

Efecto de la relación Mg/Al y Mg/Fe en hidrotalcitas para la remoción de arsénico en agua de consumo humano

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES**

Presenta:

I.Q. Edgar Josafat Hernández Moreno

Asesores: Dra. Deyanira Ángeles Beltrán

Departamento de Ciencias Básicas

Dr. José Luis Contreras Larios

Departamento de Energía

Resumen

En estudios recientes se ha reportado que los niveles de arsénico en el agua potable de distintas partes de México, se han incrementado hasta superar por mucho a los establecidos en las normas sanitarias. Se han registrado concentraciones de hasta 1 mg/l en Zimapán, Hgo. (Armienta y Rodríguez, 1993), de hasta 0.263 mg/l en Mexxicacán, Jalisco (Bundschuh *et al.*, 2009) y hasta 0.305 mg/l en zonas como Hermosillo, Etchojoa, Magdalena y Caborca, Sonora (Jane Wyatt *et al.*, 1998).

La Modificación a la norma NOM-127-SSA1-1994, establece concentraciones de arsénico de 0.025 mg/l como límite permisible en el agua potable. En la mayoría de los estados de la República Mexicana: Baja California Norte, Durango, Aguascalientes, Zacatecas, Guanajuato, Sonora, Chihuahua, Chiapas, Coahuila, Nuevo León, Sinaloa, San Luis Potosí, Jalisco, Michoacán, Querétaro, Estado de México, Hidalgo, Chiapas y Puebla, se han detectado concentraciones que superan los límites permisibles (Ortiz Pérez, 2015).

El arsénico afecta a prácticamente todos los aparatos y sistemas del cuerpo humano, puesto que interfiere con reacciones enzimáticas de amplia distribución. Los efectos más claros de la exposición al arsénico se observan en la piel, como hiperpigmentación cutánea en parches, queratosis focal pequeña, y otras lesiones dérmicas. El arsénico puede provocar cáncer en pulmón y piel, e inclusive puede causar otros tipos de cánceres. En los riñones se asocia con necrosis tubular aguda junto con una falla renal aguda, además de insuficiencia renal crónica por necrosis cortical. La exposición a este metaloide también está ligada a un aumento en la frecuencia de abortos espontáneos y a un aumento en las malformaciones congénitas (ATSDR, 2009).

Se han implementado distintos métodos de remoción del arsénico del agua, destacando los métodos de adsorción. Los hidróxidos doble laminares (HDL) forman parte de un tipo de arcillas aniónicas con estructura tipo brucita que cristalizan en una red de tipo laminar como consecuencia de la presencia de cationes relativamente pequeños, rodeados en coordinación octaédrica por seis iones OH^- y compartiendo sus vértices, de manera que se forman capas infinitas. Los compuestos de hidrotalcita (HT) son un tipo de hidróxidos doble laminares formados por cationes metálicos M^{2+} y M^{3+} , formando capas que alojan en la zona interlaminar, aniones que compensan esta carga positiva además de moléculas de agua. Debido a su particular estructura, las hidrotalcitas poseen buenas capacidades de intercambio de aniones, y en la zona interlaminar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita, formando estructuras que han sido identificados como buenos adsorbentes de gran variedad de contaminantes en aguas residuales, entre ellos el arseniato As(V) y arsenito As(III) (Gillman, 2006; Susanta Paikaray *et al.*, 2013; Türk *et al.*, 2009).

En el presente trabajo se llevó a cabo una síntesis de compuestos tipo hidrotalcita (HT) Mg/Al y Mg/Fe en su forma seca y calcinada, que fueron utilizados en la remoción de arsénico de

soluciones acuosas, con el objetivo de evaluar la capacidad adsorbente de los materiales de tipo hidrotalcita y su aplicación en la remoción de arsénico de agua para consumo humano.

Se eligieron los compuestos tipo hidrotalcita por su probada capacidad adsorbente de distintas sustancias disueltas en medios acuosos, su facilidad de síntesis, su alta probabilidad de ser recuperados y reutilizados, otorgando la posibilidad de obtener un método aplicable de remoción de contaminantes de fuentes de agua destinados al consumo humano.

Para cada tipo de hidrotalcita se utilizaron técnicas de caracterización como difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno a 77 K, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier. Se llevó a cabo una caracterización al inicio y al final de la experimentación.

Los compuestos sintetizados se utilizaron en la remoción de las especies As(V) y As(III) de agua contaminada artificialmente a nivel laboratorio.

Los resultados mostraron un excelente desempeño de los materiales aplicados a la remoción de las especies de As(III) y As(V) por adsorción, logrando retirar hasta 98.9% de As(III) y 97.9% de As(V), con capacidades de adsorción de hasta 0.71 mg(As(III))/g de HT y 0.70 mg(As(V))/g de HT, utilizando concentraciones iniciales de contaminante de 0.5 mg/l y 1 mg/l para cada especie de arsénico. Estos datos resultan de gran utilidad para la implementación de métodos de remoción de arsénico del agua de consumo humano e industrial a gran escala. Es menester continuar con el estudio de estos materiales en sus distintas combinaciones de metales estructurales para lograr ofrecer una alternativa real, efectiva y económica a los métodos ya existentes de remoción de este tipo de contaminantes.

Abstract

In recent studies has been reported that arsenic levels in drinking water of different locations of Mexico, have increased to surpass the established sanitary standard. Concentrations up to 1 mg/l in Zimapán, Hgo. (Armienta y Rodríguez, 1993), up to 0.263 mg/l in Mexxicacán, Jalisco (Bundschuh et al., 2009), and up to 0.305 mg/l in locations as Hermosillo, Etchojoa, Magdalena y Caborca, Sonora (Jane Wyatt *et al.*, 1998) have been registered.

The modification to the norm NOM-127-SSA1-1994, establishes arsenic concentrations of 0.025 mg/l as allowable limit in drinking water. In the most of states of Mexico: Baja California, Durango, Aguascalientes, Zacatecas, Guanajuato, Sonora, Chihuahua, Chiapas, Coahuila, Nuevo León, Sinaloa, San Luis Potosí, Jalisco, Michoacán, Querétaro, Estado de México, Hidalgo, Chiapas and Puebla, concentrations have been detected that exceed the allowable limits (Ortiz Pérez, 2015).

Arsenic affects systems of the human body, which interferes with widely distributed enzymatic reactions. The clearest effects of exposure to arsenic are seen on the skin, as cutaneous hyperpigmentation in patches, small focal keratosis, and other dermal lesions. Arsenic can cause cancer in the lungs and skin, and may even cause other types of cancers. In the kidneys, it is associated with acute tubular necrosis together with acute renal failure, in addition to chronic renal failure due to cortical necrosis. Exposure to this metalloid is also linked to an increase in the frequency of spontaneous abortions and an increase in congenital malformations (ATSDR, 2009).

Different methods of removal of arsenic from water have been implemented, emphasizing the adsorption methods. The double-layered hydroxides (HDLs) are part of a type of anionic clays with a brucite type structure that crystallize in a laminar type network as a consequence of the presence of relatively small cations, surrounded in octahedral coordination by six OH⁻ ions and sharing their vertices, so that infinite layers are formed. The hydrotalcite compounds (HT) are a type of double layered hydroxides formed by M²⁺ and M³⁺ metal cations, forming layers that hold anions in the interlaminar zone, that compensate this positive charge in addition to water molecules. Because of their particular structure, hydrotalcites have good anion exchange capabilities, and in the interlaminar zone a large amount of anionic metals or cations which are not compatible with the octahedral centers of the brucite type layers can be introduced, forming structures which have been identified as good adsorbents of a wide variety of pollutants in wastewater, including arsenate As(V) and arsenite As(III) (Gillman, 2006; Susanta Paikaray *et al.*, 2013; Türk *et al.*, 2009).

In the present work, a synthesis of hydrotalcite compounds (HT) Mg/Al and Mg/Fe in their dry and calcined form was carried out, which were used in the removal of arsenic from aqueous solutions, with the objective of evaluating the adsorption capacity of the hydrotalcite type materials and their application in the removal of arsenic from water for drinking water.

The hydrotalcite type compounds were chosen because of their proven adsorbent capacity of different dissolved substances in aqueous media, their ease of synthesis, their high probability of being recovered and reused, granting the possibility of obtaining an applicable method of removing pollutants from well waters.

Characterization techniques such as X-ray diffraction, 77 K nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used for each type of hydrotalcite. A characterization was carried out at the beginning and at the end of the experiment.

The synthesized compounds were used in the removal of the As(V) and As(III) species of artificially contaminated water at laboratory.

The results showed an excellent performance of the materials applied to the removal of the As (III) and As (V) species by adsorption, removing up to 98.9% of As (III) and 97.9% of As (V), with adsorption capacities up to 0.71 mg (As(III)) / g HT and 0.70 mg (As(V)) g / HT, using the initial concentrations of 0.5 mg/l and 1 mg/l for each species of arsenic. These data are very useful for the implementation of methods of removal of arsenic from drinking water and industrial water on a large scale. It is necessary to continue the study of these materials in their different combinations of structural metals in order to offer a real, effective and economical alternative to the existing methods of removal of this type of pollutants.

Dedicatoria

A mi madre, que nunca deja de tener confianza en mí.

A todos mis hermanos y hermanas, por su apoyo incondicional.

A mis profesores, de los que siempre he aprendido algo más de lo que me brindan académicamente.

A mis asesores de proyecto, mis más sinceros agradecimientos.

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas:

- A la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán, por su asesoría, su confianza y todo el apoyo brindado en el desarrollo de este proyecto y al Dr. José Luis Contreras Larios por su co-asesoría.
- A la M. en C. Margarita Beltrán Villavicencio, por la valiosa ayuda que siempre está dispuesta a brindarme, incondicional y desinteresadamente, pero sobre todo por su amistad.
- A la Dra. Elizabeth Rojas García por su asesoría y tiempo otorgados a este proyecto.
- A la división de Ciencias Básicas e Ingeniería y al departamento de Ciencias Básicas por el apoyo brindado.
- Al laboratorio divisional de Microscopía Electrónica de Barrido.
- A la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco, por abrirme sus puertas y ofrecerme todo lo que necesité para lograr este importante objetivo.
- Agradezco al CONACyT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría.

Contenido

	Página
Resumen	ii
Abstract	iv
Dedicatoria	vi
Agradecimientos.....	vii
Contenido	viii
Lista de figuras	x
Lista de tablas.....	xii
Abreviaturas	xiv
1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Justificación.....	2
2. Objetivos.....	4
2.1 Objetivo principal.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3. Marco teórico.....	5
3.1 Arsénico.....	5
3.1.1 Usos del arsénico.....	6
3.1.2 Arsénico en agua y sedimentos	6
3.1.3 Arsénico en suelos.....	7
3.1.4 Toxicidad del arsénico.....	8
3.1.5 Contaminación del agua subterránea con arsénico.....	11
3.2 Las arcillas.....	14
3.2.1 Arcillas aniónicas	15
3.3 Hidrotalcitas	18
3.3.1 Características y propiedades de las hidrotalcitas	18
3.3.2 Síntesis de hidrotalcitas	20
3.3.3 Descomposición térmica y efecto memoria	21
3.3.4 Aplicaciones de las hidrotalcitas y materiales derivados	22

4. Metodología.....	24
4.1 Síntesis de materiales tipo HT-Mg/Al y HT-Mg/Fe	24
4.1.1 Síntesis de HT-Mg/Al	24
4.1.2 Síntesis de HT-Mg/Fe	25
4.1.3 Calcinación de los materiales HT-Mg/Al y HT-Zn/Al	25
4.1.4 Determinación de curvas de adsorción.....	26
5. Resultados y discusión	27
5.1 Resultados de la síntesis de compuestos de HT	27
5.1.1 Análisis por DRX de polvos.....	27
5.1.2 Análisis por espectroscopía de IR	33
5.1.3 Microscopía electrónica de barrido	39
5.1.4 Fisisorción de nitrógeno	44
5.1.5 Espectroscopía Raman	48
5.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales tipo HT.....	52
5.2.1 Comportamiento de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.....	53
5.2.2 Capacidad de adsorción de los materiales de síntesis	58
5.2.3 Modelos cinéticos.....	65
6. Conclusiones y recomendaciones.....	77
7. Referencias	78

Lista de figuras

	Página
Figura 1. Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos de arsénico.	12
Figura 2. Estructura laminar de la brucita, b) Hidróxido doble laminar.	16
Figura 3. a) Estructura de HT con b) distribución aleatoria y c) ordenada de los cationes (Sideris et al., 2008).	17
Figura 4. Estructura laminar de una hidrotalcita (Ángeles Beltrán et al., 2006).	19
Figura 5. Difractograma del material HT-Mg/Al.	28
Figura 6. DRX del material HTC-Mg/Al.	29
Figura 7. Difractograma del material HT-Mg/Fe.	30
Figura 8. Difractograma del material calcinado de HTC-Mg/Fe.	32
Figura 9. Espectro IR del material HT-Mg/Al.	34
Figura 10. Espectro IR de HT-Mg/Fe.	35
Figura 11. Espectro IR del material HTC-Mg/Al.	36
Figura 12. Espectro IR del material HTC-Mg/Fe.	37
Figura 13. Espectro IR del material HT-Mg/Al, después del experimento de adsorción de As(III) (izquierda) y As(V) (derecha).	38
Figura 14. Espectro IR del material HT-Mg/Fe, después del experimento de adsorción de As(III) (izquierda) y As(V) (derecha).	38
Figura 15. Espectros IR de los materiales HTC-Mg/Al (izquierda) y HTC-Mg/Fe(derecha), después de los experimentos de adsorción.	39
Figura 16. Micrografía a 5000 aumentos del material HT-Mg/Al.	40
Figura 17. Micrografías a 5000 aumentos de materiales Mg/Fe sintetizados.	41
Figura 18. EDS del material HT-Mg/Al.	42
Figura 19. EDS del material HTC-Mg/Al.	42
Figura 20. EDS del material HT-Mg/Fe.	43
Figura 21. EDS del material HTC-Mg/Fe.	43
Figura 22. EDS del material HTC-Mg/Al después del experimento de adsorción.	44
Figura 23. EDS del material HTC-Mg/Fe después del experimento de adsorción.	44
Figura 24. Tipos de isothermas de adsorción (ISO 15901-2:2006)	45
Figura 25. Isothermas de adsorción de las hidrotalcitas Mg/Al.	47
Figura 26. Isothermas de adsorción de las hidrotalcitas Mg/Fe.	48
Figura 27. Espectros Raman de los materiales de HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V).	49
Figura 28. Espectros Raman deconvolucionados de la muestra HT-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V).	50
Figura 29. Espectros Raman deconvolucionados de la muestra HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V).	51

Figura 30. Gráfica comparativa de las muestras de As(III) adsorbidas por HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.	53
Figura 31. Gráfica comparativa de las muestras de As(V) adsorbidas por HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.	54
Figura 32. Gráfica comparativa de las muestras de As(III) adsorbidas por HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Al.	55
Figura 33. Gráfica comparativa de las muestras de As(V) adsorbidas por HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Al.	56
Figura 34. Porcentajes de remoción de As(III) por los distintos materiales aplicados.	57
Figura 35. Porcentajes de remoción de As(V) por los distintos materiales aplicados.	58
Figura 36. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(III) por los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.	59
Figura 37. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(III) por los materiales HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe.	60
Figura 38. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(V) por los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.	61
Figura 39. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(V) por los materiales HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe.	62
Figura 40. Capacidades de adsorción de los materiales utilizados en la remoción de As(III) al término de los experimentos.	63
Figura 41. Capacidades de adsorción de los materiales utilizados en la remoción de As(V) al término de los experimentos.	64
Figura 42. Ajustes de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT, en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	66
Figura 43. Ajustes de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	67
Figura 44. Ajustes de la ecuación de Elovich a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	68
Figura 45. Ajustes de la ecuación de Elovich a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	69
Figura 46. Ajustes de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	71
Figura 47. Ajustes de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	72
Figura 48. Representación de la ecuación de difusión intraparticular para la cinética de retención de As(III) por los distintos tipos de materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	73
Figura 49. Representación de la ecuación de difusión intraparticular para la cinética de retención de As(V) por los distintos tipos de materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0= 1$ mg/l.	74

Lista de tablas

Página

Tabla 1. Población por municipio y concentraciones promedio de arsénico en el agua de uso y consumo humano.....	13
Tabla 2. Parámetros cristalográficos de minerales de la fórmula aproximada: $M_6M_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	16
Tabla 3. Distancias interplanares de HT-Mg/Al.	28
Tabla 4. Datos de referencia para hidrotalcitas Mg/Al (00-014-0191 ICDD).	29
Tabla 5. Comparativa de la reflexión principal del material sintetizado y calcinado Mg/Al con la referencia ICDD del óxido de magnesio.	30
Tabla 6. Distancias interplanares del material HT-Mg/Fe.	31
Tabla 7. Datos de referencia del HDL Mg/Fe de la base de datos (00-022-0700 ICDD).	31
Tabla 8. Datos de referencia de la magnetita, de la base de datos (01-079-2205 ICDD).	32
Tabla 9 Propiedades texturales de los materiales sintetizados.	48
Tabla 10. Posición de las bandas de la muestra HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As.	51
Tabla 11. Datos experimentales de los materiales con mejor capacidad de adsorción de arsénico.	64
Tabla 12. Parámetros cinéticos de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho para la adsorción de As(III) por los distintos tipos de HT aplicados.	66
Tabla 13. Parámetros cinéticos de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho para la adsorción de As(V) por los distintos tipos de HT aplicados.....	67
Tabla 14. Parámetros de Elovich calculados y los coeficientes de determinación para la adsorción de As(III) por los distintos tipos de HT aplicados.	69
Tabla 15. Parámetros de Elovich calculados y los coeficientes de determinación para la adsorción de As(V) por los distintos tipos de HT aplicados.....	70
Tabla 16. Parámetros de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT.....	71
Tabla 17. Parámetros de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT.....	72
Tabla 18. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de As(III) por los distintos materiales de HT.....	74
Tabla 19. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de As(V) por los distintos materiales de HT.....	75
Tabla 20. Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos utilizados para describir la cinética de adsorción de As(III) por los distintos materiales de HT.	75

Tabla 21. Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos utilizados para describir la cinética de adsorción de As(V) por los distintos materiales de HT. 76

Abreviaturas

HT	Compuestos tipo hidrotalcita
HTC	Hidrotalcita calcinada
Eh	Potencial redox
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
HT-Mg/Al	Hidrotalcita magnesio/aluminio
HT-Mg/Fe	Hidrotalcita magnesio/hierro
DRX	Difracción de rayos X
IR	Espectroscopía infrarroja
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
MEB	Microscopía electrónica de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico (Por sus siglas en inglés)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
XPS	Espectroscopía electrónica de rayos X (Por sus siglas en inglés)
UV	Rayos ultravioleta
ERS	Espectroscopía Raman
HDL	Hidróxidos doble laminares (Por sus siglas en inglés)
UAM-A	Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
UAM-I	Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LMP	Límite máximo permisible

1. Introducción

1.1 Antecedentes

En todo el mundo se pueden encontrar especies de arsénico en distintas concentraciones en el agua proveniente de pozos o mantos acuíferos, pero es a partir de la segunda mitad del siglo XX, que se ha prestado atención a este hecho y se ha relacionado al arsénico disuelto en el agua de consumo humano a diversos casos de intoxicación o envenenamiento en comunidades enteras en distintas partes de todos los continentes, y es hasta la década de 1970 cuando se comienza a realizar investigación orientada a la solución de este problema.

En 1970 se implementa un método de remoción por coagulación, utilizando materiales basados en metales como cloruro de hierro (FeCl_3), que ha logrado reducir los niveles de arsénico en el agua de pozos de la zona norte de Chile, de 0.9 mg/l hasta 0.12 mg/l, controlando estrictamente los valores de pH, oxidación y agentes coagulantes. Este método reportó ser efectivo únicamente para especies de As(V), por lo cual es necesario oxidar previamente especies de estados de oxidación menores, si es que se encontraran (Sancha, 2006).

Se ha comprobado que los métodos convencionales de tratamiento de aguas resultan poco efectivos cuando se trata de especies como el arsénico. Es por ello que durante décadas se han explorado distintos métodos dirigidos específicamente a la separación del arsénico del agua destinada al consumo humano, tales como oxidación/precipitación, filtración por membrana, intercambio iónico, filtración/coagulación y adsorción (Bryjak *et al.*, 2016). La elección del método a aplicar dependerá de la composición del agua contaminada y de la concentración final deseada.

De las técnicas aplicadas a la separación de arsénico del agua, destaca el método de adsorción. Se han estudiado una gran cantidad de materiales y compuestos que han demostrado ser candidatos efectivos en la aplicación de este método.

Ansari y Sadegh reportan remociones máximas de As(III) de 90%, y 75% de As(V), utilizando carbón activado, aplicando 1g en 10 ml de agua con una concentración inicial de 25 mg/l por 1 hora (Ansari y Sadegh, 2007).

Gupta y Chen experimentaron la adsorción sobre alúmina activada, bauxita activada y carbón activado, reportando a la alúmina activada como mejor adsorbente, con una capacidad de adsorción de 0.17 mg de As(III)/g de adsorbente y de 4.1 mg de As(V)/g de adsorbente, con un tiempo de contacto de 36 horas en soluciones de 100 ml con concentración inicial de 0.05 mg/l de As, aplicando 0.2 g de adsorbente (Gupta y Chen, 1978).

Otros materiales y sustancias de origen orgánico e inorgánico han sido aplicados a la remoción de arsénico por adsorción, como: algas cubiertas de hierro (Vieira *et al.*, 2017), aluminio y hierro dopados con grafeno (Cortés-Arriagada y Toro-Labbé, 2016), sílica estabilizada con perlas de quitosano magnético (Malwal y Gopinath, 2017), carbon natural impregnado con bismuto (Zhu *et al.*, 2016), montmorilonita modificada (Ren *et al.*, 2014), grafito sintético funcionalizado con peróxido de zinc (Uppal *et al.*, 2016), óxidos de hierro mineral (Aredes *et al.*, 2012), entre muchos otros.

También se han utilizado materiales tipo doble laminares, con resultados que demuestran una gran eficiencia en la remoción de especies de As. Türk y Alp reportan en 2013 un estudio utilizando nanopartículas de magnetita soportadas en hidrotalcita de hierro, logrando disminuir la concentración de As(III) hasta 0.038 mg/l y hasta 0.01 mg/l para As(V), a partir de concentraciones iniciales de 1000 mg/l, después de 180 min de contacto. Los materiales mostraron capacidades de adsorción de 0.121 mg de As(III)/ g de adsorbente y 1.281 mg de As(V)/g de adsorbente (Türk y Alp, 2014).

Los materiales tipo hidrotalcita han sido probados en la remoción de sustancias muy variadas por medio de adsorción, como: tintes (Stawiński *et al.*, 2017), reactivos azul 21 y rojo 141 (Vanaamudan *et al.*, 2016), bentazon y metazaclor (Pérez *et al.*, 2017), plomo, cobre y naranja de metilo (Chen *et al.*, 2017), proteínas (Ralla *et al.*, 2011), cadmio (Rojas, 2014) entre muchas otras. También han sido utilizados compuestos basados en hidrotalcitas para remover especies y/o compuestos de arsénico (Gillman, 2006; Goh *et al.*, 2008; Morimoto *et al.*, 2012; Susanta Paikaray *et al.*, 2013; Rodriguez-Chiang *et al.*, 2016; Rojas, 2014; Sánchez-Cantú *et al.*, 2016), que han demostrado ser una excelente opción en este campo de aplicación.

