUA. NMX-002-SEMARNAT-1996, Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=2&n2=16&n3=2&n4=11>;
Fecha de consulta: 25 de noviembre 2013.

-
- Sena Neto, A.R. Araujo, M.A.M., Souza, F.V.D., Mattoso, L.H.C. Marconcini, J.M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products* 43, (2013), 529-537.
- Shin, K.-Y., Hong, J.-Y., Jang, J. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: Isotherms and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 190, (2011), 36–44.
- Silverstein, R.M., Kezdy, F.J. Characterization of the pineapple stem proteases (Bromelains). *Archives of Biochemistry and Biophysics* 167, (1975), 678-686.
- Sipião, B.L.S., Paiva, R.L.M., Goulart, S.A.S., Mulinari, D.R. Effect of chemical modification on mechanical behaviour of polypropylene reinforced pineapple crown fibers composites. *Procedia Engineering* 10, (2011), 2028-2033.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill/interamericana de España, S.A.U. Aravaca Madrid. (2001), 577-605.
- SMA (Secretaría del Medio Ambiente-Estado de México). *Plan Maestro para la Restauración Ambiental de la Cuenca Alta del Río Lerma Tomo I. Marco Teórico Diagnóstico Ecosistémico y Conceptual*, (2010).
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, (2002), 517–568.
- Subramanian, S., Noh, J.S., Schwarz, J.A. Determination of the point of zero charge of composite oxides. *Journal of Catalysis* 114, (1988), 433-439.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P. Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *Journal of Environmental Management* 102, (2012), 1-8.
- Sulaymon, A.H., Ebrahim, S.H., Ridha, M.J. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb(II), Cr(III), and Cd(II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater. *Environ Sci Pollut Res.* doi:10.1007/s11356-012-0854-8,(2012),

-
- Sulaymon, A.H., Mohammed, A.A., Al-Musawi, T.J. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, (2013), 3011–3023.
- Sun, R. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 29, (1996), 325-331.
- Sun, T., Fan, J., Liu, E., Liu, L., Wang, Y., Dai, H., Yang, Y., Hou, W., Hu, X., Jiang, Z. Fe and Ni co-doped TiO_x nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation. *Powder Technology* 228, (2012), 210-218.
- Sun, Y.-P., Li, X.-Q., Zhang, W.-X., Paul Wang, H. A method for preparation of stable dispersión of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and surfaces a: Physicochem. Eng. Aspects* 308, (2007), 60-66.
- Torres, R.A., Garcia, J.A.O. Diagnosis of Pineapple Crop (*Ananas comosus L.*) cultivation in Nayarit, Mexico. *Acta Horticulturae* 666, (2005), 43-49.
- Treschev, S. Y., Chou, P. W., Tseng, Y.-H., Wang, J. B., Perevedentseva, E.V., Cheng, C.L., Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation. *Applied Catalysis B: Environmental* 79, (2008), 8–16.
- Vallejo-Puerta, V., Rodríguez-Rico, I.L., Barrientos-Becerra, B., Fernández-Valverde, S.M., Sorción de cadmio de soluciones acuosas con rastrojo de maíz modificado químicamente. *Afinidad LXV* (535), (2008), 224-229.
- Vázquez, G., Echeverría, O. Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias, Fondo de Cultura Económica. México D.F. (2000), 17-90.
- Volesky, B., Holant, Z.R. Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog.* 11, (1995), 235-250.
- Volesky, B. Sorption and biosorption. BV Sorbex Inc. (2003), Canada.
- Wada, M., Hori, R., Kim, U.-J. Sasaki, S. X-ray diffraction studies on the thermal expansion behavior of cellulose I β and its high-temperature phase. *Polymer Degradation and Stability* 95, (2010), 1330-1334.

-
- Walton, K.S., Snurr, R.Q. Aplicabilidad del método BET para determinar áreas superficiales de microporos orgánicos marcos de metal. *J Am Chem Soc.* 129 (27), (2007), 8552-8556.
- Weber, W.J. Control de la calidad del agua. Proceso fisicoquímicos (capítulo 5: adsorción), Editorial Reverte, (1979), 257-250.
- Weng, C.-H., Lin, Y.-T., Tzeng, T.-W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials* 170, (2009), 417-424.
- Xiuyin, H., Kai, H., Linlin, Z., Mouming, Z., Huang, H. Hydrogels prepared from pineapple peel cellulose using ionic Liquid and their characterization and primary sodium salicylate release study. *Carbohydrate Polymers* 82, (2010), 62-68.
- Xu, G., Wang, L., Liu, J., Wu, J. FTIR and XPS analysis of the changes in bamboo chemical structure decayed by white-rot and brown-rot fungi. *Applied Surface Science* 280, (2013a), 799– 805.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou, G. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309, (2007a), 307-311.
- Xu, P., Capito, M., Cath, T.Y. Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate. *Journal of Hazardous Materials* 260, (2013b), 885– 891.
- Xu, Y., Zhao, D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research* 41, (2007b), 2101-2108.
- Yacamán, M.J., Gasga, J.R. Microscopía Electrónica una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Fondo de Cultura Económica. México. (1998), 34-9939 y 87-89.
- Yu, L., Peng, X., Ni, F., Li, J., Wang, D., Luan, Z. Arsenite removal from aqueous solutions by γ -Fe₂O₃-TiO₂ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 246-247, (2013), 10-17.

-
- Yuvakkumar, R., Elango V., Rajendran, V. Kannan, N. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 6, (2011), 1771-1776.
- Zhang, K., Dwivedi, V., Chi, C., Wu, J. Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water. Journal of Hazardous Materials 182, (2010), 162–168.
- Zhang, S., Niu, H., Lan, Y., Cheng, C., Xu, J., & Wang, X. Synthesis of TiO₂ nanoparticles on plasma-treated carbon nanotubes and its application in photo anodes of dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry C 115, (2011), 22025–22034.
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. J. Hazard. Mater. 172, (2009), 1591-1596.