1.2 Justificación

Debido a la naturaleza de los suelos de México, que son ricos en todo tipo de minerales, y a la alta actividad minera que se lleva a cabo, resulta inevitable que las aguas del subsuelo, que son utilizadas para consumo humano, contengan una alta cantidad de compuestos de origen mineral, lo cual se llega a convertir en un grave problema si estos compuestos poseen una alta toxicidad, como es el caso del arsénico, ya que no es posible aplicar medidas de prevención, sino medidas de remediación del problema.

Dado que la zona norcentral de México tiene una alta densidad de población, que además seguirá incrementando en los próximos años, que la mayor parte del agua potable de la zona es obtenida del subsuelo, por no existir otras fuentes que abastezcan con la cantidad necesaria para la población, y que las concentraciones de arsénico detectadas son altas y peligrosas (>0.05 mg/l), resulta imprescindible explorar métodos que garanticen el abasto de agua potable de calidad, y que además de ser eficientes, resulten accesibles y de fácil implementación.

Ya que los materiales de tipo hidrotalcita han sido probados con efectividad a nivel laboratorio, como capaces de adsorber arsénico de medios acuosos, además de ser fáciles y económicos en su

síntesis, este proyecto adquiere importancia al proporcionar una alternativa eficiente y económica con la obtención de datos que sean útiles para la determinación de los parámetros de la ingeniería básica del proceso de descontaminación a gran escala, tales como: las isothermas de adsorción, la cinética de adsorción y la selectividad de los materiales por las especies de arsénico.

2.Objetivos

2.1 Objetivo principal

Evaluar la capacidad de adsorción de arsénico del agua destinada al consumo humano, mediante compuestos tipo HT-Mg/Al y HT-Mg/Fe obtenidos por el método de coprecipitación y aplicados en su forma seca y calcinada.

2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar materiales de tipo HT-Mg/Al y Mg/Fe mediante el método de coprecipitación.
2. Caracterizar los materiales sintetizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrofotometría de infrarrojo (FT-IR), fisisorción de nitrógeno y espectroscopía Raman.
3. Aplicar un proceso de cuantificación del arsénico adsorbido en los materiales de HT mediante absorción atómica.
4. Determinar las curvas de adsorción de arsénico presente en agua potable, por compuestos de tipo HT-Mg/Al y HT-Mg/Fe.

3.Marco teórico

Existen diferentes métodos de tratamiento para reducir la concentración de arsénico en el agua. Para aplicar un método eficiente, se deben considerar algunos aspectos relacionados con: la naturaleza y características de del contaminante, la concentración inicial de contaminante en la muestra, la concentración que se desea alcanzar y la presencia de otras sustancias en el medio a analizar, así como las características propias de las sustancias aplicadas en el método de remoción. En esta sección se abordarán aspectos fundamentales para la comprensión del problema y su posible solución mediante la tecnología aplicada.

3.1 Arsénico

El arsénico es un metaloide que se encuentra distribuido por toda la corteza terrestre en concentraciones promedio de 2 mg/kg. Se encuentra en cantidades traza en todas las rocas, suelo, agua y aire. El arsénico puede existir en cuatro estados de valencia: -3, 0, +3 y +5. Bajo condiciones reductoras, la forma predominante es el arsenito (As(III)); el arseniato (As(V)) es generalmente la forma estable en ambientes oxigenados. El arsénico elemental no es soluble en agua. Las sales de arsénico exhiben un amplio rango de solubilidades, dependiendo del pH y el ambiente iónico (Ng *et al.*, 2001).

El arsénico está presente en más de 200 compuestos minerales, de los cuales, el más común es la arsenopirita (Hurlbut y Klein, 1996).

Se ha estimado que cerca de un tercio del flujo de arsénico hacia la atmósfera es de origen natural. La actividad volcánica es la fuente más importante de arsénico, seguida de la volatilización a bajas temperaturas (ATSDR, 2015).

En varias partes del mundo, se ha encontrado arsénico de origen geológico en aguas de fuentes subterráneas utilizadas para el consumo humano.

Las actividades mineras, fundición de metales no ferrosos y la quema de combustibles fósiles son los procesos industriales que contribuyen mayormente en la contaminación por arsénico del aire, agua y suelo por fuentes antropogénicas. Históricamente, el uso de plaguicidas con arsénico en su fórmula, ha dejado grandes extensiones de tierras de cultivo contaminadas. El uso de arsénico en tratamientos de conservación de la madera, también conduce a la contaminación ambiental por arsénico (Ng *et al.*, 2001).

El arsénico es emitido a la atmósfera por procesos a alta temperatura, como la quema de carbón en plantas generadoras de energía, incendios forestales y vulcanismo. El arsénico es liberado a la atmósfera primaria como As_2O_3 y existe principalmente adsorbido sobre material particulado. Estas partículas son dispersadas por el viento y devueltas a la tierra por deposición húmeda o seca. Las arsinas liberadas de fuentes microbianas en suelos o sedimentos, son oxidadas en el aire, reconvirtiendo el arsénico a formas no volátiles, las cuales son depositadas de nuevo en el

suelo (Cheng y Focht, 1979). Las formas disueltas de arsénico en el agua incluyen arseniato, arsenito, ácido metil arsónico y ácido dimetilarsínico. En sedimentos y agua bien oxigenada, casi todo el arsénico presente se encuentra en la forma más termodinámicamente estable (arseniato). Algunas especies de arsenito y arseniato tienen afinidad por superficies de minerales arcillosos y materia orgánica, lo cual puede afectar su comportamiento en el ambiente. Existe liberación potencial de arsénico cuando hay fluctuaciones de Eh, pH, concentración de arsénico soluble y contenido de sedimento orgánico (Cano-Rodríguez *et al.*, 2012). Las rocas y el suelo intemperizado pueden ser transportadas por la erosión del agua y el viento. Muchos compuestos de arsénico tienden a adsorberse en suelos, y su lixiviación resulta en la transportación a cortas distancias en el suelo (Coles *et al.*, 1979).

3.1.1 Usos del arsénico

El arsénico se produce comercialmente por reducción del As_2O_3 con carbón. El arsénico es producido como subproducto en los procesos de fundición de metales. Se encuentra presente en las chimeneas de plantas de refinación de minerales, especialmente aquellas en las que se derrite cobre. En la década de 1960, el patrón de uso del As_2O_3 en Estados Unidos, era de un 77% como plaguicidas, 18% en vidrio, 4% en la industria química y 1% en la industria de la medicina. Sin embargo, el patrón de uso ha cambiado con el transcurso de los años, así como se ha incrementado su popularidad en la aplicación de métodos de tratamiento de la madera desde finales de la década de 1980 (Ng *et al.*, 2001). Se estima que a principios de la década de 1980 el uso anual de arsénico como herbicida era de 16 000 toneladas, 12 000 toneladas como desecante/defoliante de algodón y 16 000 toneladas en técnicas de preservación de madera. Para 1990, el uso estimado del arsénico en los Estados Unidos fue de 70% en preservadores de la madera, 22% en químicos para la agricultura, 4% en vidrio, 2% en aleaciones no ferrosas y 2% en otros usos, incluyendo la fabricación de semiconductores (Hutchinson y Meema, 1987).

3.1.2 Arsénico en agua y sedimentos

Las formas disueltas de arsénico en agua superficial incluyen arseniato, arsenito, ácido monometilarsónico (MMA) y ácido dimetilarsónico (DMA) (Braman y Foreback, 1973). Algunas especies de As(III) y As(V) pueden intercambiar estados de oxidación, dependiendo del pH, Eh y procesos biológicos. Algunas especies de arsénico tienen afinidad por minerales arcillosos y materia orgánica, y esto puede afectar su comportamiento en el ambiente. Las reacciones de metilación y desmetilación son también transformaciones importantes para controlar la movilización y subsecuente distribución de compuestos de arsénico (Mok y Wai, 1990). El transporte y la combinación del arsénico en el agua depende de la forma química del arsénico y de las interacciones con otros materiales presentes. El arsénico puede ser adsorbido del agua por arcillas de óxido de hierro, hidróxidos de aluminio, compuestos de manganeso y material orgánico (Callahan *et al.*, 1979). La distribución y transporte del arsénico en sedimentos es un proceso complejo que depende de la calidad del agua, la biota nativa y el tipo de sedimento (World Health Organization, 2016).

Las especies de arsénico predominantes en lagos es el arseniato, como es de esperarse en ambientes oxidantes. El arsenito está presente usualmente, y en ocasiones predomina, en aguas profundas, las cuales poseen altas concentraciones de Fe(II) y bajas concentraciones de oxígeno. Se ha reportado que la proporción de la concentración de arseniato:arsenito es de 15:1 en aguas superficiales o bien oxigenadas, y de 1:12 en zonas de baja oxigenación (Seyler y Martin, 1989). Las tendencias estacionales revelan concentraciones más altas en verano, que en invierno. La fuente de arsénico en verano se debe mayormente a los sedimentos que se oxidan, liberando en el agua cantidades de arsénico adsorbidas en óxidos de hierro y manganeso (Singh *et al.*, 1988).

Tanto la adsorción del arsénico en óxidos ricos en hierro en la superficie de sedimentos, como la incorporación del arsénico en sedimentos por coprecipitación con óxidos hidrófilos de hierro son factores que controlan la movilización de sedimentos de arsénico. La mayoría de las especies de arsénico lixiviadas son arseniatos; se ha encontrado que la liberación de arseniato es dependiente del pH relacionado al hierro total y óxidos de hierro libres en los sedimentos (Mok y Wai, 1990). El arseniato y el arsenito difieren en sus características de adsorción, y esto influye en su movilización y subsecuente distribución durante las interacciones con el agua y sedimentos. El grado de adsorción y remobilización varía con los estados de oxidación del arsénico, el Eh y el pH del agua. El incremento en la movilidad del arseniato bajo condiciones más reductoras es atribuido generalmente a la reducción del Fe(III) a Fe(II), con la subsecuente liberación de arseniato y la reducción de arseniato a arsenito (Nriagu, 1994).

Se ha reportado que la precipitación ácida genera un incremento en la liberación tanto de arseniato como de arsenito (en pH ~2.7). La liberación de arsénico disminuye con el incremento del pH, los niveles más bajos de liberación de arsénico se encontraron a pH 8.3 para arsenito y pH 6.3 para arseniato (Xu *et al.*, 1991).

3.1.3 Arsénico en suelos

El arsénico proveniente de rocas y suelo intemperizados puede ser transportado por erosión del aire y el agua. Sin embargo, muchos compuestos de arsénico tienden a ser adsorbidos en los suelos, la lixiviación resulta usualmente en el transporte a corta distancia a lo largo del suelo, sin embargo, el agua de lluvia o el derretimiento de hielo o nieve pueden lixiviar formas solubles hacia aguas superficiales y subterráneas, y los microorganismos del suelo pueden reducir una pequeña cantidad a formas volátiles (arsinas) (Richardson *et al.*, 1978; Woolson, 1977).

Bajo condiciones reductoras, el arsenito predomina en los suelos, pero también puede encontrarse arsénico elemental y arsinas (Walsh y Keeney, 1975). El arsénico puede estar presente en suelos bien drenados como H_2AsO^4 si es un suelo ácido, o HASO_4^{2-} si se trata de un suelo alcalino. En los suelos ocurren comúnmente fenómenos de oxidación, reducción, adsorción, disolución, precipitación y volatilización del arsénico. En el agua de los poros de suelos aerobios, el arseniato es la especie predominante, con pequeñas cantidades de arsenito y MMA en áreas mineralizadas (Nriagu, 1994).

La cantidad de arsénico adsorbido de soluciones aumenta conforme aumenta la cantidad de óxidos libres de hierro, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio o arcillas contenidas en el suelo; la remoción de hierro o componentes de aluminio por tratamiento con oxalato elimina o reduce apreciablemente la capacidad de adsorción del arsénico en el suelo (Dickens y Hiltbold, 1967).

Las superficies de óxidos/hidróxidos de aluminio pueden jugar un papel importante en la adsorción de arsénico, pero sólo en suelos ácidos. Se espera que en suelos calcáreos, los minerales de carbono funcionen como adsorbentes. Los fosfatos inhiben sustancialmente la adsorción de arseniato en el suelo, esto varía de suelo a suelo. Se ha encontrado que la adsorción de arseniato disminuye significativamente en tres distintos tipos de suelo (arcillosos, cambisoles y limosos), esto se debe a que el fosfato compite efectivamente por los sitios de adsorción, sin embargo, la competición con el fosfato no resulta suficiente para desorber todas las especies de arseniato ya aplicadas. Aproximadamente, 40% de las especies de arseniato permanecen adsorbidas, incluso después de aplicar un excedente total del doble de fosfato. Se ha encontrado que las especies de arsenito son adsorbidas tan fuertemente, que sólo cantidades muy pequeñas se logran desorber (Dickens y Hiltbold, 1967).

Muchos organismos en el suelo son capaces de transformar el arseniato y arsenito a una gran variedad de formas reducida, principalmente arseninas metiladas, las cuales son volátiles (Woolson, 1977).

3.1.4 Toxicidad del arsénico

Los humanos están expuestos a distintas formas de arsénico orgánico e inorgánico en alimentos, agua y otros medios. El estudio de la cinética y metabolismo de las distintas especies en humanos puede ser bastante complejo, como resultado de las diferencias en propiedades fisicoquímicas y biodisponibilidad de varias formas arsenicales. El metabolismo del arsénico también se caracteriza por amplias diferencias cualitativas y cuantitativas entre las especies (ATSDR, 2015).

El metabolismo y disposición del arsénico inorgánico puede depender de su estado de valencia, particularmente a altas dosis. Los dos estados de valencia a los cuales pueden estar expuestos los seres humanos son las formas trivalente y pentavalente (Tseng, 1977).

Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta e inhalación. El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica. Cuando se superan ciertos niveles de concentración, pueden presentarse afecciones como alteraciones de la piel (relajamiento de los capilares cutáneos y la dilatación de los mismos), lesiones dérmicas (neoplasias de piel), vasculopatías periféricas ("enfermedad del pie negro"), además de enfermedades respiratorias; neurológicas (neuropatías periféricas), cardiovasculares y diversos tipos de cáncer (pulmón, riñón, hígado, vejiga y de piel) (Mandal, 2002). Además, personas que ingieren de forma prolongada arsénico inorgánico, vía agua de bebida, pueden presentar hiperqueratosis palmo-plantar cuya manifestación principal es la pigmentación de la piel y callosidades localizadas en las palmas de las manos y pies (Palacios *et al.*, 2001).

La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden: Arsina (H_3As) > As^{+3} inorgánico (arsenito) > As^{+3} orgánico > As^{+5} inorgánico (arseniato) > As^{+5} orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental (Mandal, 2002).

La toxicidad por arsénico puede ocurrir en dos formas: toxicidad aguda y toxicidad crónica. La toxicidad aguda es la consecuencia de la ingesta de alto contenido de arsénico en un tiempo corto y la toxicidad crónica es el resultado de la ingesta de pequeñas cantidades de arsénico en un largo periodo de tiempo. La toxicidad aguda de compuestos de arsénico en el ser humano es función de la capacidad de asimilación del cuerpo humano. La arsina es considerada la forma más tóxica, seguida del arsenito, de arseniatos y los compuestos orgánicos de arsénico. La dosis letal para adultos está en el rango de 1-4 mg /kg del peso corporal (trióxido de diarsénico) (Mandal, 2002). La toxicidad del arsenito es 10 veces superior a la del arseniato. La dosis letal 50 de trióxido de arsénico (As_2O_3) es de 2 a 3 microgramos por kilo de peso corporal, aunque en ocasiones cantidades considerablemente mayores no han causado la muerte debido a su expulsión inmediata por medio de vómitos originados por la gran irritación gástrica (Gehle *et al.*, 2005).

Las combinaciones orgánicas de arsénico liberan lentamente el tóxico y no producen, en general, intoxicaciones agudas, salvo casos especiales. La inhalación de arsenina causa la muerte en pocos minutos si se encuentra en cantidad de 5 mg./m³ de aire (Bates *et al.*, 1992). La concentración máxima permitida de este compuesto en un ambiente industrial es de 0.05 ppm. En los alimentos se puede admitir hasta 3.5 ppm. En el tabaco se ha encontrado hasta 13 ppm, provenientes de los plaguicidas usados en la planta de tabaco (Sattar *et al.*, 2016).

En el organismo humano, el arsénico elemental ingerido se absorbe lentamente, pero luego es eliminado por vía urinaria, heces, sudor y epitelio de la piel (descamación). El riñón elimina rápida y completamente el As^{+5} y arsénico orgánico. En cambio, el tracto intestinal absorbe rápidamente los compuestos solubles de arsénico. El tiempo de vida media del arsénico inorgánico en el ser humano es de 2 a 40 días (Harrington *et al.*, 1978).

Entre los efectos tóxicos por consumo de agua con altos contenidos de arsénico pueden mencionarse: hiperpigmentación, hiperqueratosis, enfermedad del Black Foot (escoriaciones oscuras en los pies) gangrena y cáncer de piel, cirrosis, hemoangioendotelioma, problemas de reabsorción renal, inhibición de la síntesis de la porfirina, afectación a los glóbulos blancos, abortos espontáneos, neuropatía periférica, parálisis, pérdida de la audición, inhibición de algunas enzimas, inhibición de la fosforilación oxidativa y de la reparación del ADN, daños al intestino (ATSDR, 2009).

Por razones geológicas naturales, en ciertas zonas del mundo el agua que beben algunas poblaciones puede contener más arsénico inorgánico del habitual.

Existen numerosos casos, ya desde los años 70, que delatan los efectos tóxicos de una exposición prolongada al arsénico. Notables son los casos de Bangladesh (1978) y del Oeste de Bengala en los que un millón de pozos se vieron contaminados con arsénico y más de 200 000 personas se

vieron afectadas, e incluso murieron por cáncer. También en China, Taiwán, Pakistán y en varios países de América Latina (Argentina, Chile, Perú, México, El Salvador) por lo menos cuatro millones de personas beben en forma permanente agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud (por encima de 1 mg/l) (Bundschuh *et al.*, 2009).

En India existen alrededor de 6 millones de personas expuestas al arsénico, de las cuales más de 2 millones son niños. En Estados Unidos más de 350 000 personas beben agua cuyo contenido es mayor que 0.5 mg/l de arsénico, y más de 2.5 millones de personas están siendo abastecidas con agua con tenores de arsénico mayores a 0.025 mg/l, especialmente aquellos que se abastecen de pozos privados no analizados por la US-EPA (Qiu y Zheng, 2007).

La ingestión permanente de aguas contaminadas por sales de arsénico origina el llamado hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), muy frecuente en numerosas regiones del planeta (Gehle *et al.*, 2005).

Los síntomas y signos asociados a elevados niveles de exposición prolongada al arsénico inorgánico difieren entre las personas, los grupos de población y las zonas geográficas. No existe pues una definición universal de las enfermedades causadas por el arsénico, lo que complica la evaluación de su carga para la salud.

Exposición al arsénico por vía respiratoria

La exposición de los seres humanos al arsénico inorgánico puede ocurrir como consecuencia de la actividad industrial (fundición y minería) y la producción de energía (plantas de energía basadas en carbón). El arsénico en el aire existe en material particulado y la absorción del arsénico por vía respiratoria es un proceso de dos etapas, involucrando la deposición de partículas en la superficie de vías aerobias pulmones, seguida de la absorción del arsénico de las partículas depositadas. El grado de deposición de arsénico inhalado dependerá ampliamente del tamaño de las partículas inhaladas, y la absorción del arsénico depositado es ampliamente dependiente de la solubilidad de la forma química del arsénico (Ng *et al.*, 2001).

La información disponible sobre la acción del arsénico en vías respiratorias es insuficiente para permitir una estimación cuantitativa de la deposición regional en el tracto respiratorio. Se han realizado estudios que proveen información de la absorción de arsénico mediante análisis de la concentración tanto de las especies inorgánicas de arsénico en la zona respiratoria como en excreciones urinarias (Te Bouil *et al.*, 1999; Vahter y Lind, 1986; Yager *et al.*, 1997; Yamauchi *et al.*, 1989), demostrando que la excreción de arsénico inorgánico, y en ocasiones arsénico total y metabolitos metilados se incrementa en trabajadores expuestos al arsénico en su área respiratoria. Esto indica que el arsénico es absorbido del tracto respiratorio, pero no provee información suficiente para la estimación cuantitativa de la absorción de arsénico después de la inhalación, ya que la contribución de la exposición oral después de la autorización mucociliar, y en algunas instancias, también de la dieta y el agua bebida, no puede ser estimada (Vahter y Lind, 1986).

Exposición al arsénico por vía oral

El arsénico puede ser absorbido del tracto gastrointestinal después de la ingestión de alimentos contaminados con arsénico, bebidas o medicamentos, o como resultado de la inhalación subsecuente a la autorización mucociliar. La biodisponibilidad de arsénico inorgánico ingerido variará dependiendo de la fuente de donde sea ingerido, de la solubilidad del compuesto arsenical en sí, y de la presencia de otros alimentos constituyentes y nutrientes en el tracto gastrointestinal (Ng *et al.*, 2001).

Estudios de ingestión controlada en humanos, revelan que tanto la forma trivalente como la forma pentavalente del arsénico son bien absorbidas por el tracto gastrointestinal. Pomroy y colaboradores (1980) reportaron que, voluntarios masculinos saludables excretaron $62.3 \pm 4.0\%$ de una dosis de 0.06 ng de As(V) mediante la orina, en un periodo de 7 días, mientras que solo el $6.1 \pm 2.8\%$ de la dosis fue excretada en las heces (Pomroy *et al.*, 1980). Algunos otros estudios controlados en humanos, han reportado que, entre 45% y 75% de la dosis de varias formas trivalentes de arsénico se excretan en pocos días, lo cual sugiere que la absorción gastrointestinal es rápida y extensiva (Water, 1999).

3.1.5 Contaminación del agua subterránea con arsénico

Actualmente, el arsénico es el contaminante de agua de consumo más estudiado a nivel mundial. En Bangladesh, afecta a cerca de 30 millones de habitantes, hallándose en concentraciones desde 0.05 hasta 0.3 mg/l (World Health Organization, 2016).

En general, los valores de fondo de concentración de arsénico en aguas subterráneas son, para la mayoría de los casos, inferiores a 0.01 mg/l. Sin embargo, los valores citados en la literatura para aguas en condiciones naturales definen un rango muy amplio entre <0.0005 y 5 mg/l (Smedley *et al.*, 1996). Las concentraciones altas no se restringen a determinadas condiciones o ámbitos, apareciendo en acuíferos en condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos en condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos afectados por procesos ligados a la actividad minera o relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a otros procesos antropogénicos (actividad industrial, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, entre otros). Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales (Del Razo *et al.*, 1990). A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual genera una afección de carácter más local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por arsénico que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias (Boyle y Jonasson, 1973).

Se han identificado un gran número de áreas con aguas subterráneas que presentan contenidos de arsénico superiores a 0.05 mg/l (Figura 1) (Edmunds *et al.*, 2015) en distintos lugares del planeta (Edmunds *et al.*, 2015). Los problemas más importantes citados en la literatura se sitúan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India (Bengala Oeste), México, Rumania, Taiwan, Vietnam y EE.UU., siendo en este último país y en Bangladesh donde han sido objeto de estudios más profundos. Además, se encuentran otras áreas, directamente relacionadas con procesos hidrotermales en Argentina, Chile, Japón, Nueva Zelanda, EE.UU., Islandia, Francia, Dominica y Kamchatka. Áreas con problemas de arsénico en relación a depósitos minerales y minería han sido reconocidas en numerosas partes del mundo, siendo los casos más sobresalientes los de Ghana, Grecia, Tailandia, Chile y EE.UU. En México, las más altas concentraciones se han encontrado en Zimapán, Hgo., con un rango de 0.014 a 1.22 mg/l (Armienta y Rodríguez, 1993). Otros lugares son la Comarca Lagunera y en los estados de San Luis Potosí, Zacatecas y Guanajuato.



Figura 1. Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos de arsénico.

En la zona de la Comarca Lagunera, Del Razo y colaboradores (1990), detectaron concentraciones entre 0.008 y 0.624 mg/l, en una serie de 128 muestras analizadas, donde, el 50% de ellas rebasaban los 0.05 mg/l, exponiendo a niveles altos de arsénico a cerca de 400 000 personas de comunidades rurales. El arsénico encontrado fue en su mayoría del tipo inorgánico, siendo la forma pentavalente la que predominaba en el 90% de las muestras (Del Razo *et al.*, 1990).

En un estudio realizado en 2002 se reportan concentraciones de arsénico por arriba de los límites que marcan los correspondientes criterios de calidad del agua, en acuíferos de los estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas, donde la población expuesta sería de 1 098 887 habitantes (Tabla 1) (Vega Gleason, 2002).

Tabla 1. Población por municipio y concentraciones promedio de arsénico en el agua de uso y consumo humano.

Estado	Municipio	Número de habitantes	Concentración promedio de As (mg/l)
Chihuahua			
Camargo - Jiménez	Camargo	46386	0.044
	Jiménez	39746	0.103
	San Francisco de Cor	2991	0.261
Delicias - Meoqui	Aldama	19998	0.085
	Delicias	110876	0.040
	Julimes	5335	0.143
	La Cruz	3844	0.800
	Meoqui	38152	0.130
	Rosales	14809	0.080
	Saucillo	31042	0.470
Comarca lagunera			
Coahuila	Francisco I. Madero	47510	0.200
	Matamoros	88235	0.510
	San Pedro	91421	0.140
Durango	Tlahualillo	22924	0.290
Valle del Guadiana			
Durango	Valle del Guadiana	74954	0.064
	Cd. De Durango	389612	0.051
	Guadalupe Victoria	32640	0.040
Hidalgo	Zimapán	38412	0.090
Total		1098887	

En Sonora se han encontrado concentraciones de 0.002 a 0.305 mg/l en Hermosillo, Etchojoa, Magdalena y Caborca. En localidades del noreste de Chihuahua existen también acuíferos con concentraciones altas de arsénico (hasta 16 mg/l) (Jane Wyatt *et al.*, 1998).

En el agua de los pozos de la ciudad de San Luis Potosí y su conurbación, el arsénico disuelto se encontró entre 0.002 a 0.014 mg/l. Los niveles de arsénico en el agua no sobrepasan la normativa oficial de 0.025 mg/l, sin embargo en 62 de los 124 pozos muestreados se encontraron niveles entre 0.011 a 0.014 mg/l, la OMS recomienda un LMP de 0.010 mg/l (Organización Mundial de la Salud, 2016).

Se ha evaluado también el agua de pozo en 235 comunidades pertenecientes a 33 municipios del estado de San Luis Potosí, localizados en las zonas centro, altiplano y media. La concentración de arsénico tuvo un intervalo de 0.005 a 0.151 mg As/l, 27 muestras sobrepasan el LMP de 0.025 mg As/l (NOM-127-SSA1-1994), 65 de las 235 muestras (27%) se encuentran por arriba de 0.010 mg As/l, valor recomendado por la OMS (Bocanegra-Salazar, 2006).

3.2 Las arcillas

Desde un punto de vista mineralógico, con el nombre de arcillas se conoce a las rocas sedimentarias pseudocoherentes, constituidas en su mayor parte por una matriz detrítica (de composición mineralógica muy variable), en la cual están dispersos, en forma de diminutas partículas laminares o fibrosas, uno o más minerales (llamados arcillosos) cristalizados o amorfos. Desde el punto de vista cristalográfico, la mayoría de las veces se trata de filosilicatos formados por el apilamiento de láminas elementales de 7 a 15 Å, constituidas por varias capas tetraédricas u octaédricas. Para el agrónomo, la arcilla es una mezcla de varias de estas especies minerales con propiedades coloidales y cuyas proporciones confieren al suelo su comportamiento frente a los factores del medio físico. En general se caracterizan por presentar una estructura laminar, tamaño de partícula pequeño y se pueden clasificar de forma general en dos grupos: arcillas catiónicas y arcillas aniónicas (Wenk y Bulakh, 2004).

Las arcillas son materiales naturales, de los más abundantes en la superficie terrestre, que han sido estudiadas para aplicaciones catalíticas, tales como catálisis medioambiental, química fina y orgánica. Tienen propiedades muy ventajosas tales como bajo coste, versatilidad, amplio intervalo de variables de preparación, utilización en cantidades catalíticas, sencilla manipulación y recuperación, y alto rendimiento y selectividad, lo que las convierte en herramientas útiles para establecer tecnologías respetuosas con el ambiente (Junco del Pino y Tejeda Piusseaut, 2013).

La arcilla se utiliza para la fabricación de cementos, que se obtienen cociendo a altas temperaturas mezclas de arcilla y de calcáreo naturales (margas) o artificiales, que luego se pulverizan. En la industria, algunas arcillas sirven para el desengrasado de los tejidos y de las pieles (tierra de batán adsorbente), para la decoloración de grasas y aceites, para el refinado de petróleo y como base de pinturas y cauchos. Además, pueden ser utilizadas como adsorbentes, catalizadores, soportes de catalizadores, intercambiadores iónicos, agentes decolorantes, etc., dependiendo de sus propiedades específicas. Por ejemplo, la elevada área superficial y la polaridad superficial de algunos sólidos justifican las capacidades de adsorción y retención de agua. Estos materiales tienen una gran importancia en la agricultura, ya que muchos suelos contienen elevadas cantidades de materiales arcillosos, lo que caracteriza las propiedades clave del suelo: estructura, textura, retención de agua, fertilidad, entre otras (Ramos Ramírez *et al.*, 2002).

Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza y están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están constituidas por láminas de hidróxidos, situándose los aniones y el agua en el espacio interlamilar (Martínez y Carbajal, 2012).

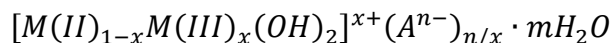
En el presente trabajo se abordará el estudio de las arcillas aniónicas.

3.2.1 Arcillas aniónicas

Las arcillas aniónicas están formadas (natural o sintéticamente) por hidróxidos mixtos laminares, cuyos espacios contienen aniones intercambiables. Estos materiales son nombrados de diferentes maneras según la composición y la simetría de los minerales (Martínez y Carbajal, 2012).

Los términos de materiales tipo hidrotalcita, hidróxidos doble laminares (layered double hydroxides (LDH)) se utilizan ampliamente para denominar este tipo de materiales, debido probablemente a que los estudios de caracterización se han llevado a cabo, en su gran mayoría, sobre la hidrotalcita (un hidroxicarbonato de Mg/Al) y que además es un sólido fácil y barato de sintetizar. Por otra parte, el nombre de referencia LDH proviene de los trabajos iniciales de Feithnecht, quien denominó a estos compuestos como “Doppelschichtstrukturen” (estructuras de doble capa), suponiendo una estructura con láminas de hidróxidos intercaladas (Allmann, 1968). Esta hipótesis fue rechazada algunos años más tarde basándose en el análisis de difracción de rayos X, el cual demostraba que todos los cationes se situaban en la misma capa, mientras que los aniones y las moléculas de agua se situaban en la región interlamilar. Sin embargo, los términos de materiales de hidrotalcita o arcillas aniónicas no pueden ser aceptados de una forma general, ya que el término hidrotalcita se refiere estrictamente al mineral específico, mientras que algunos materiales no poseen determinados requisitos para considerarse arcillas, por ejemplo, el pequeño tamaño de partícula.

Su presencia en la naturaleza es menos frecuente que en el caso de arcillas catiónicas, pero es relativamente fácil y barata su síntesis en el laboratorio. Las arcillas aniónicas se definen por su composición química, su espaciado basal y la secuencia de apilación. La fórmula siguiente describe su composición química:



donde M es un catión metálico y A , un anión interlamilar. Las arcillas aniónicas tienen estructuras similares a la de la brucita: $Mg(OH)_2$, y cristalizan en una red tipo-lamilar como consecuencia de la presencia de cationes relativamente pequeños cargados positivamente en la proximidad de iones OH^- muy polarizables y que no poseen simetría esférica. Cada Mg^{2+} está rodeado en coordinación octaédrica por seis iones OH^- y los diferentes octaedros comparten sus vértices, de manera que se forman capas infinitas. En la figura 2 se representa una brucita y cómo a partir de ella se forman las láminas de una hidrotalcita (Nezhad *et al.*, 2013).

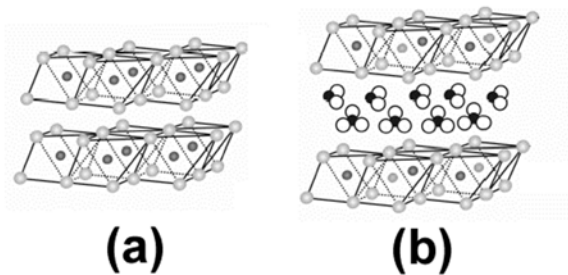


Figura 2. Estructura laminar de la brucita, b) Hidróxido doble laminar.

En la tabla 2 se reporta el nombre, el tipo de simetría (romboédrica o hexagonal) y los parámetros de red de los minerales conocidos más comunes, los cuales poseen la misma composición aproximadamente: $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Los minerales reportados en la tabla tienen una proporción $M(II)/M(III) = 3/1$ (por lo tanto $x = M(III)/(M(II)+M(III)) = 0.25$) (Drits *et al.*, 1987).

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de minerales de la fórmula aproximada: $M_6M_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

Material	Composición química	Parámetros de celda unitaria		Simetría
		a, Å	c, Å	
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.054	22.81	3R
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	15.6	2H
Pyroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.109	23.41	3R
Sjögrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.113	15.61	2H
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	23.4	3R
Barbertonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	15.6	2H
Takovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot OH \cdot 4H_2O$	3.025	22.59	3R
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.08	22.77	3R
Desautelsita	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.114	23.39	3R

En los hidróxidos dobles laminares, las capas se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por débiles interacciones entre los hidrógenos. Si algunos iones de Mg^{2+} son sustituidos isomórficamente, según la ley de Vegard (Poole y Owens, 2007), por cationes con carga mayor, pero radio similar, las capas tipo brucita quedan cargadas positivamente y la neutralidad eléctrica se mantiene por aniones, acompañados de moléculas de agua, que se sitúan desordenados en el espacio interlaminar (Figura 3) (Sideris *et al.*, 2008).

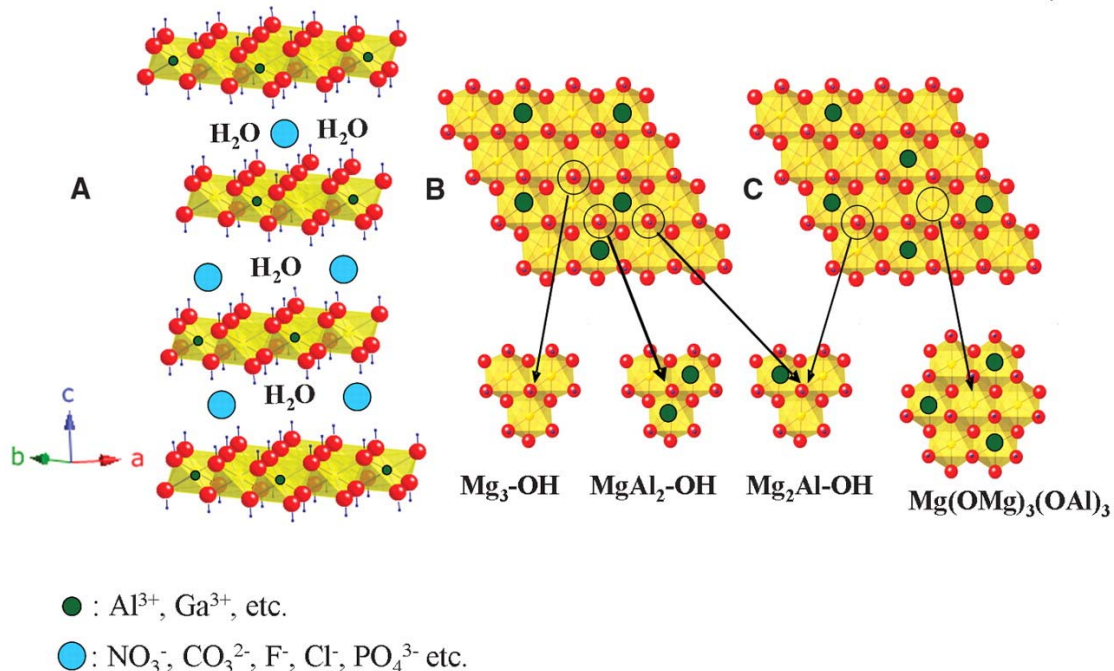


Figura 3. a) Estructura de HT con b) distribución aleatoria y c) ordenada de los cationes (Sideris *et al.*, 2008).

Las capas de OH^- se colocan mediante dos secuencias de apilamiento: simetría romboédrica y hexagonal. Sólo mediante el análisis de DRX se puede distinguir entre la existencia de una u otra forma de simetría, ya que ambas presentan las mismas propiedades físicas, al igual que los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica. La hidrotalcita cristaliza con una secuencia de apilación romboédrica: 3R, siendo los parámetros de la celda unidad a y $c = 3 \cdot d_{003}$, mientras que la manasseita, cristaliza con una secuencia de apilación hexagonal: 2H, siendo el parámetro de la celda unidad a y $c = 2 \cdot d_{003}$. La forma que se obtiene normalmente mediante síntesis es la romboédrica, mientras que la hexagonal puede formarse si la síntesis se realiza a elevadas temperaturas (Ocaña Zarceño, 2005).

El hecho de que las arcillas aniónicas normalmente posean tamaños de partícula mayores que los de los minerales arcillosos, se refleja en los valores del área superficial específica, que para el caso de materiales secos son generalmente menores de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Es evidente que estos valores se refieren únicamente al área “externa”. Poseen una elevada densidad de carga, que crea fuertes fuerzas electrostáticas entre las capas tipo-brucita y los aniones, de manera que la posibilidad de “hincharse” es más difícil (Di Serio *et al.*, 2012).

Debido a su particular estructura, las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones. En el espacio interlamilar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferricianatos, etc.) o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita (por ejemplo, Mo^{4+} o Ir^{4+}), lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales (Ocaña Zarceño, 2005).

Las arcillas aniónicas presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica. Se supone que el agua adsorbida inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie; sin embargo, la fuerza y la naturaleza de los centros básicos de las arcillas aniónicas secas no han sido aclarados. Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su composición, por ejemplo, arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al (Martínez y Carbajal, 2012).

Las arcillas aniónicas sintéticas, como tales, o principalmente después de la descomposición térmica, se utilizan en muchas aplicaciones industriales y probablemente encontrarán muchas más en el futuro en áreas industriales inesperadas (Pillai y Sahle-Demessie, 2003). Además, aunque la bibliografía existente referida a arcillas aniónicas es sustancialmente menor que para las arcillas catiónicas, las aniónicas son los precursores de catalizadores multicomponentes más prometedores para muchas reacciones catalíticas de interés industrial, complementando las de los materiales catiónicos.

3.3 Hidrotalcitas

3.3.1 Características y propiedades de las hidrotalcitas

La hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares (Miyata, 1983). La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales (Lv *et al.*, 2006). Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que los representa es: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$, en donde M(II): Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , etc., M(III): Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , etc., A: $(CO_3)^{2-}$, CN^- , $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc (Galindo *et al.*, 2014). Se ha reportado que solo se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita cuando $0.2 \leq x \leq 0.33$, ya que para valores de x fuera de este rango se formarán los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la hidrotalcita. En la siguiente figura se muestra una representación de la estructura laminar de la hidrotalcita (López Salinas y Pedraza Archila, 2001).

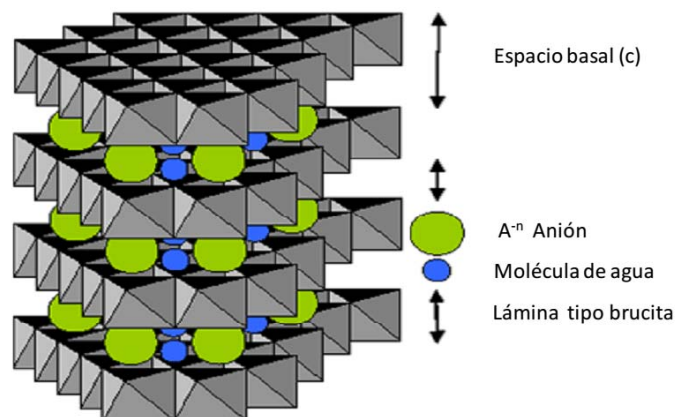


Figura 4. Estructura laminar de una hidrotalcita (Ángeles Beltrán *et al.*, 2006).

Los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} pueden sustituir hasta un 45% de los iones Mg^{2+} , y los iones Ni^{2+} pueden sustituir a todos los iones Mg. Los iones de Al^{3+} pueden ser sustituidos por otros iones trivalentes tales como Fe^{3+} , Cr^{3+} y V^{3+} (Martínez y Carbajal, 2012).

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos (eléctricamente neutros) y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática (Kung, 1996).

En cuanto a la sustitución del anión carbonato que se encuentra en la región interlaminar, debido a que se encuentra unido por fuerzas electrostáticas es reemplazado fácilmente por otros aniones en medio acuoso u orgánico como CN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , heteropolianiones e incluso se pueden intercalar grandes aniones que son activos catalíticamente para la epoxidación de alquenos, tales como $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ (Kung, 1996). Los únicos problemas que pueden surgir en la preparación de compuestos con aniones diferentes del carbonato derivan de la dificultad de evitar cualquier contaminación por CO_2 , y la inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita tiene lugar. Cuando se realiza el intercambio del anión interlaminar y no se toman precauciones especiales para evitar la presencia de CO_2 atmosférico (que se incorpora rápidamente al espacio interlaminar como carbonato) se forman dos fases (Labajos, 2001). No hay prácticamente limitaciones a la naturaleza de dichos aniones, siendo el único requisito la necesidad de que no se formen complejos fuertes con el catión presente. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita representa una ruta o un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes (Ocaña Zarceño, 2005).

La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre las hidrotalcitas y provoca diversos cambios en sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo, para el caso de una hidrotalcita tratada térmicamente: (i) a temperaturas menores de $150\text{ }^\circ\text{C}$ se expulsan las

moléculas de agua interlaminares sin alterar la estructura laminar, (ii) entre 300 y 500 °C, tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar, (iii) entre 500 y 600°C se forma una solución sólida de Mg(Al)O y (iv) a temperaturas superiores a 600°C se produce MgO libre y la espinela MgAl₂O₄ (Delidovich y Palkovits, 2015). Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial, u otro diferente (Conterosito *et al.*, 2017).

3.3.2 Síntesis de hidrotalcitas

Las estructuras de las arcillas aniónicas dependen de un gran número de variables como la naturaleza y la relación de los cationes, el tipo de anión interlaminares, la cantidad de agua interlaminares, la morfología cristalina y el tamaño del cristal. Sólo algunas de estas variaciones aparecen en la naturaleza, sin embargo, en los materiales obtenidos sintéticamente, pueden estudiarse un elevado número de variables lo que hace posible obtener materiales útiles para cada aplicación.

Las arcillas aniónicas y por lo tanto las hidrotalcitas, son sintetizadas por diversas técnicas. Esto no significa que sea fácil preparar compuestos puros, sino que se pueden utilizar diferentes métodos en función de la composición requerida. Los principales métodos de síntesis son: precipitación a pH constante, también llamada coprecipitación para indicar que todos los cationes precipitan simultáneamente, en una relación fija para las disoluciones de reactivos, precipitación a pH variable, reacciones de deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción estructural, métodos electroquímicos, o reacción de hidrólisis (Wiyantoko *et al.*, 2015).

La coprecipitación es el método más útil para preparar grandes cantidades de materiales. A pesar de ello, en algunos casos, las condiciones de coprecipitación adecuadas no son necesarias, teniendo en cuenta que la presencia de una mezcla de cationes varía las condiciones de pH para la precipitación con respecto a las de los cationes puros, los tratamientos hidrotérmicos y/o de envejecimiento pueden provocar condiciones de precipitación a través de reacciones de disolución/coprecipitación y que en algunos casos no es necesario obtener sólidos puros sino que la presencia de otras especies tiene efectos positivos (Lee *et al.*, 2016).

La coprecipitación debe ser llevada a cabo bajo condiciones de baja o elevada sobresaturación; las primeras son el método más usado y requiere mecanismos experimentales controlados. Las condiciones más comúnmente utilizadas son: pH: 7-10, temperatura: 333-353 K, bajas concentraciones de los reactivos, flujos lentos de reactivos, un lavado con agua caliente y un secado a temperaturas bajas (393 K) (Conterosito *et al.*, 2017).

Junto con los factores estructurales, parecen importantes otros parámetros en la precipitación de estos materiales. Sin embargo, algunos de ellos son de importancia limitada, por ejemplo, no se observa ningún efecto de la temperatura y el procedimiento de envejecimiento. Sin embargo, el

calentamiento de precipitados que contienen cobre causa la destrucción parcial de la estructura de la hidrotalcita con la consiguiente formación de las fases tipo malaquita. Por el contrario, es muy importante el valor de pH en el cual ocurre la precipitación o el método de variación del pH, que puede modificar tanto la naturaleza como las propiedades de los sólidos obtenidos. Los valores óptimos de pH indicados para la preparación de la mayoría de estas arcillas se encuentran en el intervalo de 8 a 10. Elevados valores de pH suponen la disolución del aluminio y de algunos otros iones y favorecen la segregación de fases, al igual que la formación para los iones de Cu^{2+} de CuO (Muñoz *et al.*, 2015). Por otro lado, a pH bajos, la síntesis transcurre por un mecanismo más complejo y no se completa, como se indica por las diferencias entre la composición química de las fases obtenidas y las de las disoluciones iniciales. Además, el pH de precipitación determina la cristalinidad de los precipitados que contienen Cr, probablemente a causa de la tendencia de los iones Cr^{3+} para formar complejos oligoméricos (Li *et al.*, 2013).

3.3.3 Descomposición térmica y efecto memoria

La descomposición térmica de las arcillas aniónicas es interesante, ya que a partir de ella se obtienen óxidos mixtos de interés industrial en aplicaciones catalíticas o de otro tipo. Estas transiciones dependen cualitativa y cuantitativamente de muchos factores tales como la naturaleza y las cantidades relativas de los cationes, el tipo de aniones, la cristalinidad y la atmósfera de calefacción (para cationes de valencia variable como Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}). Por ejemplo, la temperatura de la eliminación del anión se produce a 473 K para los bromatos, de 1200-1240 K para los sulfatos. Además, la calefacción de arcillas aniónicas en aire o nitrógeno provoca la formación de espinelas estequiométricas y óxidos divalentes. La formación de espinelas depende considerablemente de la naturaleza de los cationes; por ejemplo el NiCr_2O_4 se forma a menor temperatura que NiAl_2O_4 (873 K en vez de 1173 K), con una pequeña influencia de la atmósfera de calefacción (Sánchez-Cantú *et al.*, 2016).

De esta forma, hay un intervalo entre la temperatura de descomposición de la arcilla aniónica y la formación de la espinela (que se caracteriza mediante patrones de difracción de rayos X), en el cual se forman fases metaestables, generalmente poco cristalinas. Estas fases se han nombrado en la bibliografía de diversas formas (óxidos mixtos tipo NaCl, fases tipo espínela, óxidos mixtos o disoluciones de óxidos mixtos), coincidiendo todos los autores en el hecho de que todos los óxidos mixtos presentan estructuras mixtas desordenadas, y contienen un exceso de cationes divalentes en comparación a las cantidades presentes en las espinelas estequiométricas (Sikander *et al.*, 2017).

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido sugiere que durante la descomposición térmica el vapor de agua y el dióxido de carbono escapan a través de los huecos en la superficie, sin cambios apreciables en la morfología del cristal o la relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ de las capas tipo brucita. De acuerdo con este mecanismo, el área superficial aumenta considerablemente y posteriormente un incremento de la temperatura origina la formación de la espinela estequiométrica provocando un descenso brusco en el área superficial (Conterosito *et al.*, 2017).

Las propiedades más interesantes de estos óxidos mixtos se resumen en los siguientes puntos: área superficial específica en el intervalo 100-300 m²/g, interdispersión homogénea de los elementos térmicamente estables incluso en condiciones reductoras, con la formación de muy pequeños y estables cristales metálicos. Los procedimientos de impregnación para la preparación de los catalizadores metálicos normalmente no consiguen elevadas dispersiones del metal, efectos sinérgicos entre los elementos, debido a la elevada dispersión, lo que favorece, por ejemplo, el desarrollo de propiedades básicas o hidrogenantes inusuales. Hay que señalar que las propiedades básicas de los materiales dependen fundamentalmente de la composición y la temperatura de calcinación del material y efecto de memoria (Hernández-Moreno *et al.*, 2015).

Una de las propiedades más interesantes que presentan los materiales con estructura de hidrotalcita es que después de someterse a calcinación pueden recuperar su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente e incluso en determinadas condiciones se puede producir al ponerlo en contacto con vapor de agua o CO₂. Es el llamado efecto memoria (Cavani *et al.*, 1991). Esta reconstrucción será completa si se ha producido la calcinación a bajas temperaturas. Si contiene metales de transición en su estructura es más difícil que se produzca la reconstrucción que si contiene cationes con una configuración electrónica determinada (d0 o d10), probablemente debido a la estabilidad proporcionada por la espinela formada. Este método permite obtener una base sólida de Brønsted de fuerza básica moderada pero suficiente para catalizar varias reacciones de interés en química orgánica (condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, adición de Michael, etc.) (Rives *et al.*, 1995).

3.3.4 Aplicaciones de las hidrotalcitas y materiales derivados

Los materiales tipo hidrotalcita despiertan en la actualidad un interés elevado debido a sus aplicaciones como catalizadores, precursores de catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Este interés se encamina en gran medida a la obtención de productos en química fina con un impacto ambiental menor que los existentes en la actualidad.

El estudio de reacciones orgánicas catalizadas por hidrotalcitas ha atraído especial atención porque presenta ventajas importantes como son la fácil modificación de la estructura porosa y superficial, fácil de separación del medio de reacción, área superficial en el intervalo 100-300 m²/g, como es un catalizador reutilizable, dispersión homogénea de sus elementos, efectos sinérgicos entre los elementos que la componen lo que favorece sus propiedades básicas y efecto de memoria, lo que permite la reconstrucción del material en condiciones suaves. Además, la calcinación de estos materiales permite obtener catalizadores específicos para cada reacción (Constantino *et al.*, 2003).

En realidad, los materiales descarbonatados y deshidroxilados obtenidos por activación de los correspondientes hidróxidos dobles laminares catalizan una gran variedad de reacciones orgánicas. En catálisis básica se pueden utilizar las propias arcillas aniónicas tipo hidrotalcita, o

los óxidos mixtos metálicos que se obtienen en su calcinación, catalizan gran cantidad de reacciones:

- Soporte de catalizadores de Ziegler en la polimerización de olefinas (Müller-Tamm *et al.*, s/f)
- Condensación aldólica entre compuestos carbonílicos (Sychev *et al.*, 2001)
- Condensación de Knoevenagel de benzaldehído con compuestos que poseen grupos metilénicos activados (Constantino *et al.*, 2003)
- Condensación de Claisen-Schmidt mediante la cual se sintetizan chalconas, utilizadas en la industria farmacéutica (Guida *et al.*, 1997)
- Alquilación de compuestos aromáticos por alcoholes (Padmasri *et al.*, 2002)
- Reacción de oxidación de Baeyer-Villiger de varias cetonas usando oxígeno molecular y benzaldehído, y como catalizadores compuestos tipo hidrotalcita que incorporan pequeñas cantidades de iones metálicos de transición (Pillai y Sahle-Demessie, 2003)
- Condensación de Michael

Las hidrotalcitas también han sido utilizadas en procesos ambientales, una de las aplicaciones más interesantes es su uso como adsorbente e intercambiador iónico. De este modo se puede conseguir una buena eliminación de diversas especies aniónicas (Kuzawa *et al.*, 2006). Su elevada capacidad de adsorción de especies aniónicas es consecuencia de su alta capacidad de intercambio aniónico y un espacio interlaminar accesible a moléculas polares y aniónicas, sin apenas limitación en la naturaleza del anión acomodado para compensar el exceso de carga positiva de las láminas.

Las hidrotalcitas se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas (Jin *et al.*, 2007); aniones, específicamente fluoruros y yoduros (Lv *et al.*, 2006); metales pesados, como Cu(II) (Goncharuk *et al.*, 2011), Pb(II), Cr(VI) [57], As(V); y plaguicidas ácidos como el 2,4-D, MCPA y picloram (Patricio Cardoso y Barros Valim, 2006) y nitrofenólicos, como DNP y DNOC (Chaar *et al.*, 2010). Se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales en procesos de oxidación por vía húmeda catalítica en el tratamiento de aguas residuales que contienen restos de tinte (Vallet Sánchez, 2013), nitratos (Corma Canos *et al.*, 2002) y sulfuros, e incluso en aplicaciones como la producción de biodiesel (Hernández *et al.*, 2009).

4. Metodología

La metodología del presente trabajo se describe en 3 partes:

- 1) Síntesis y caracterización de materiales tipo HT. La síntesis de los materiales sólidos tipo HT se llevó a cabo en la UAM-A, en los Laboratorios de Química de Materiales del edificio G, y el Laboratorio de Procesos Catalíticos del edificio W. El procedimiento se detalla en la sección 4.1.
La caracterización de los materiales catalíticos se llevó a cabo por DRX con un difractómetro de rayos X Phillips X'pert, ubicado en el edificio W de la UAM-A, MEB en un microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 PV Carl Zeiss ubicado en el edificio W de la UAM-A y espectrofotometría IR con un espectrofotómetro ALPHA FT-IR (ALPHA, 2010) en el laboratorio de procesos catalíticos del edificio W de la UAM-A.
- 2) Evaluación de la capacidad de adsorción de As(III) y As(V) presente en soluciones preparadas bajo condiciones controladas a nivel laboratorio, por los materiales sintetizados tipo HT-Mg/Al y Mg/Fe en su forma seca y calcinada. La evaluación de los materiales sólidos se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de procesos catalíticos del edificio W de la UAM-A. El procedimiento a detalle se describe en la sección 4.2.
- 3) Determinación de las curvas de adsorción por los materiales caracterizados. La determinación de As en las soluciones analizadas se realizó empleando un equipo de espectrofotometría de absorción atómica Varian SpectrAA 200 del laboratorio de calidad del agua del edificio O de la UAM-A.

4.1 Síntesis de materiales tipo HT-Mg/Al y HT-Mg/Fe

Los materiales tipo hidrotalcita utilizados en este proyecto se sintetizaron utilizando el método de coprecipitación, cuya técnica se describe a continuación.

4.1.1 Síntesis de HT-Mg/Al

En un matraz erlenmeyer de 250 ml, se preparó una solución (S1) con 0.1 moles (~ 25.54 g) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ marca Sigma-Aldrich, 0.05 moles (~18.76 g) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ marca Sigma-Aldrich y 45 ml de agua destilada y desionizada. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 250 ml, provisto de tapa con rosca del mismo material, se preparó una solución (S2) con 0.35 moles (~14 g) de NaOH marca Meyer y 0.09 moles (~9.54 g) de Na_2CO_3 marca Sigma-Aldrich en 70 ml de agua destilada y desionizada.

La solución S2 se colocó en agitación y a ésta se le agregó la solución S1, gota a gota y a temperatura ambiente, al término de la adición se tapó el recipiente y se continuó la agitación 3 h más, posteriormente, el recipiente se colocó en baño maría a 60 °C y con agitación vigorosa durante 24 horas para su envejecimiento.

Al término del envejecimiento se obtuvo un gel blanco espeso, con pH=14. Se realizaron lavados con agua destilada y desionizada hasta reducir el pH a 9, se filtró el producto con ayuda de una bomba de vacío y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h.

El producto sólido seco se trituró en un mortero de ágata para obtener un polvo fino que se volvió a introducir en la estufa un día más para terminar su secado. Se obtuvieron 11.46 g de HT-Mg/Al seca.

4.1.2 Síntesis de HT-Mg/Fe

En un matraz erlenmeyer de 250 ml, se preparó una solución (S1') con 0.1 moles (~ 25.54 g) de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ marca Sigma-Aldrich, 0.05 moles (~20.02 g) de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ marca Sigma-Aldrich y 45 ml de agua destilada y desionizada. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 250 ml, provisto de tapa con rosca del mismo material, se preparó una solución (S2') con 0.35 moles (~14 g) de NaOH marca Meyer y 0.09 moles (~9.54 g) de Na_2CO_3 marca Sigma-Aldrich en 70 ml de agua destilada y desionizada.

La solución S2' se colocó en agitación y a esta se le agregó la solución S1', gota a gota y a temperatura ambiente, al término de la adición se cerró el recipiente y se continuó la agitación por 3 h más, posteriormente el recipiente se colocó en baño maría a 60 °C y con agitación vigorosa durante 24 h para su envejecimiento.

Al término del envejecimiento se obtiene un gel espeso color marrón, con pH=14. Se realizaron lavados con agua destilada y desionizada hasta reducir el pH a 9, se filtró el producto con ayuda de una bomba de vacío y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h.

El producto sólido seco se trituró en un mortero de ágata para obtener un polvo fino que se volvió a introducir en la estufa un día más para terminar su secado. Se obtuvieron 11.85 g de HT-Mg/Fe seca.

4.1.3 Calcinación de los materiales HT-Mg/Al y HT-Zn/Al

Para el calcinado de los materiales HT-Mg/Al y HT-Mg/Fe, se utilizó una mufla tubular marca Thermoline, modelo 21100.

Se colocaron 5 g de material HT en un tubo de cuarzo dentro de la mufla tubular, con flujo de gas nitrógeno grado cromatográfico y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 540 °C, esta temperatura se mantuvo constante durante 6 h, transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento y se mantuvo el flujo de nitrógeno mientras la temperatura disminuyó hasta la temperatura ambiente. El producto calcinado (HTC) se recolectó en un vial tapado para ser almacenado en un desecador con sílica gel para mantenerlo seco.

4.1.4 Determinación de curvas de adsorción

Arsénico (III)

En matraces erlenmeyer de 50 ml se colocaron soluciones de arsénico (III) y cantidades de HT de la siguiente manera: se prepararon soluciones de As(III) por dilución en serie de soluciones de 1000 mg/l de As(III) a partir de arsenito de sodio (NaAsO_2), para obtener concentraciones finales de 1 y 0.5 mg(As)/l. Se utilizaron cantidades de 0.02, 0.05 y 0.07 g de HT. El volumen de las soluciones se fijó en 0.05 l y la temperatura se estabilizó a 25 °C. El pH=7 de las soluciones fue constante durante todos los experimentos. Se mantuvo agitación vigorosa durante todo el experimento. El tiempo de contacto fue de 180 min, tomando muestras de 10 ml cada 45 min, que se filtraron al vacío a través de doble capa de filtros whatman para separar el material de HT. La concentración remanente de arsénico en solución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

Arsénico (V)

En matraces erlenmeyer de 50 ml se colocaron soluciones de arsénico (V) y cantidades de HT de la siguiente manera: se prepararon soluciones de As(V) por dilución en serie de soluciones de 1000 mg/l de As(III) a partir de arseniato de sodio dibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) marca Sigma-Aldrich, para obtener concentraciones finales de 1 y 0.5 mg(As)/l. Se utilizaron cantidades de 0.02, 0.05 y 0.07 g de HT. El volumen de las soluciones se fijó en 0.05 l y la temperatura se estabilizó a 25 °C. El pH=7 de las soluciones fue constante durante todos los experimentos. Se mantuvo agitación vigorosa durante todo el experimento. El tiempo de contacto fue de 180 min, tomando muestras de 10 ml cada 45 min, que se filtraron al vacío a través de doble capa de filtros whatman para separar el material de HT. La concentración remanente de arsénico en solución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

5. Resultados y discusión

5.1 Resultados de la síntesis de compuestos de HT

Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante técnicas de DRX de polvos, FT-IR, SEM-EDS, fisisorción de nitrógeno y espectroscopía Raman para su forma seca y calcinada.

5.1.1 Análisis por DRX de polvos

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

La técnica consiste en hacer incidir la radiación procedente de un tubo de rayos X de longitud de onda λ sobre la muestra con un espaciado interplanar, si tiene estructura cristalina. Este haz sale reflejado con un ángulo θ de acuerdo con la ley de Bragg (ecuación 1). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra (Skoog *et al.*, 2008).

Los valores experimentales que proporciona el método de polvos son los valores angulares de $2\theta_{hkl}$, además de la longitud de onda, que dependerá de la fuente de rayos X. Cuando el ánodo de la fuente de rayos x es de Cu, la longitud de onda es: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Estos valores están directamente relacionados con los espaciados interplanares d_{hkl} , mediante la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad [1]$$

Donde n es un número entero, d es la distancia interplanar del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo con el que la radiación incide sobre la muestra (Skoog *et al.*, 2008).

Los materiales sintetizados se caracterizaron inicialmente por DRX de polvos para determinar su estructura cristalina. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con los patrones existentes en la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD) para cada tipo de compuesto. En el difractograma del material HT-Mg/Al de la figura 5 se observan las reflexiones finas y simétricas en ángulos de difracción bajos y reflexiones asimétricas amplias en ángulos mayores, que concuerdan con los perfiles característicos de los materiales laminares tipo HT. Se identificaron los planos basales y se obtuvieron sus distancias interplanares, los parámetros obtenidos del difractograma se describen en la tabla 3. Los picos coinciden con el patrón de hidrotalcitas Mg/Al descrito por la ICDD con código de referencia 00-014-0191.

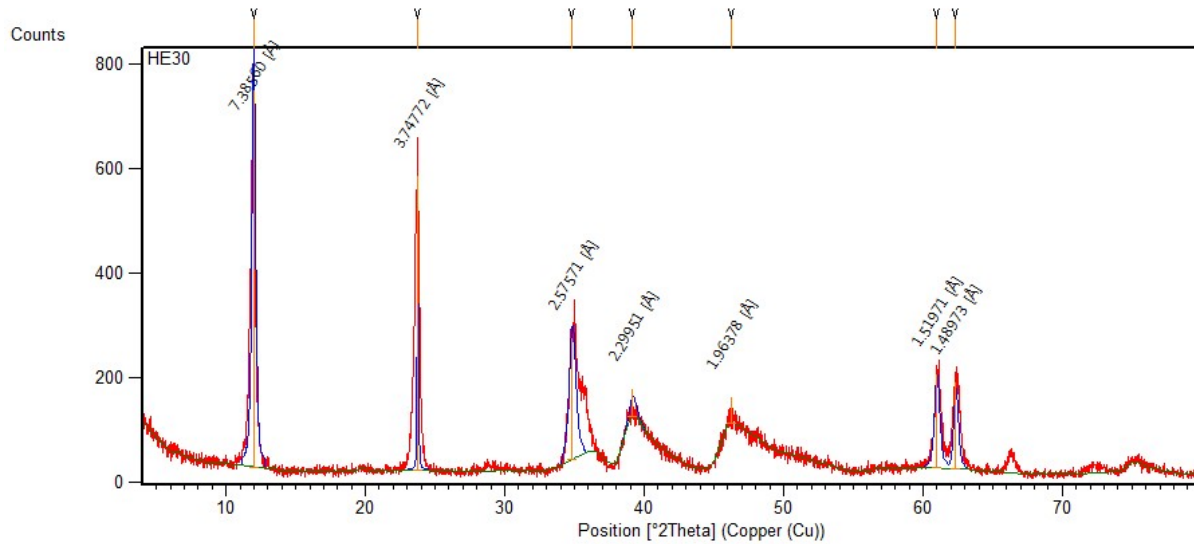


Figura 5. Difractograma del material HT-Mg/Al.

Los datos de distancias interplanares obtenidos de los difractogramas de las muestras (Tabla 3) indican que se mantienen sin variación considerable los espacios entre los planos característicos. El mismo efecto se observa con la posición de las reflexiones características.

Tabla 3. Distancias interplanares de HT-Mg/Al.

No.	h	k	l	HT-Mg/Al	
				d[Å]	Pos. [°2Th.]
1	0	0	3	7.39	11.81
2	0	0	6	3.75	23.65
3	0	0	9	2.58	34.82
4	0	1	5	2.30	39.01
5	0	1	8	2.01	46.23
9	1	1	0	1.52	61.01
10	1	1	3	1.49	62.12

La tabla 4 muestra los datos de referencia de la hidrotalcita de la base de datos con la que se comparó el material sintetizado e identificado como un hidróxido doble laminar Mg/Al con sistema cristalino romboédrico (00-014-0191 ICDD).

Tabla 4. Datos de referencia para hidrotalcitas Mg/Al (00-014-0191 ICDD).

No.	h	k	l	d[Å]	Pos. [°2Th.]	I[%]
1	0	0	3	7.69	11.5	100
2	0	0	6	3.88	22.9	70
3	0	0	9	2.58	34.74	20
4	0	1	5	2.30	39.14	20
5	0	1	8	1.96	46.28	20
6	0	0		1.85	49.21	10
7	0	0	10	1.75	52.23	10
8	0	1	11	1.65	55.66	10
9	1	1	0	1.53	60.46	20
10	1	1	3	1.50	61.8	20
11	2	0	5	1.28	74	10

El material HTC-Mg/Al (figura 6), presenta un difractograma acorde con el patrón correspondiente a la mezcla de óxidos de Mg Al (00-045-0946 ICDD) con estructura cristalina cúbica, de acuerdo con la tabla 5 en la cual se comparan los datos de la referencia y los calculados para el material calcinado.

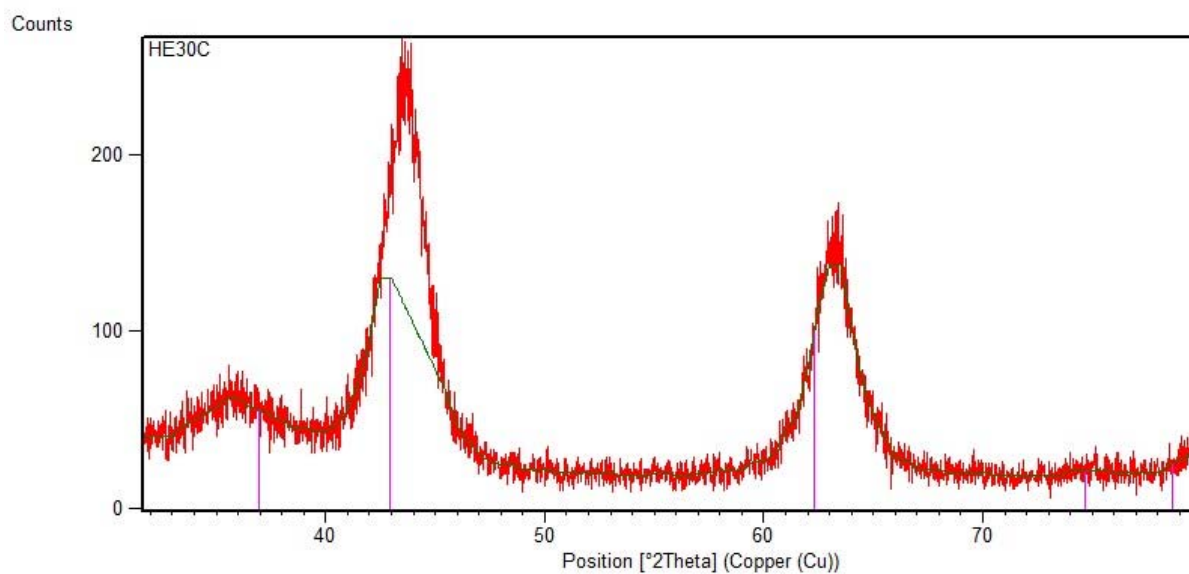


Figura 6. DRX del material HTC-Mg/Al.

Tabla 5. Comparativa de la reflexión principal del material sintetizado y calcinado Mg/Al con la referencia ICDD del óxido de magnesio.

h k l	Periclase		HTC-Mg/Al	
	d [Å]	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Pos. [°2Th.]
2 0 0	2.10	42.91	2.08	43.56

Con respecto al material tipo hidrotalcita Mg/Fe, en el difractograma de la figura 7, se aprecia un patrón similar al del material seco Mg/Al con picos intensos y definidos, con variación en la intensidad de los picos, con ligero desplazamiento hacia la izquierda. El difractograma corresponde al de un hidróxido doble laminar de magnesio/hierro con estructura romboédrica (00-022-0700 ICDD).

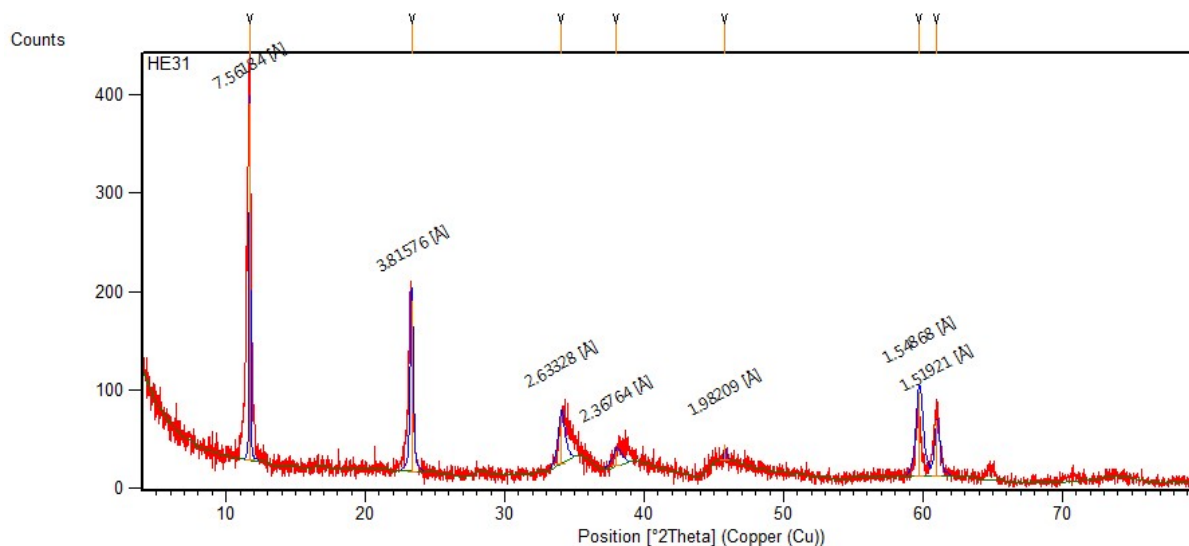


Figura 7. Difractograma del material HT-Mg/Fe.

Los datos de distancias interplanares obtenidos de los difractogramas de las muestras HT-Mg/Fe (Tabla 6) indican que se mantienen sin variación considerable los espacios entre los planos característicos.

Tabla 6. Distancias interplanares del material HT-Mg/Fe.

No.	h	k	l	HT-Mg/Fe	
				d[Å]	Pos. [°2Th.]
1	0	0	3	7.56	11.56
2	0	0	6	3.82	23.28
3	0	0	9	2.63	34.32
4	0	1	5	2.37	38.59
5	0	1	8	1.98	45.69
9	1	1	0	1.55	59.74
10	1	1	3	1.52	61.21

La tabla 7 muestra los datos de referencia de la hidrotalcita de la base de datos con la que se comparó el material sintetizado e identificado como un hidróxido doble laminar Mg/Fe con sistema cristalino romboédrico.

Tabla 7. Datos de referencia del HDL Mg/Fe de la base de datos (00-022-0700 ICDD).

No.	h	k	l	d[Å]	Pos. [°2Th.]	I[%]
1	0	0	3	7.84	11.28	100
2	0	0	6	3.90	22.78	60
3	0	0	9	2.60	34.47	40
4	0	1	5	2.33	38.61	25
5	0	1	8	1.99	45.55	30
6	0	0	24	1.95	46.54	6
7	0	0	10	1.54	59.98	35
8	0	1	11	1.50	61.89	25
9	1	1	0	1.42	65.76	8
10	1	1	3	1.30	72.55	6
11	2	0	5	1.27	75.03	10

El difractograma de la muestra HTC-Mg/Fe (figura 8) que se muestra a continuación, se puede apreciar que todas las reflexiones coinciden con el patrón del compuesto denominado magnetita (01-073-2273 ICDD).

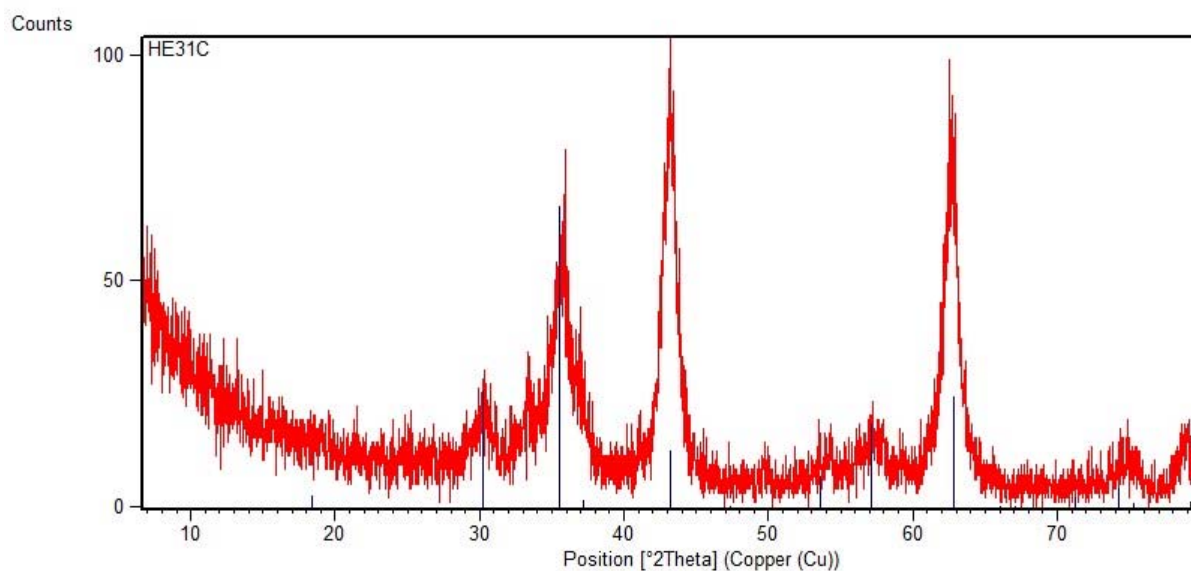


Figura 8. Difractograma del material calcinado de HTC-Mg/Fe.

En la tabla 8 se describen los parámetros obtenidos del material de referencia correspondiente a la magnetita (01-073-2273 ICDD).

Tabla 8. Datos de referencia de la magnetita, de la base de datos (01-079-2205 ICDD).

No.	h	k	l	d[Å]	Pos. [°2Th.]	I[%]
1	1	1	1	4.85	18.3	9.1
2	2	2	0	2.97	30.1	29.1
3	3	1	1	2.53	35.44	100
4	2	2	2	2.42	37.08	8.8
5	4	0	0	2.10	43.08	24.2
6	3	3	1	1.93	47.16	0.5
7	4	2	2	1.71	53.44	8.5
8	5	1	1	1.62	56.97	28.3
9	4	4	0	1.48	62.55	42.9
10	5	3	1	1.42	65.77	0.7
11	4	4	2	1.40	66.83	0.1

5.1.2 Análisis por espectroscopía de IR

La espectroscopía IR se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

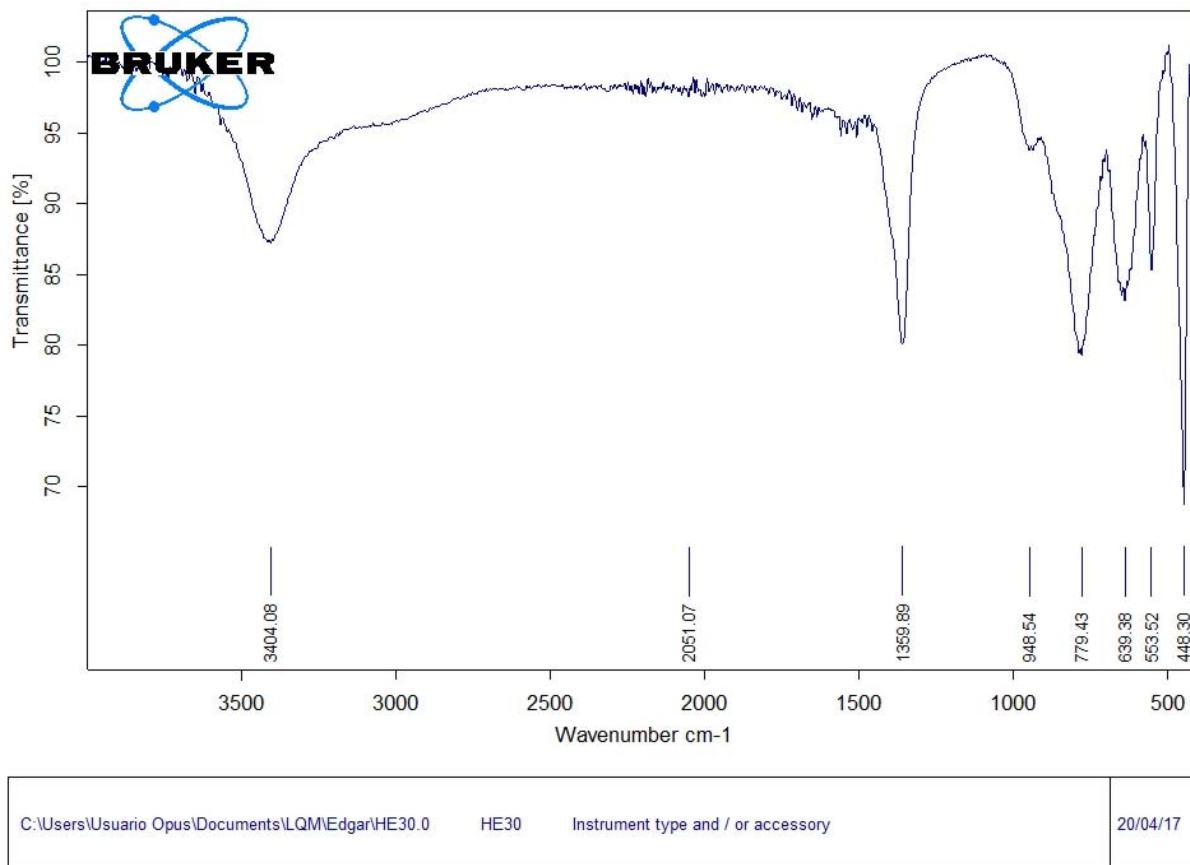
Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces (Nakamoto, 2008).

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo (Nakamoto, 2008).

Debido a consideraciones de tipo histórico, la unidad más usada en la espectroscopia infrarroja no es la longitud de onda (λ) sino el número de onda ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$ [cm⁻¹]), correspondiendo el IR medio a la zona comprendida entre 4000 y 400 cm⁻¹ (Skoog *et al.*, 2008).

De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, es posible obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

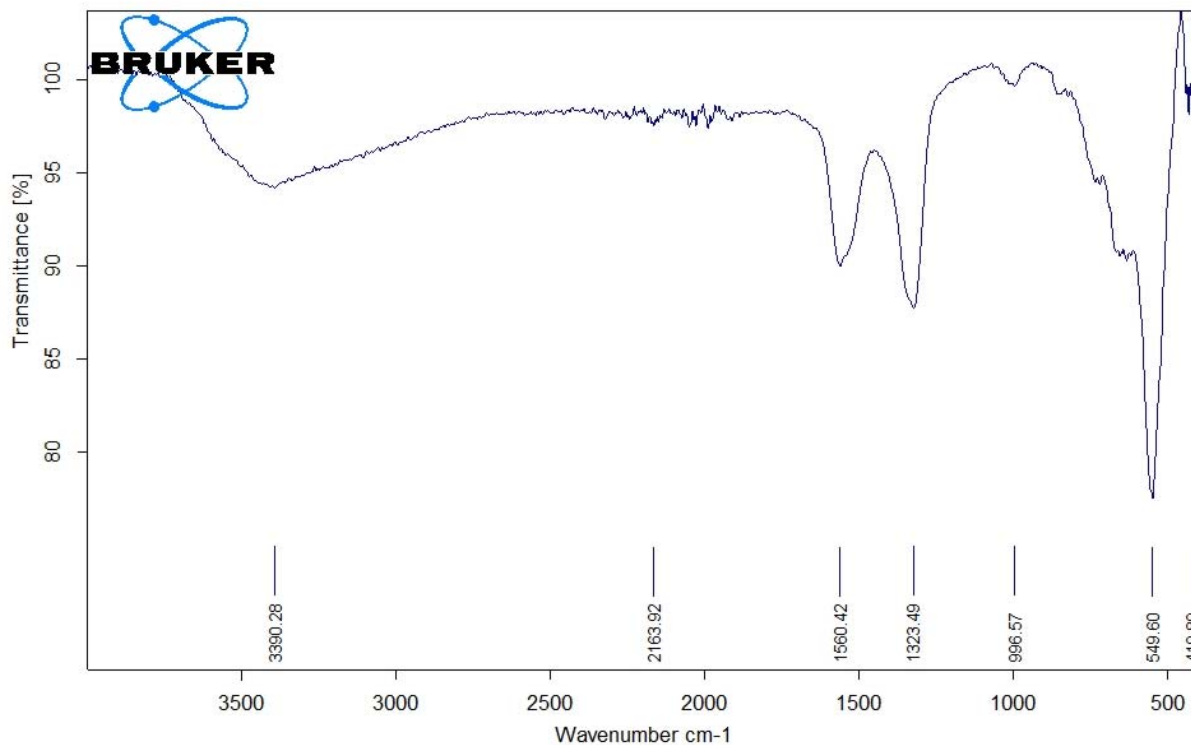
En la figura 9 se presenta el espectro infrarrojo de la muestra de HT-Mg/Al. Las bandas principales en la hidrotalcita Mg/Al se observan alrededor de 3400 cm⁻¹ representando el estiramiento de los grupos OH presentes en los hidróxidos doble laminares. Los aniones interlaminares CO₃²⁻ son reemplazados por aniones hidroxilo, observándose una banda cerca de 1360 cm⁻¹. Entre 800-400 cm⁻¹ se encuentran vibraciones de estiramiento y flexión de red tipo Mg-O-Al (Conterosito *et al.*, 2017).



Page 1/1

Figura 9. Espectro IR del material HT-Mg/Al.

Para el material de HT-Mg/Fe se presenta el espectro infrarrojo de la muestra en la figura 10. El espectro permite distinguir las bandas principales en la hidrotalcita Mg/Fe, alrededor del número de onda 3400 cm^{-1} representando el estiramiento de los grupos OH característicos de los hidróxidos doble laminares. Las bandas presentes cerca del número de onda 1365 indican los aniones interlaminares CO_3^{2-} que son reemplazados por aniones OH^- . En el intervalo de $800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran vibraciones de estiramiento y flexión de red tipo Mg-O-Fe.



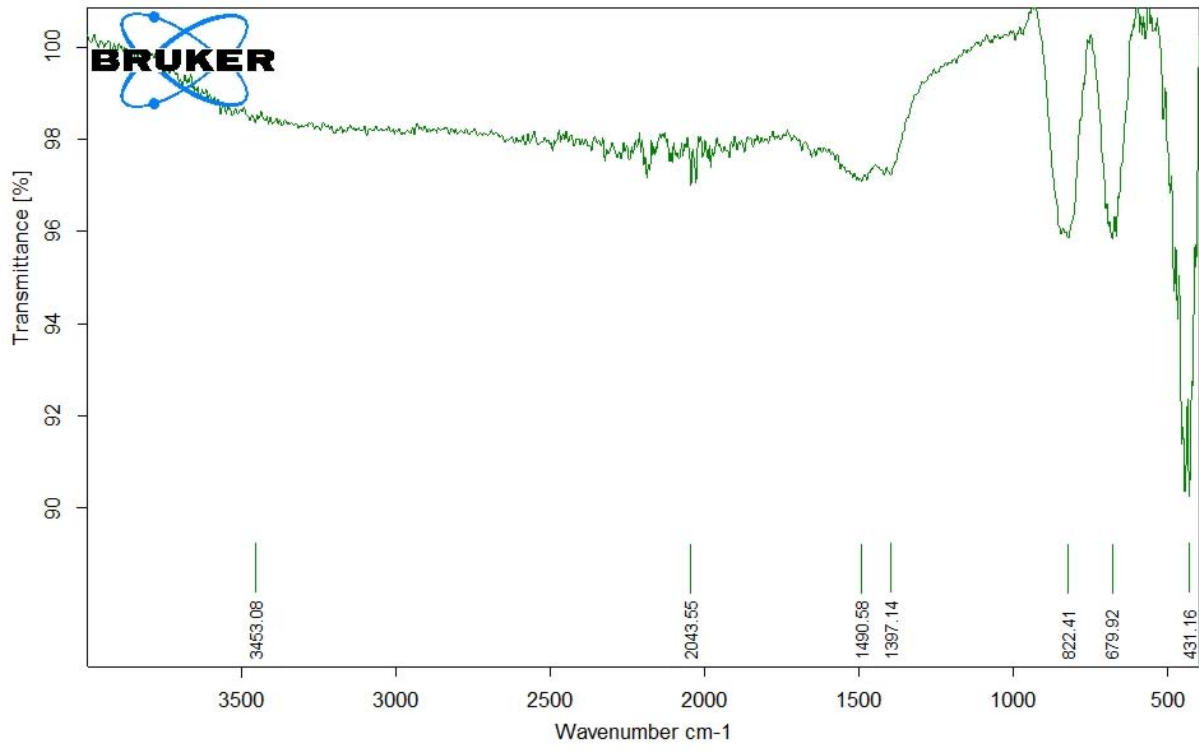
C:\Users\Usuario Opus\Documents\LQM\Edgar\HE31.0 HE31 Instrument type and / or accessory

20/04/17

Page 1/1

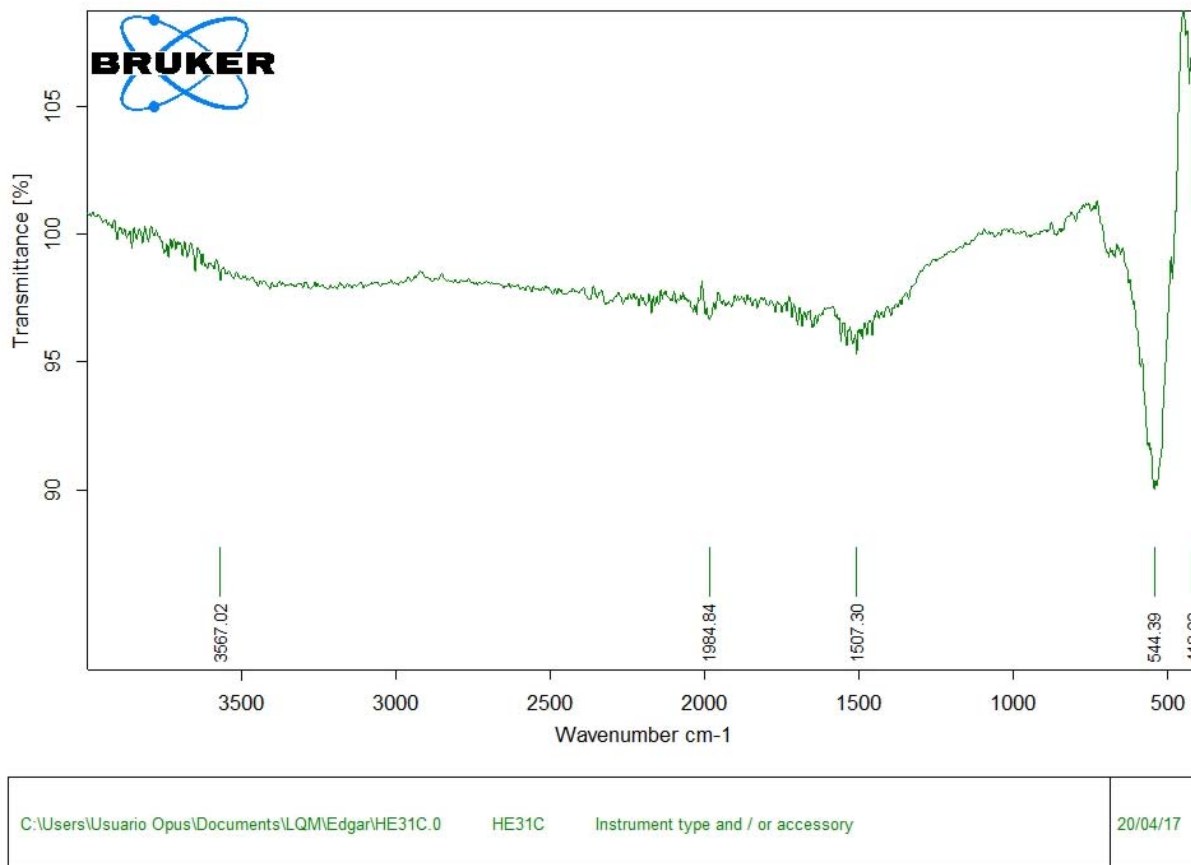
Figura 10. Espectro IR de HT-Mg/Fe.

En las figuras 11 y 12, correspondientes a las formas calcinadas de los materiales (HTC-Mg/Al y HTC-Mg/Fe, respectivamente), las únicas bandas representativas se observan en el intervalo de $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, que son vibraciones de estiramientos y flexiones pertenecientes a las redes tipo Mg-O-Al y Mg-O-Fe. Estas vibraciones son las únicas que presenta la forma calcinada, pues carece de grupos hidroxilo y carbonatos después del proceso de calcinación por encima de los 450°C .



C:\Users\Usuario Opus\Documents\LQM\Edgar\HE30C.1	HE30C	Instrument type and / or accessory	20/04/17
---	-------	------------------------------------	----------

Figura 11. Espectro IR del material HTC-Mg/Al.



Page 1/1

Figura 12. Espectro IR del material HTC-Mg/Fe.

Después de los experimentos de adsorción de arsénico, los materiales HT-Mg/Al (figura 13) y HT-Mg/Fe (figura 14) exhiben el mismo patrón de espectro IR que las especies recién sintetizadas, lo cual demuestra que los materiales permanecen inalterados después de su aplicación en el proceso de adsorción al que fueron sujetos.

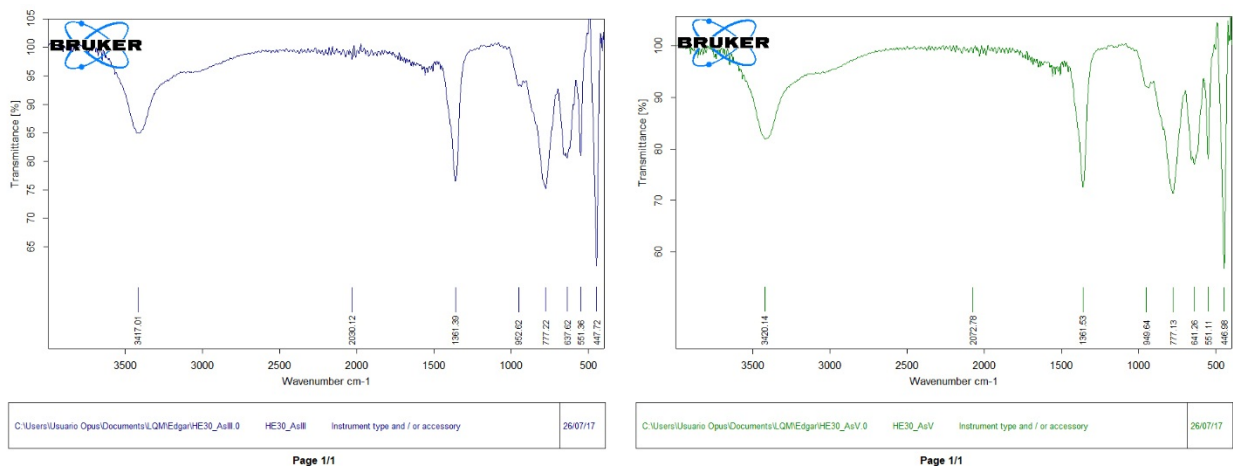


Figura 13. Espectro IR del material HT-Mg/Al, después del experimento de adsorción de As(III) (izquierda) y As(V) (derecha).

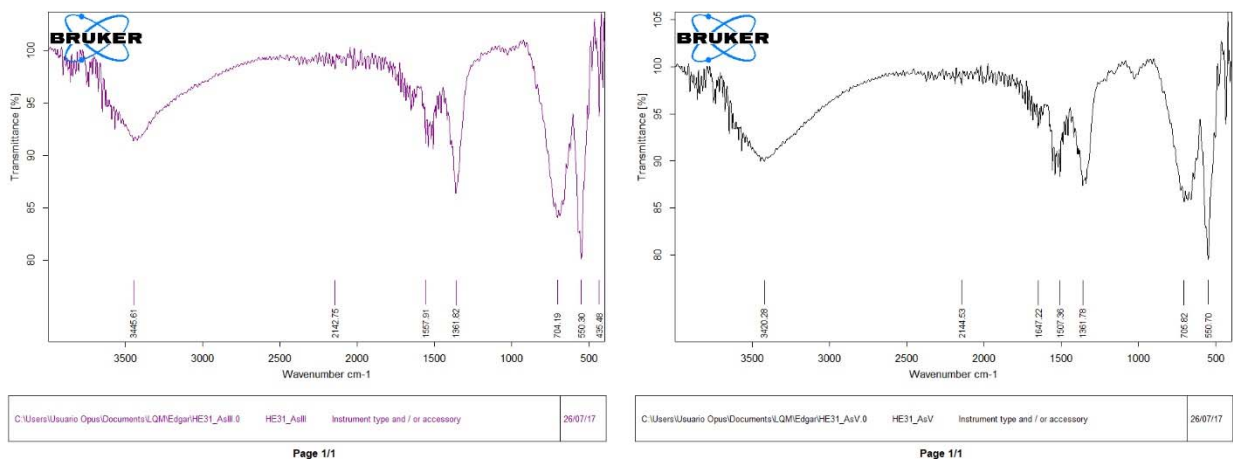


Figura 14. Espectro IR del material HT-Mg/Fe, después del experimento de adsorción de As(III) (izquierda) y As(V) (derecha).

Los materiales calcinados, después de ser sometidos a los experimentos de adsorción, presentan un espectro IR distinto al que se observa de ellos antes de los experimentos. En este caso se observa que los materiales han adquirido nuevamente la estructura de tipo HT y que pueden ser comparables a los espectros realizados a las especies no calcinadas, lo cual demuestra su capacidad de regeneración, que se denomina “efecto memoria” y que es una cualidad intrínseca de estos materiales. En la figura 15 se puede apreciar lo antes descrito, destacando que es el material de HTC-Mg/Al el que exhibe el patrón que más se asemeja a la forma original antes de ser calcinada.

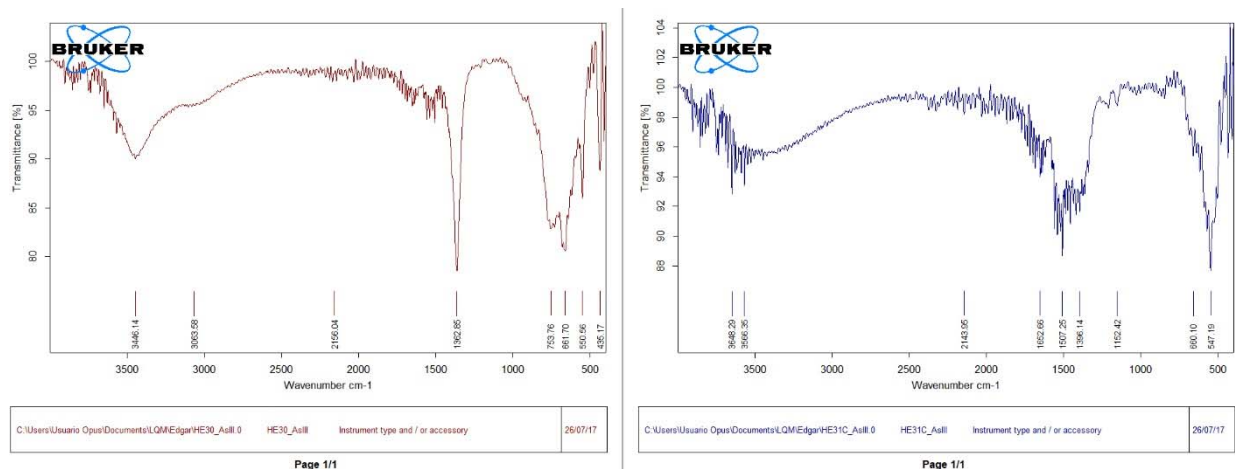


Figura 15. Espectros IR de los materiales HTC-Mg/Al (izquierda) y HTC-Mg/Fe(derecha), después de los experimentos de adsorción.

5.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano. Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados y señales de rayos X) que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados, una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X, espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra (Reed, 2005).

El detector de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), permite coleccionar rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en ella. Un EDS se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en kiloelectronvoltios (keV), y el eje vertical número de cuentas o intensidad, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto. Por último, una vez adquirido el espectro, mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos (Skoog *et al.*, 2008).

Para conocer la morfología de los compuestos de HT de las distintas composiciones, se observaron algunas muestras mediante MEB (figuras 16 y 17).

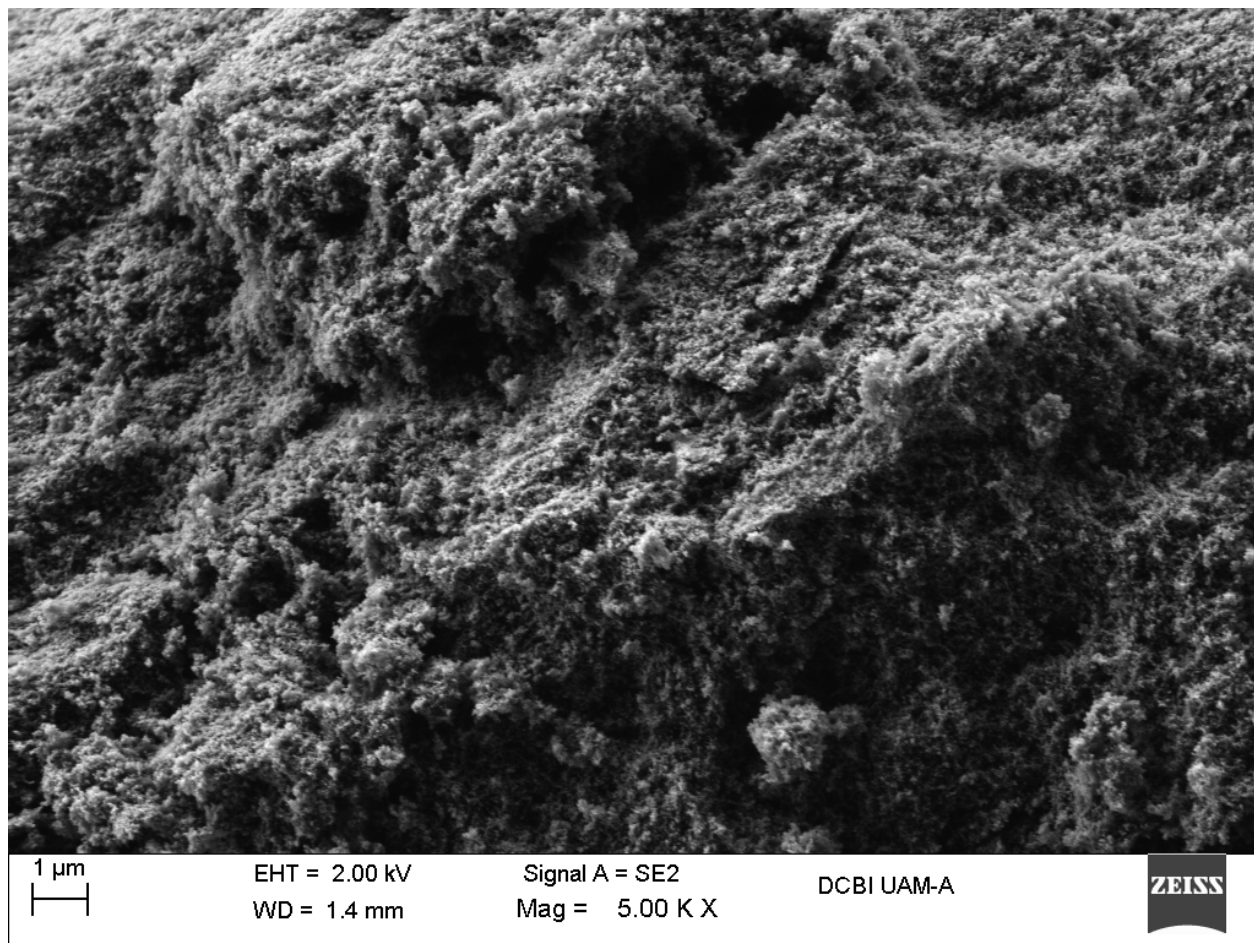


Figura 16. Micrografía a 5000 aumentos del material HT-Mg/Al.

En las micrografías correspondientes a los compuestos tipo hidrotalcita Mg/Al, se observan aglomerados de finas hojuelas. También logra apreciarse la porosidad que le confiere una alta área superficial que se cuantificará más adelante en la sección 5.1.4.

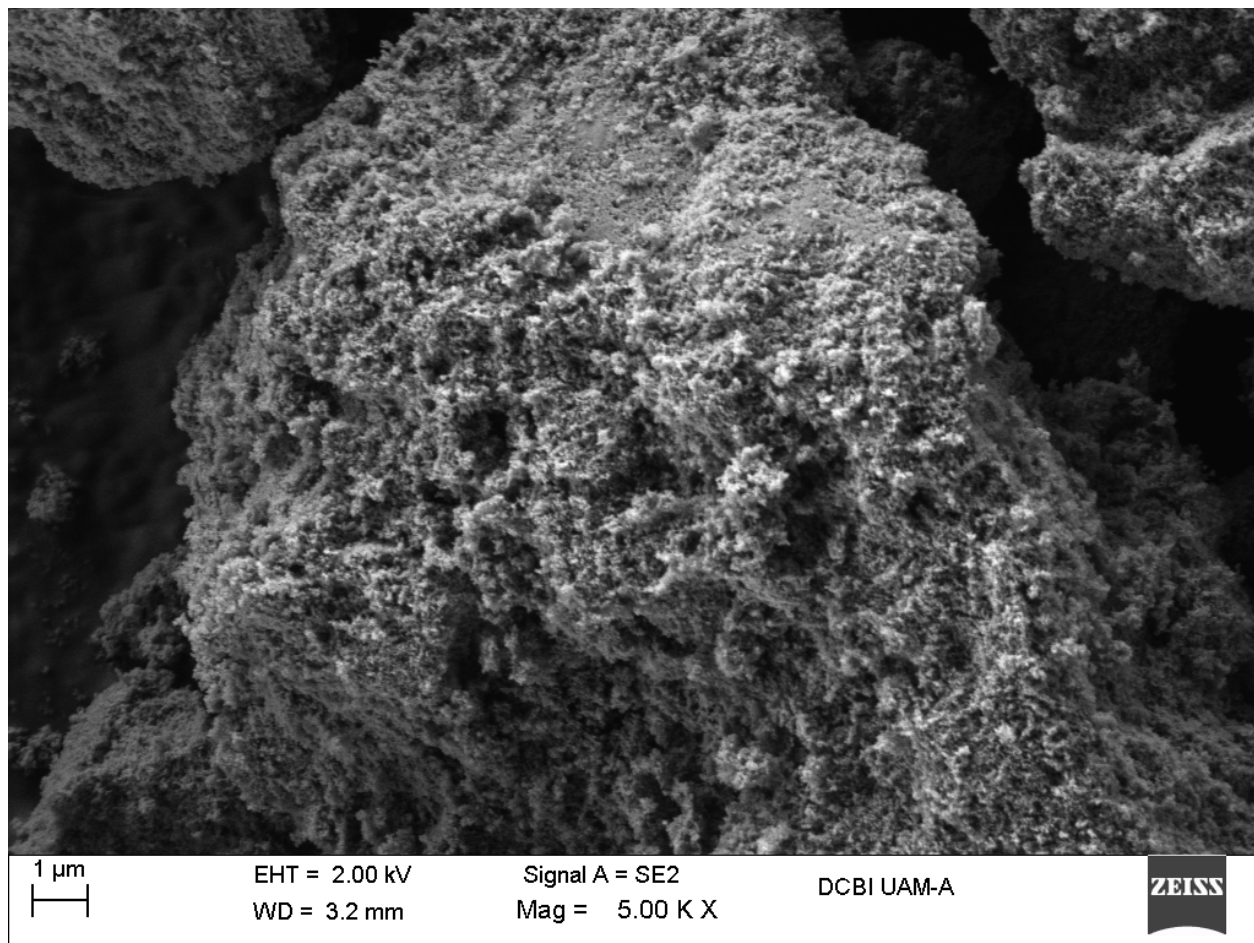


Figura 17. Micrografías a 5000 aumentos de materiales Mg/Fe sintetizados.

Cuando los compuestos de HT son calcinados a 540 °C, las láminas muestran estructuras menos ordenadas y formas menos regulares, pero siguen estando presentes. Cuando los compuestos son rehidratados vuelven a adquirir formas hexagonales simétricas bien definidas, aunque de menor tamaño, esto comprueba la propiedad de efecto memoria propia de las hidrotalcitas.

Mediante el análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido, se realizó un mapeo elemental de las partículas delgadas, mostrando la composición del material analizado. Las figuras corresponden a los espectros de emisión de los materiales tipo hidrotalcita Mg/Al, donde se puede observar la presencia de los metales estructurales Al, Mg y O, además de carbono presente en los carbonatos (figuras 18 y 19).

En los análisis EDS de los materiales Mg/Al puede observarse la presencia de los elementos esperados Mg y Al, además del carbono de la zona interlaminar.

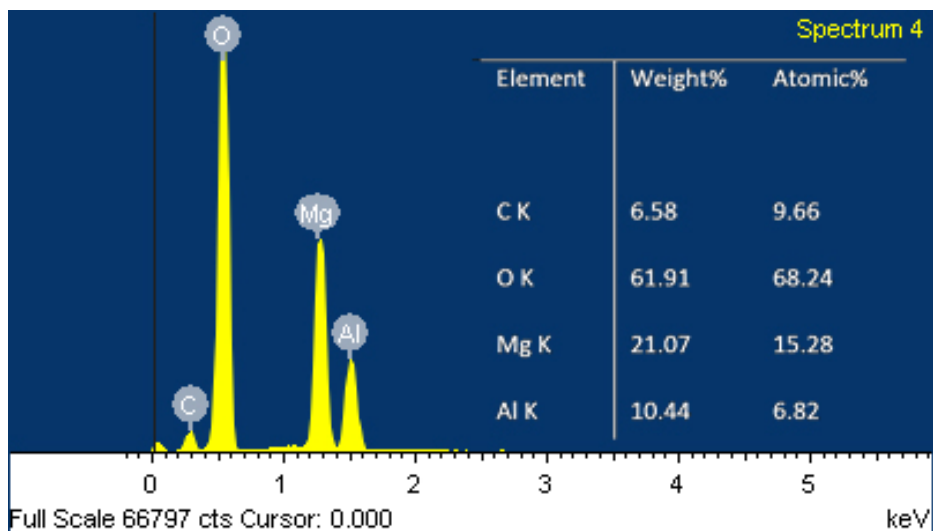


Figura 18. EDS del material HT-Mg/Al.

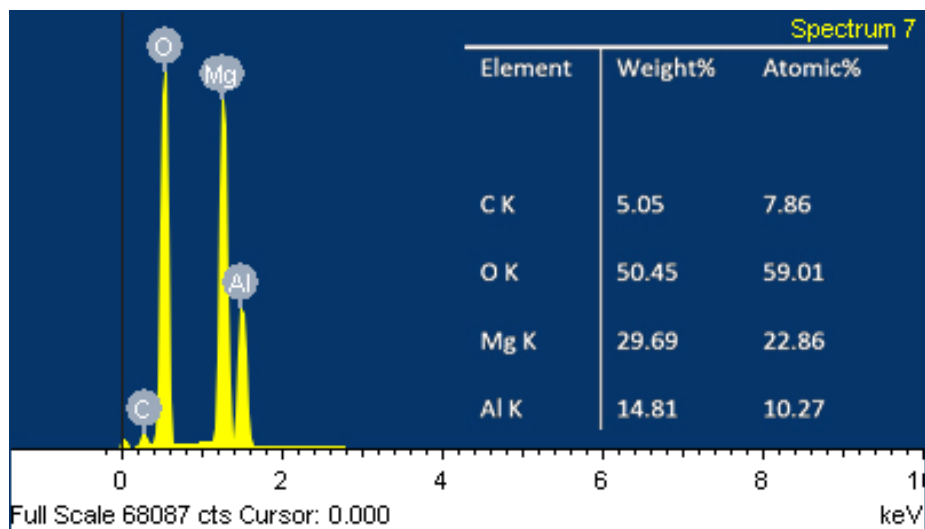


Figura 19. EDS del material HTC-Mg/Al.

En las figuras 20 y 21 se presentan análisis EDS correspondientes a las muestras de hidrotalcitas Mg/Fe, seca y calcinada, en donde, se observan los metales de la estructura y los carbonatos interlaminares, también se confirma la proporción molar que se esperaba tener al inicio de la síntesis.

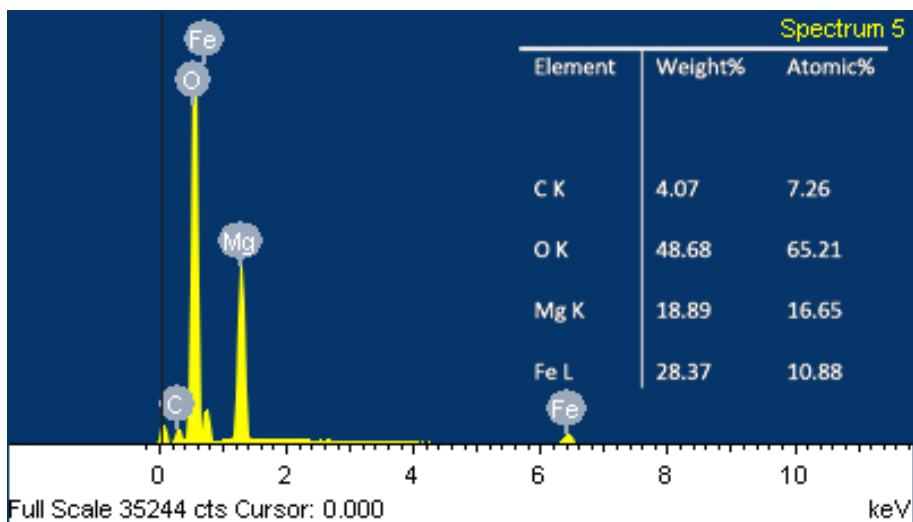


Figura 20. EDS del material HT-Mg/Fe.

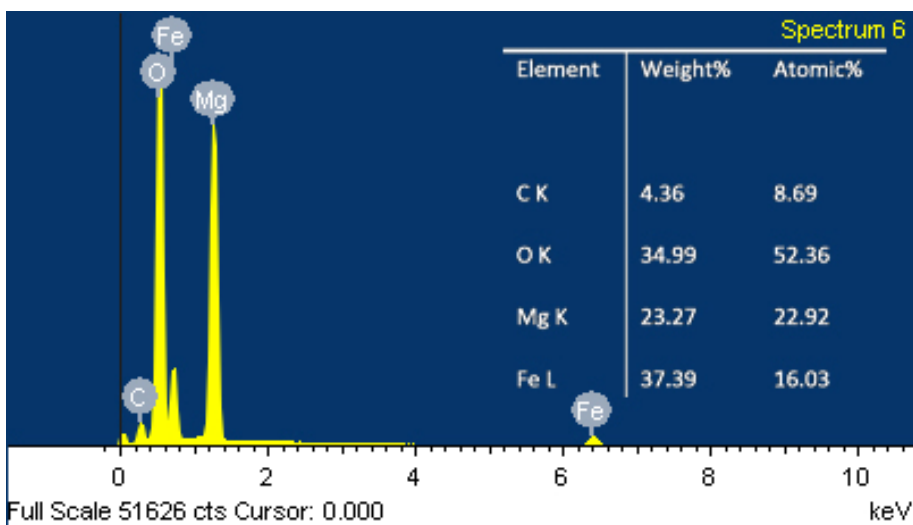


Figura 21. EDS del material HTC-Mg/Fe.

Con las pruebas realizadas a los materiales sintetizados, se comprueba que pertenecen a estructuras tipo HT, con lo cual se procedió a emplearlas en los experimentos de adsorción para probar su efectividad en la remoción de arsénico.

Después de los experimentos de adsorción de As se realizaron análisis EDS a los materiales de HT utilizados (figuras 22 y 23). Se lograron observar señales pertenecientes al As en las muestras analizadas, aunque no fue posible su cuantificación, debido a que la concentración de este elemento es muy baja con respecto al resto de los elementos estructurales del material y a la coincidencia en la zona keV con la señal de Mg. Sin embargo, esto sirvió para comprobar la existencia de As en el material de HT después de los experimentos de adsorción.

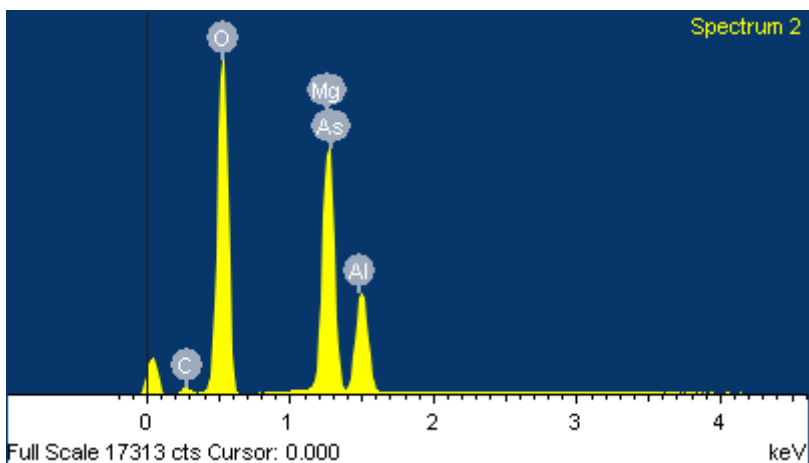


Figura 22. EDS del material HTC-Mg/Al después del experimento de adsorción.

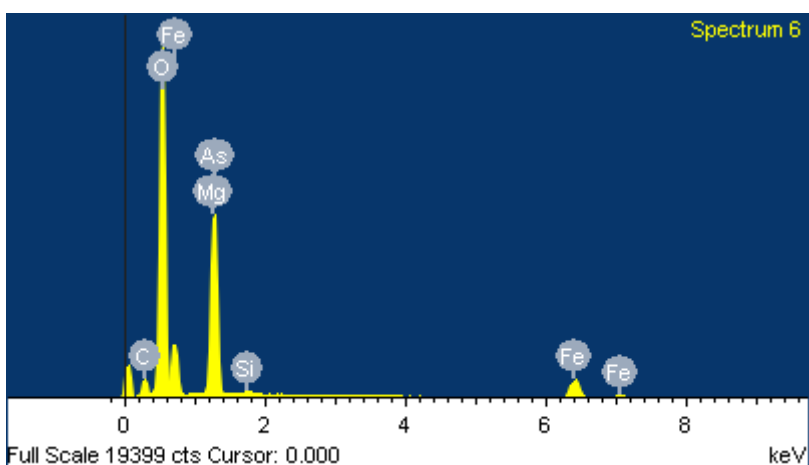


Figura 23. EDS del material HTC-Mg/Fe después del experimento de adsorción.

5.1.4 Fisorción de nitrógeno

Un análisis de fisorción consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e incrementar paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las cubre por completo (J. Rouquerol *et al.*, 1994).

Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido (Webb y Orr, 1997). El estudio de todos estos fenómenos permite determinar la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra, además de la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro.

Por lo general, el nitrógeno en su punto de ebullición (en torno a 77K) es el adsorativo más adecuado en el estudio de arcillas y minerales (Rouquerol *et al.*, 1994). Si la sensibilidad del instrumento es insuficiente para áreas superficiales pequeñas, pueden utilizarse adsorativos de moléculas más pesadas o depresión de vapor inferior a la del nitrógeno, como el kriptón. Los resultados de las mediciones con distintos adsorativos pueden ser distintos entre si debido a las distintas áreas moleculares, las distintas accesibilidades a los poros o a las distintas temperaturas de medición (UNE-ISO 9277:2009).

La cantidad de gas adsorbido (n_a), por unidad de masa (m_s) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio (P), de la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas (P/P_0), se obtiene la expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante (T) (ecuación 2) (McClellan y Harnsberg, 1967).

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad [2]$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de las abscisas la presión relativa de equilibrio (P/P_0), que varía entre 0 y 1, donde P_0 es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma (F. Rouquerol *et al.*, 1999).

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la figura 24 según la clasificación de la IUPAC (J. Rouquerol *et al.*, 1994).

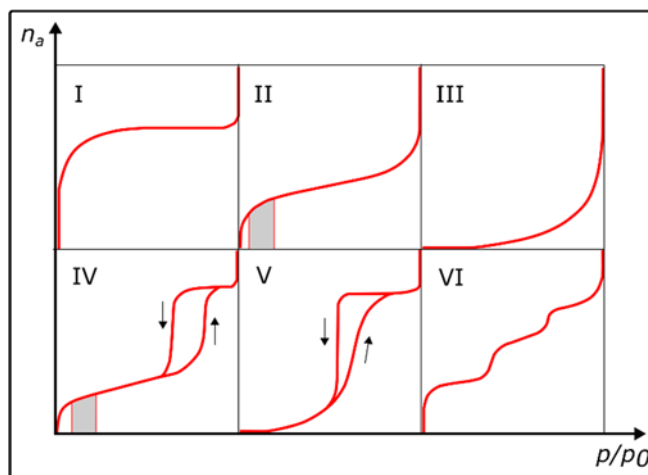


Figura 24. Tipos de isotermas de adsorción (ISO 15901-2:2006)

La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido (J. Rouquerol *et al.*, 1994).

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica (Webb y Orr, 1997).

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente (J. Rouquerol *et al.*, 1994).

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa (J. Rouquerol *et al.*, 1994).

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido, en este caso, es mesoporoso (Webb y Orr, 1997).

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme (Webb y Orr, 1997).

Se realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al, así como de HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe los resultados se muestran en la tabla 9.

Se notó un aumento considerable de la superficie de la hidrotalcita HT-Mg/Al calcinada con respecto a la seca, así como una notable disminución en el tamaño de los poros. Esto concuerda con el hecho de que la hidrotalcita seca tiene una estructura laminar con cavidades en forma de rendija y cuando se calcina, se obtiene el óxido misto con tamaño de cristal más pequeño y cavidades entre granos del material. En la figura 25 se puede observar que tanto la hidrotalcita HT-Mg/Al como la HTC-Mg/Al presentan isotermas del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con ciclos de histéresis tipo H₂, asociados a condensación capilar producida en los mesoporos de materiales en forma de láminas o placas, en donde los poros se caracterizan por tener un poro grande, pero con una pequeña apertura. Cuando se calcinan, la forma de las isotermas se modifica ligeramente haciéndose un poco más alargadas, lo cual está asociado con la transformación estructural del material al ser calcinado. El lazo de histéresis de la hidrotalcita seca es más ancho debido a una distribución de tamaño de poros menos homogénea que los de la calcinada (Webb y Orr, 1997).

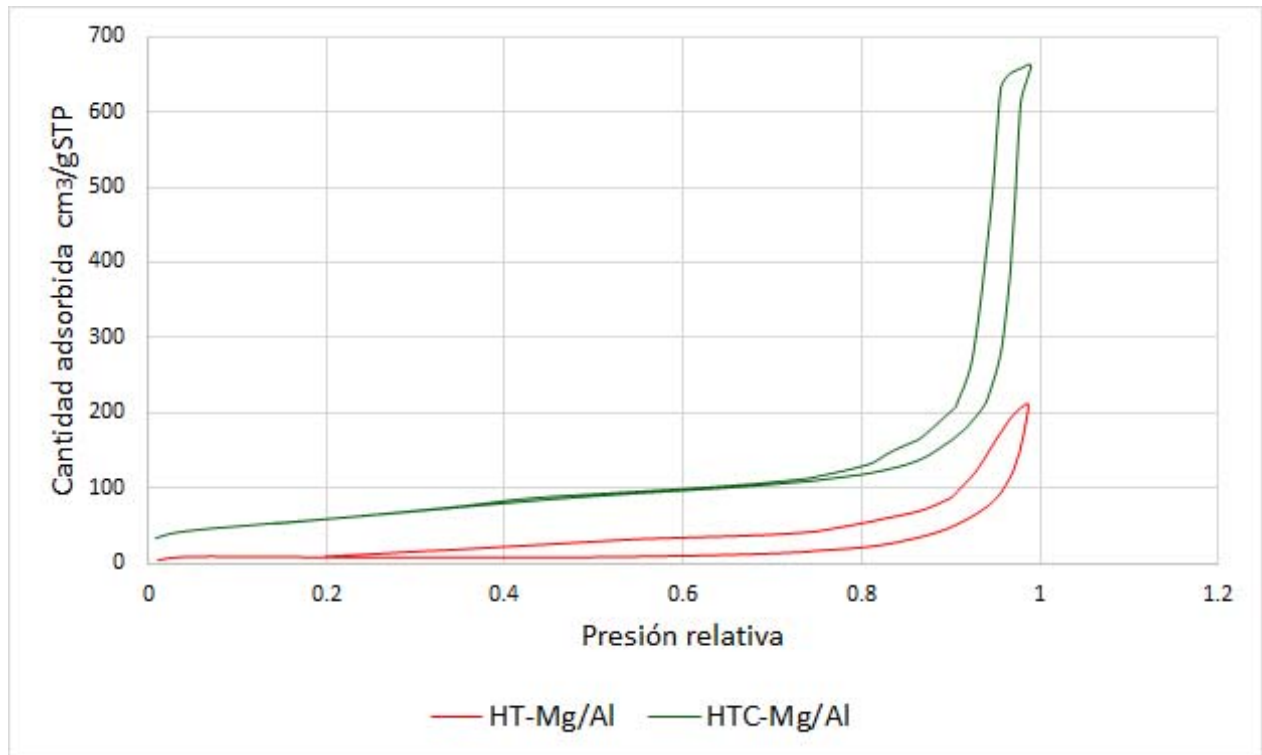


Figura 25. Isothermas de adsorción de las hidrotalcitas Mg/Al.

Con respecto a las hidrotalcitas HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe, no se observó un cambio significativo en las propiedades texturales entre el material laminar y el óxido mixto, se conservó el área y el tamaño de poro, lo anterior es producto del reacomodo estructural del material (figura 26).

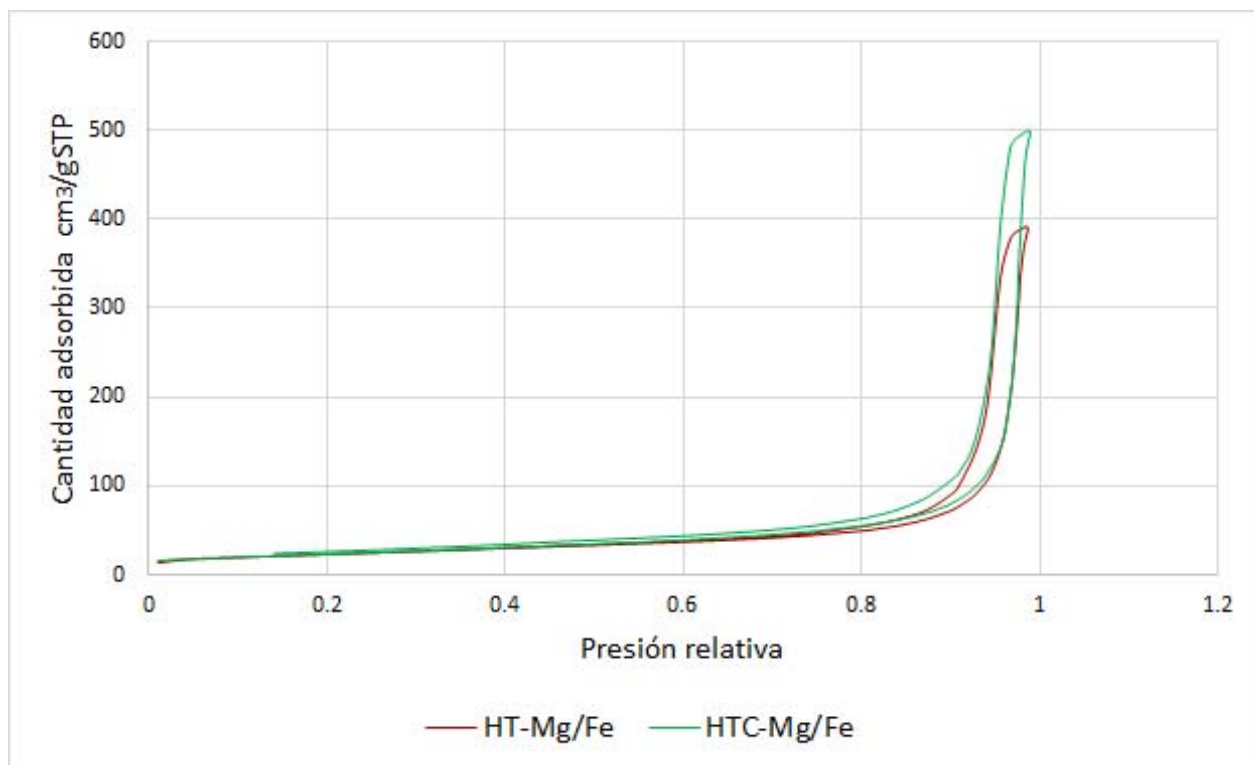


Figura 26. Isotermas de adsorción de las hidrotalcitas Mg/Fe.

Tabla 9 Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	Área BET [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [Å]
HT-Mg/Al	25.59	0.226	353.41
HTC-Mg/Al	211.09	0.862	163.43
HT-Mg/Fe	82.60	0.479	231.99
HTC-Mg/Fe	79.37	0.484	243.97

5.1.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se

realiza directamente sobre el analito sin necesidad de ningún tipo de preparación especial, por lo que no sufre ninguna alteración de la superficie en la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva (Lewis y Edwards, 2001).

Por la técnica de Raman se ha estudiado el efecto del pH en absorción de arseniatos y vanadatos en soluciones alcalinas (Palmer y Frost, 2011), también se usó dicha técnica en la absorción de arseniatos en hidrotalcitas e hidrocaluminas (Grover *et al.*, 2010).

Por espectroscopia Raman, no se observaron las vibraciones de estiramiento asimétrico de las especies As-OH que aparecen alrededor de 810 cm^{-1} de acuerdo con la bibliografía (Abraham *et al.*, 2017). Lo cual indicaría el intercambio de iones de As por cationes trivalentes como el Aluminio del material tipo hidrotalcita, esto nos da idea de que el fenómeno que ocurre con la especie As (V), es el de adsorción y no el de intercambio iónico. El fenómeno descrito anteriormente, es observable tanto en la hidrotalcita seca como calcinada (figura 27).

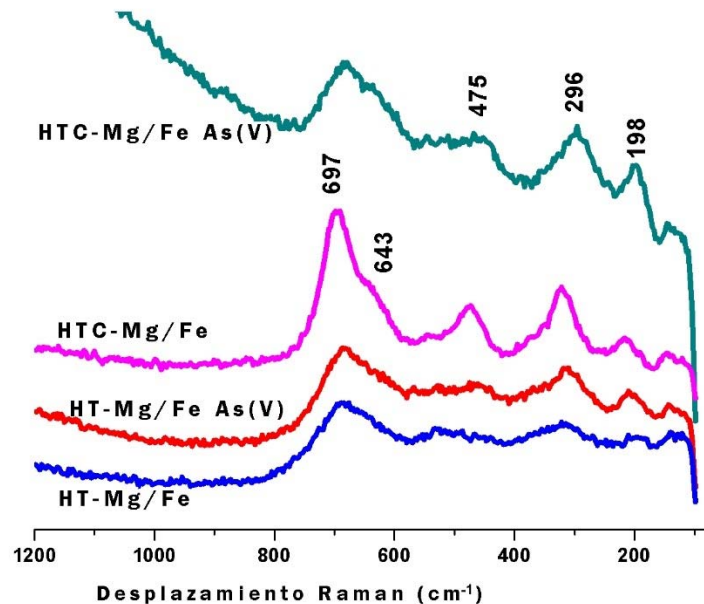


Figura 27. Espectros Raman de los materiales de HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V).

En las figuras 28 y 29 se muestran los espectros Raman deconvolucionados de las muestras HT-Mg/Fe, HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V). La deconvolución se realizó utilizando el programa GRAMS/AI con la herramienta Peak fitting, utilizando la función Gaussian-Lorentzian. En la tabla 10 se muestran las posiciones de las bandas Raman.

En la muestra calcinada se observan bandas características del óxido mixto MgFe_2O_4 , posiblemente con estructura ferrita tipo espinela y simetría cristalina $Fd3m$, donde algunos de los iones Mg^{2+} están posicionados en sitios octaédricos (figura 29 y tabla 10) (S. Paikaray y Hendry,

2013). La estructura cristalina $Fd3m$ presenta cinco modos activos en el centro de la zona Brillouine: $\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$. En la muestra HTC-Mg/Fe, los tres modos F_{2g} están presentes en 213, 472 y 536 cm^{-1} , mientras las bandas observadas en 695 con un hombro en 635 cm^{-1} son asignadas al modo de vibración A_{1g} . La banda en 318 cm^{-1} es asignada a la vibración E_g . En la muestra HTC-Mg/Fe con As adsorbido se observan estas mismas bandas pero en menor intensidad y desplazadas a menor número de onda. El desplazamiento Raman está relacionado con cambios en la longitud de enlace debido a efectos internos o externos y a la simetría de las moléculas, en este caso por la presencia del As. Además, se puede observar que el espectro de la muestra HTC-Mg/Fe con As adsorbido es muy similar al de la muestra sin calcinar y esto podría ser debido a que la muestra HTC-Mg/Fe después de estar en contacto con la solución acuosa de As reconstruye parcialmente su estructura a una hidrotalcita por el efecto memoria.

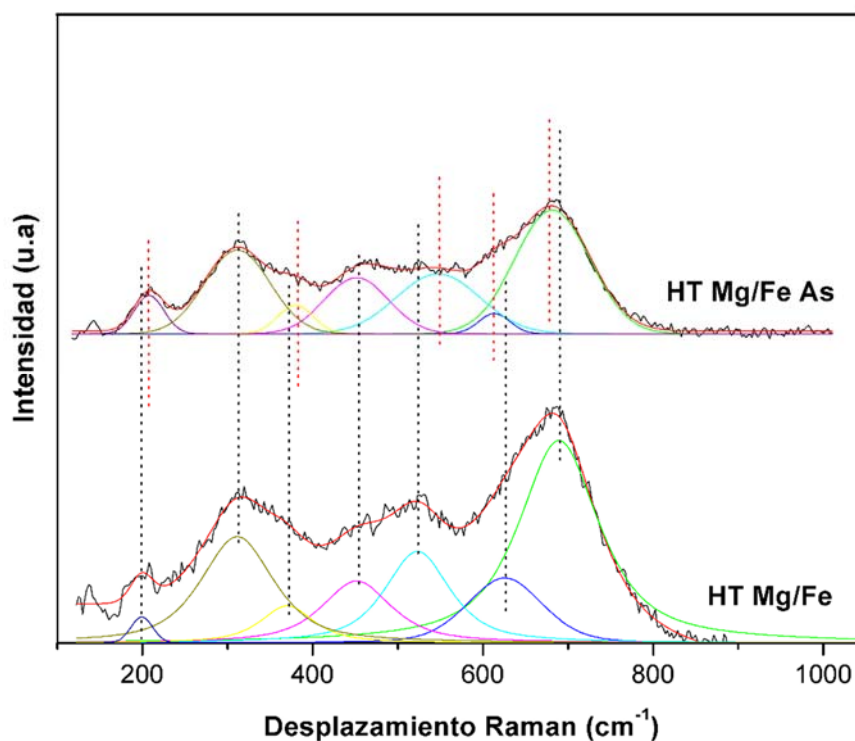


Figura 28. Espectros Raman deconvolucionados de la muestra HT-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V).

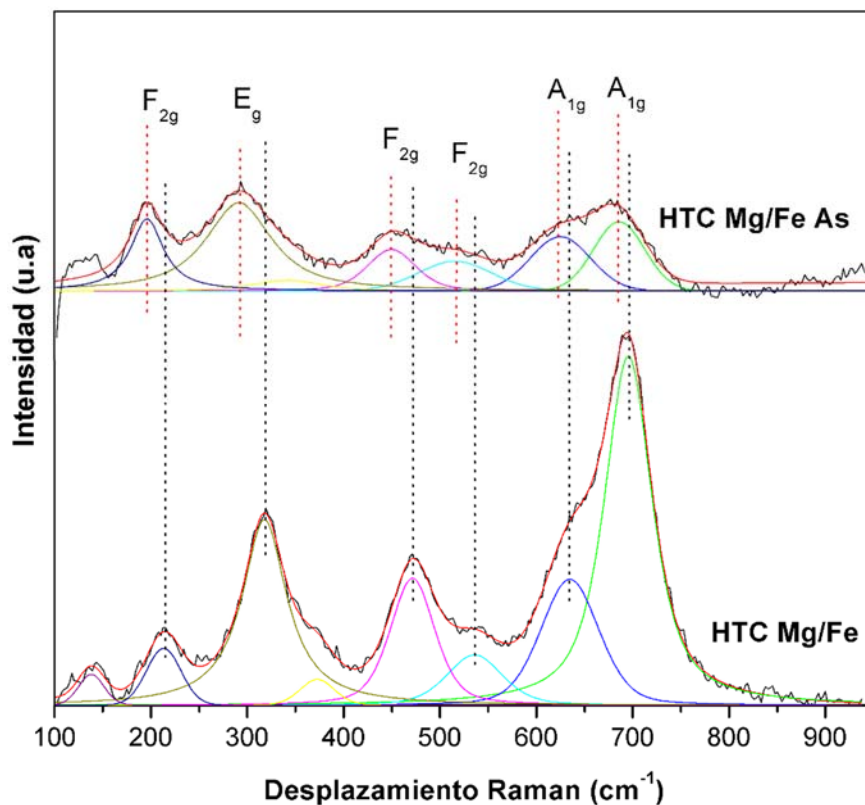


Figura 29. Espectros Raman deconvolucionados de la muestra HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As(V).

Tabla 10. Posición de las bandas de la muestra HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe antes y después de la adsorción de As.

Muestra	Posición de las bandas Raman (cm ⁻¹)						
HT-Mg/Fe	689 (A _{1g})	625 (A _{1g})	523 (F _{2g})	452 (F _{2g})	370	311 (E _g)	199 (F _{2g})
HT-Mg/Fe + As	680 (A _{1g})	612 (A _{1g})	545 (F _{2g})	450 (F _{2g})	378	310 (E _g)	217 (F _{2g})
HTC-Mg/Fe	695 (A _{1g})	635 (A _{1g})	536 (F _{2g})	472 (F _{2g})	373	318 (E _g)	213 (F _{2g})
HTC-Mg/Fe + As	686 (A _{1g})	625 (A _{1g})	515 (F _{2g})	450 (F _{2g})	342	291 (E _g)	196 (F _{2g})

En los espectros Raman se observan las bandas típicas en 198, 296 y 475 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones M-O en las hidrotalcitas seca y calcinada y se mantienen después de la adsorción de As (S. Paikaray y Hendry, 2013).

5.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales tipo HT

La espectrometría de absorción atómica es un método efectivo y confiable para determinar la concentración de arsénico en solución. La técnica hace uso de la espectrometría de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert. En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento (Skoog *et al.*, 2008).

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide (Sneddon, 1990).

La Espectrometría de Absorción Atómica de Llama (FAAS, por sus siglas en inglés) es una técnica sencilla, conocida desde hace mucho tiempo y claramente arsenoselectiva, sin embargo, los límites de detección con esta técnica no son lo suficientemente bajos como para llevar a cabo la determinación de arsénico en la mayoría de las muestras reales. El acoplamiento de un generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica aporta la sensibilidad requerida (Tyson *et al.*, 1992). Las técnicas de generación de hidruros representan un método para introducir como un gas muestras que contienen arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto y plomo en un atomizador. Tal procedimiento incrementa los límites de detección para estos elementos por un factor de 10 a 100 (Welz, 1999).

Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa al 1% de borohidruro de sodio contenida en un recipiente de vidrio. El hidruro volátil se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo regular un tubo de sílice calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o en una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación de átomos del analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción o emisión (Skoog *et al.*, 2008).

La capacidad de los materiales de HT sintetizados, para remover el arsénico disuelto en agua fue evaluada mediante la técnica de absorción atómica por generación de hidruros.

Con la serie de resultados obtenidos, fue posible determinar el tipo de material que mejor desempeño tiene como adsorbente de As, así como el tiempo que demora en ello y las cantidades que puede retener cada tipo de material aplicado.

5.2.1 Comportamiento de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al

Mediante espectrometría de absorción atómica se cuantificaron las concentraciones de As(III) y As(V) en solución a diferentes tiempos de contacto con los materiales.

En la figura 30 se muestra un comparativo de los datos obtenidos en la remoción de As(III), de soluciones con concentración inicial de 1 mg/l por los materiales de hidrotalcita Mg/Al en su forma seca y calcinada en dosis de 0.07 mg, utilizando 50 ml de solución. Se observa la diferencia en la velocidad de adsorción, el material más efectivo fue el calcinado, ya que adsorbió la mayor parte del arsénico dentro de los primeros 45 min de contacto. El material no calcinado adsorbe más lentamente, sin embargo, con el tiempo llega a tener muy buena eficiencia.

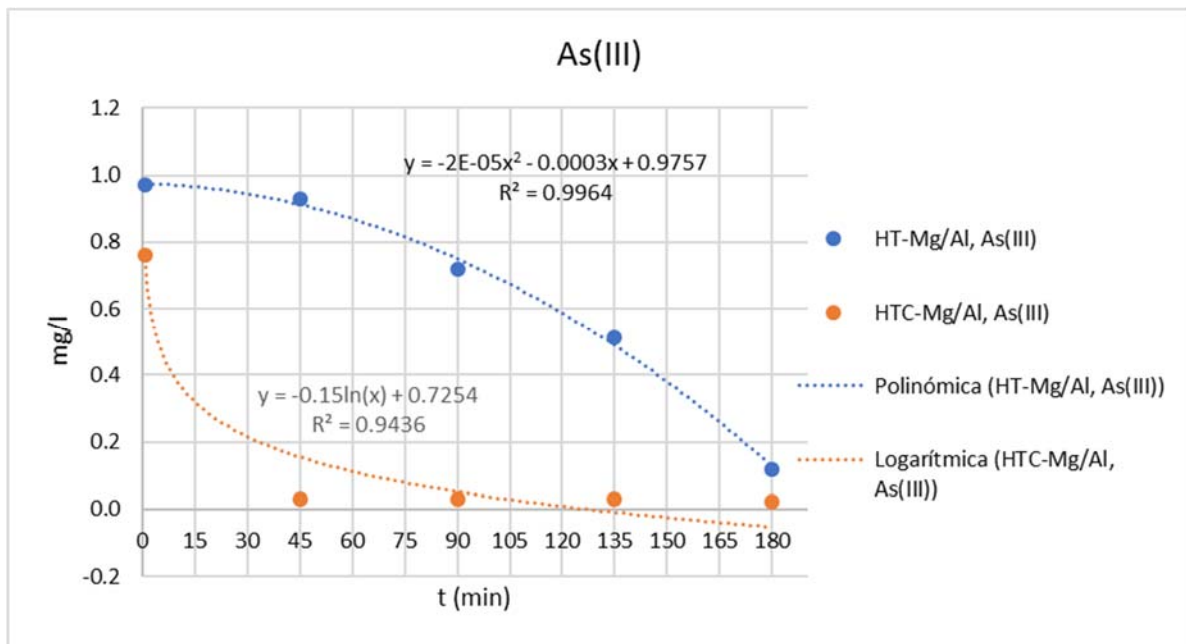


Figura 30. Gráfica comparativa de las muestras de As(III) adsorbidas por HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

En la figura 31 se muestra el comparativo entre el material Mg/Al seco y calcinado adsorbiendo As(V) en solución de 1 mg/l. De igual manera se puede apreciar que el material calcinado adsorbe la mayor parte del arsénico en los primeros 45 min de contacto. El material calcinado logra remover sustancialmente la concentración de arsénico por debajo de los límites permisibles por la NOM-127-SSA1-1994 al final del experimento, mientras que la forma seca alcanza a remover hasta el 90% de arsénico presente sin alcanzar los límites permisibles al final del experimento.

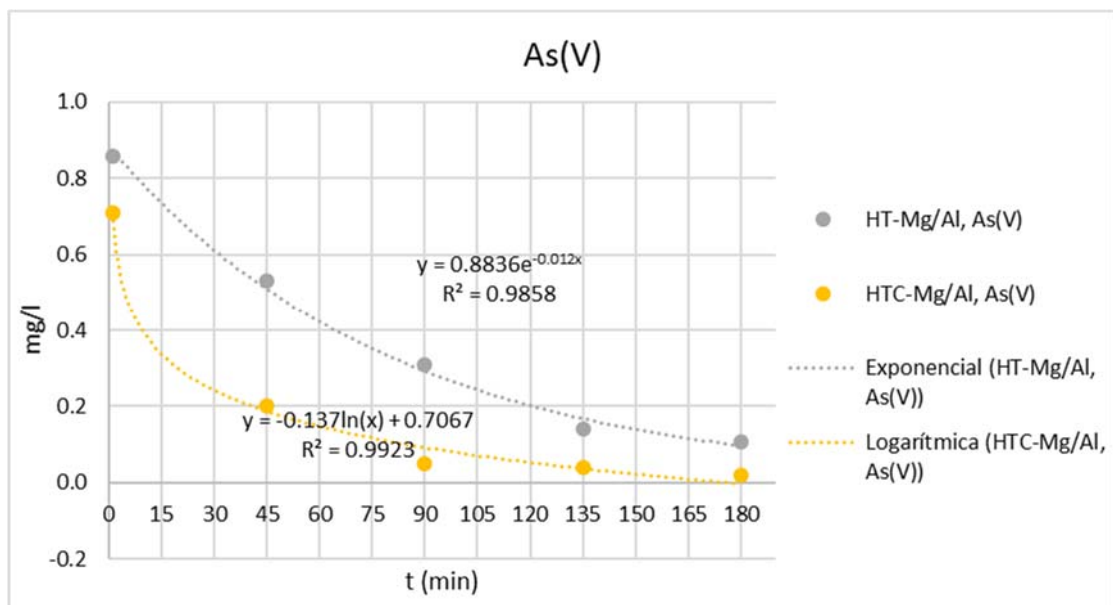


Figura 31. Gráfica comparativa de las muestras de As(V) adsorbidas por HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

El comparativo entre el material HT-Mg/Fe seco y calcinado se muestra en la figura 32. En esta gráfica resulta evidente que la forma calcinada de la hidrotalcita basada en hierro tiene una mayor efectividad en la remoción de la especie química de As(III), reduciendo la concentración hasta niveles aceptables dentro de los primeros 150 min de contacto, logrando remover el arsénico casi en su totalidad al final del experimento, mientras que la forma seca del material muestra una adsorción más lenta y menos efectiva, logrando remover ~72% del contaminante al final del experimento.

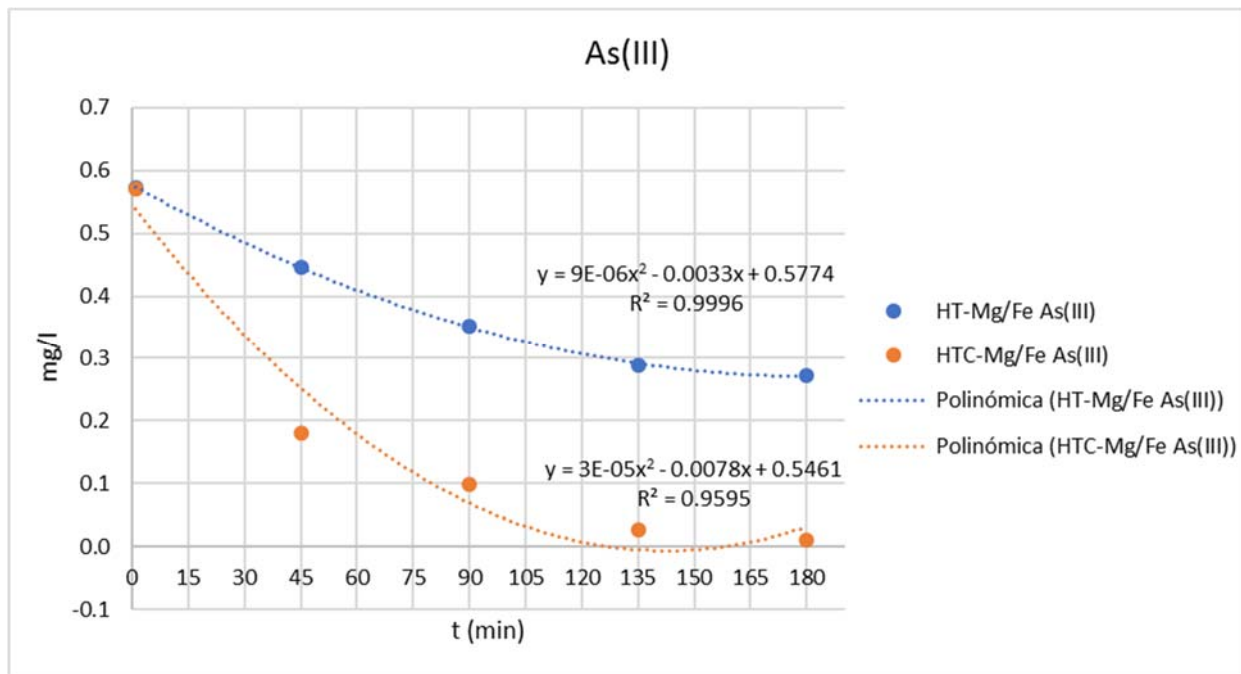


Figura 32. Gráfica comparativa de las muestras de As(III) adsorbidas por HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Al.

En la figura 33 se presenta la gráfica comparativa de la acción del material HT-Mg/Fe vs calcinado. En esta ocasión, el material seco resulta ser un mejor adsorbente de la especie química de As(V), pues logró remover hasta ~90%, mientras que el material calcinado no logró remover más del 47% hacia el final del experimento. Ninguno de los materiales fue capaz de reducir la concentración hasta el LMP.

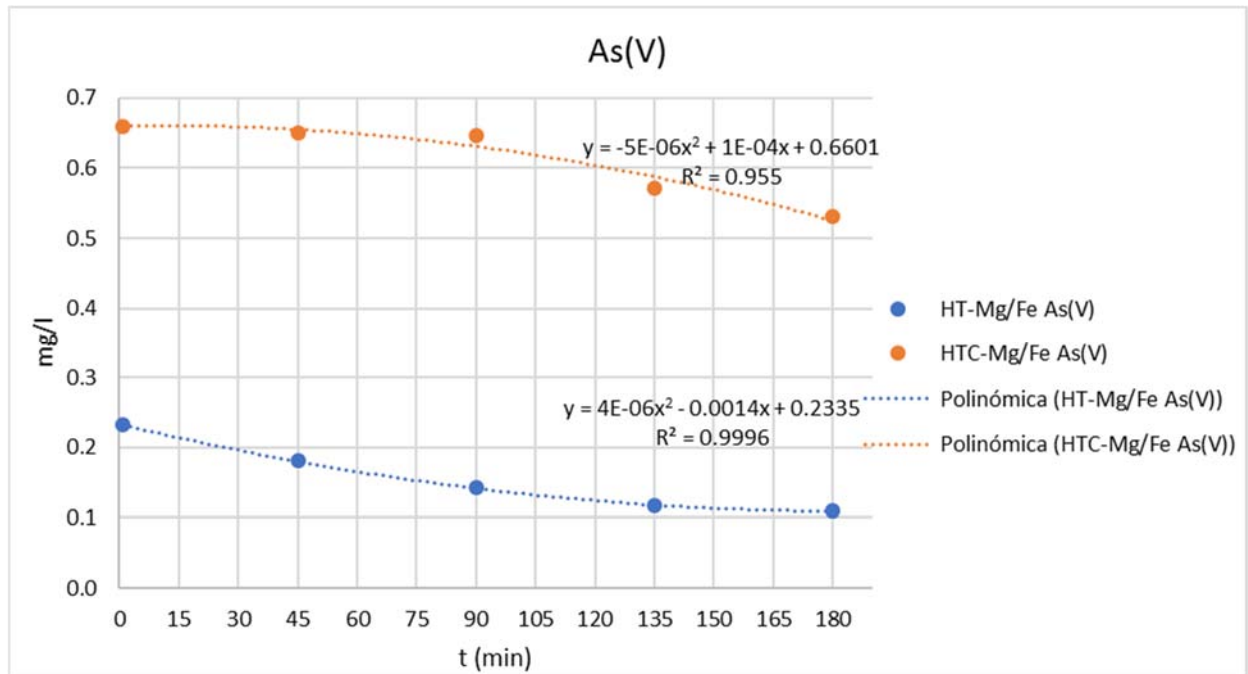


Figura 33. Gráfica comparativa de las muestras de As(V) adsorbidas por HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Al.

Con los datos mostrados, es posible observar gráficamente (figura 34) una comparación entre las remociones máximas de As(III) alcanzadas por cada material aplicado. El LMP se alcanza al 97.5% de remoción. Los materiales calcinados logran reducir la concentración de As hasta esos límites, destacando el material basado en hierro, que logra remover hasta 98.9% el arsénico presente en la solución, mientras que los materiales no calcinados, aunque realizan un buen desempeño, no lograron reducir la cantidad de arsénico presente hasta el LMP.

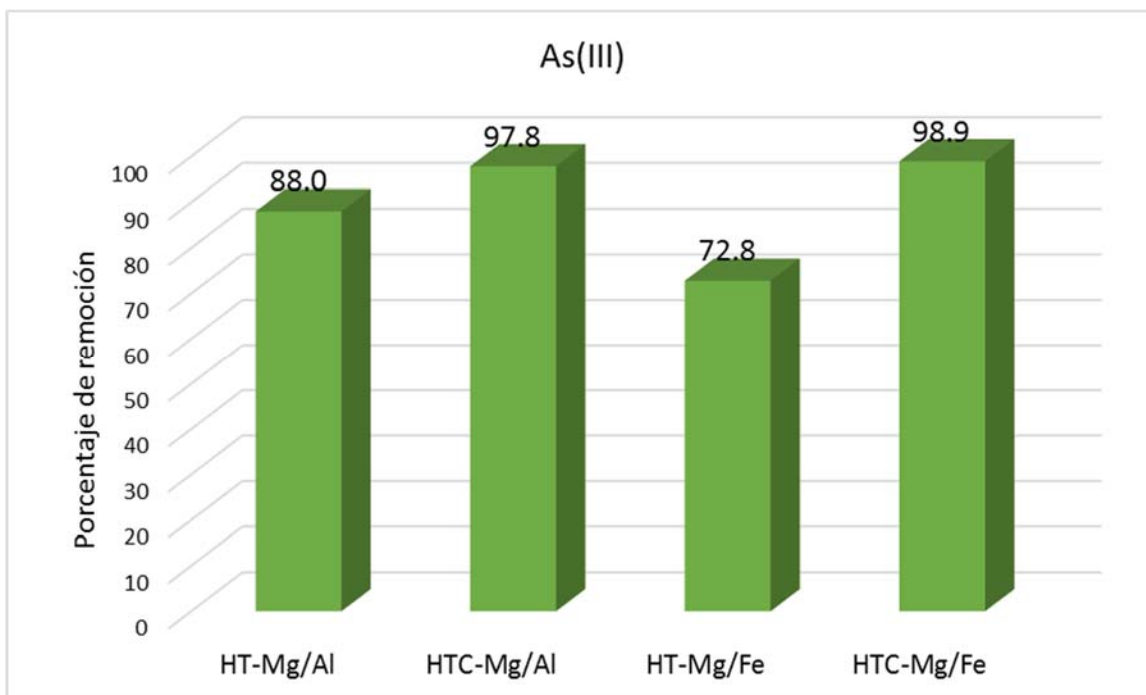


Figura 34. Porcentajes de remoción de As(III) por los distintos materiales aplicados.

El gráfico de la figura 35 muestra un comparativo entre los porcentajes de remoción de As(V), muestran que el material calcinado con base en aluminio realiza un mejor desempeño al reducir la concentración de As(V) hasta en un 97.9%, lo cual es suficiente para alcanzar el LMP, mientras que los otros materiales aplicados no tuvieron tal efectividad dentro del tiempo de contacto de los experimentos.

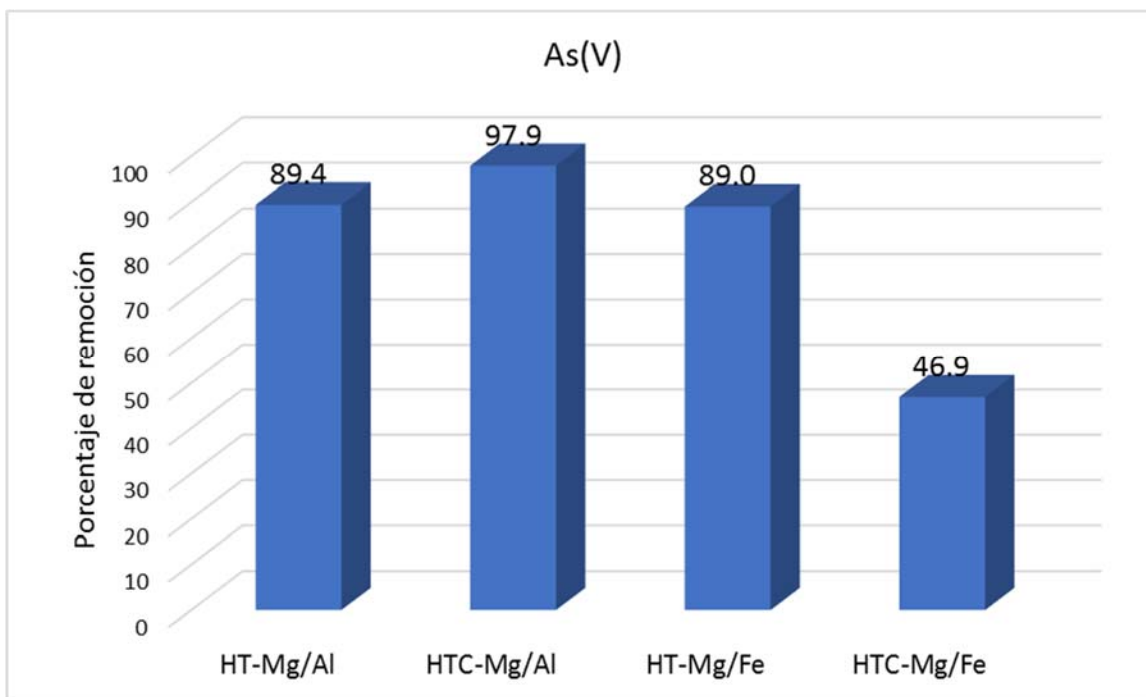


Figura 35. Porcentajes de remoción de As(V) por los distintos materiales aplicados.

5.2.2 Capacidad de adsorción de los materiales de síntesis

La capacidad de adsorción de los materiales aplicados involucra una relación másica entre la cantidad de arsénico removida y la cantidad de adsorbente utilizado en cada experimento. Esto resulta de gran importancia, ya que arroja resultados útiles en el diseño a gran escala de un método efectivo aplicable al problema que aborda este trabajo de investigación. Para tener consistencia entre los resultados aquí reportados, se compararon las capacidades de adsorción de los mismos experimentos reportados en el inciso anterior, aunque en otras series de experimentos se observaron resultados que mejoran a los reportados en trabajos previos mencionados en la sección de referencias.

La figura 36 muestra un comparativo entre la capacidad de adsorción del material basado en aluminio en su forma seca y en su forma calcinada, aplicados en la remoción de la especie química de As(III). Destaca que el material calcinado muestra ser un buen adsorbente incluso desde el primer minuto de contacto. Al término del experimento, este material logra adsorber 0.70 mg de As(III) por gramo de adsorbente. El material seco logró captar 0.63 mg de As(III) por gramo de adsorbente al término del experimento.

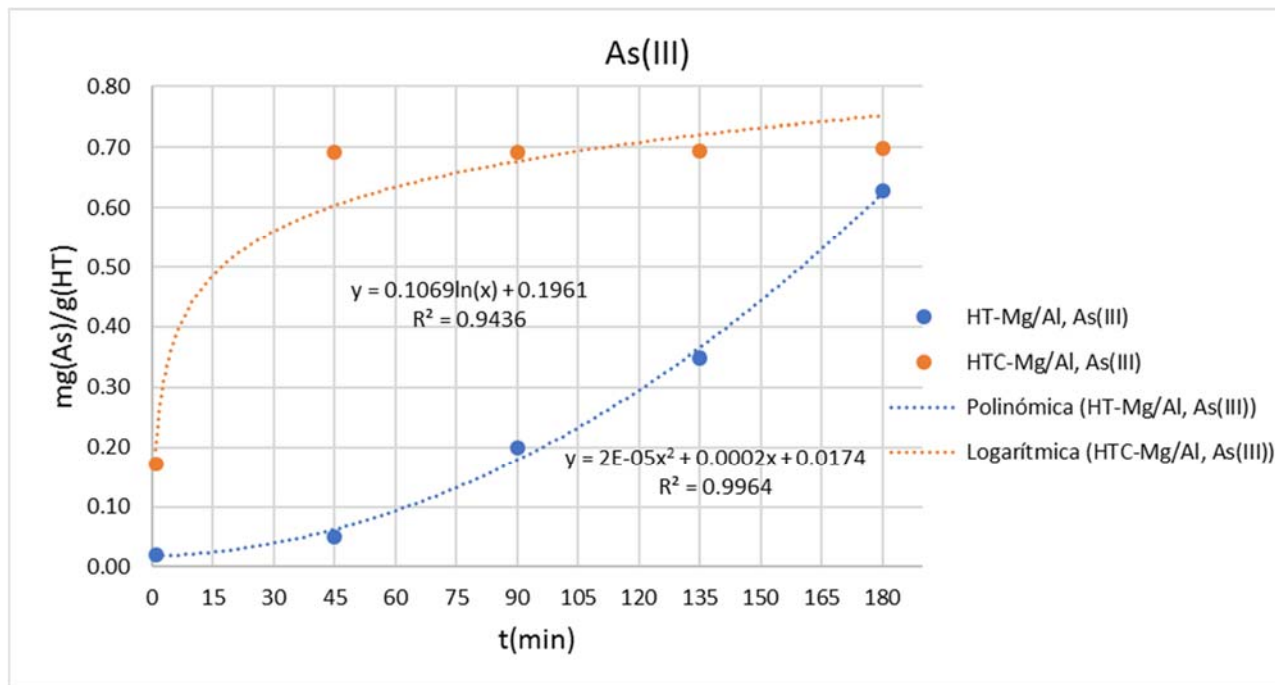


Figura 36. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(III) por los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

Los materiales de HT basados en hierro muestran ser capaces de adsorber As(III) tanto en su forma seca como calcinada desde el inicio del experimento, lo cual se puede observar en la figura 37. La forma calcinada fue más efectiva, logrando captar 0.71 mg de As(III) por gramo de adsorbente. Por su parte, el material seco logró adsorber 0.52 mg/g hacia el final del experimento.

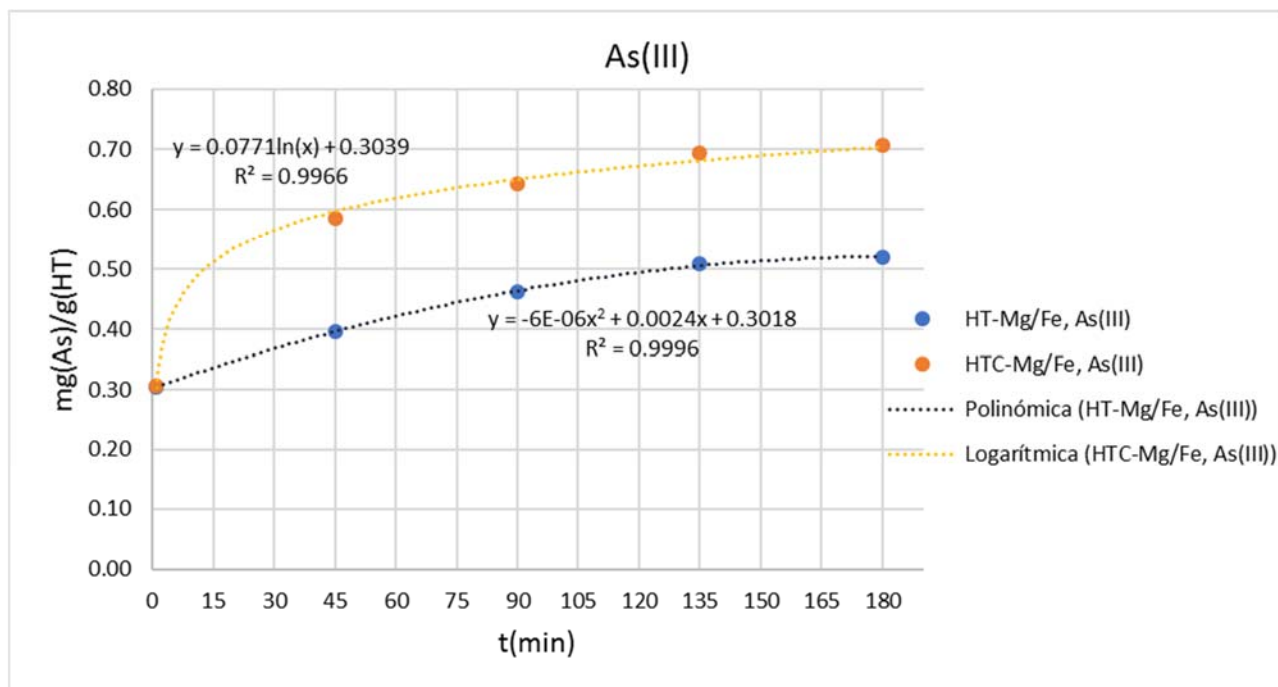


Figura 37. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(III) por los materiales HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe.

Los materiales de hidrotalcita Mg/Al aplicados en su forma seca y calcinada para la remoción de la especie química de As(V) muestran un desempeño favorable (figura 38), alcanzando máximos de 0.64 mg/g y 0.70 mg/g respectivamente al término de los experimentos. Desde el inicio del experimento, el material calcinado comienza a adsorber el contaminante en una cantidad superior al material seco, registrando 0.21 mg/g desde el minuto 1.

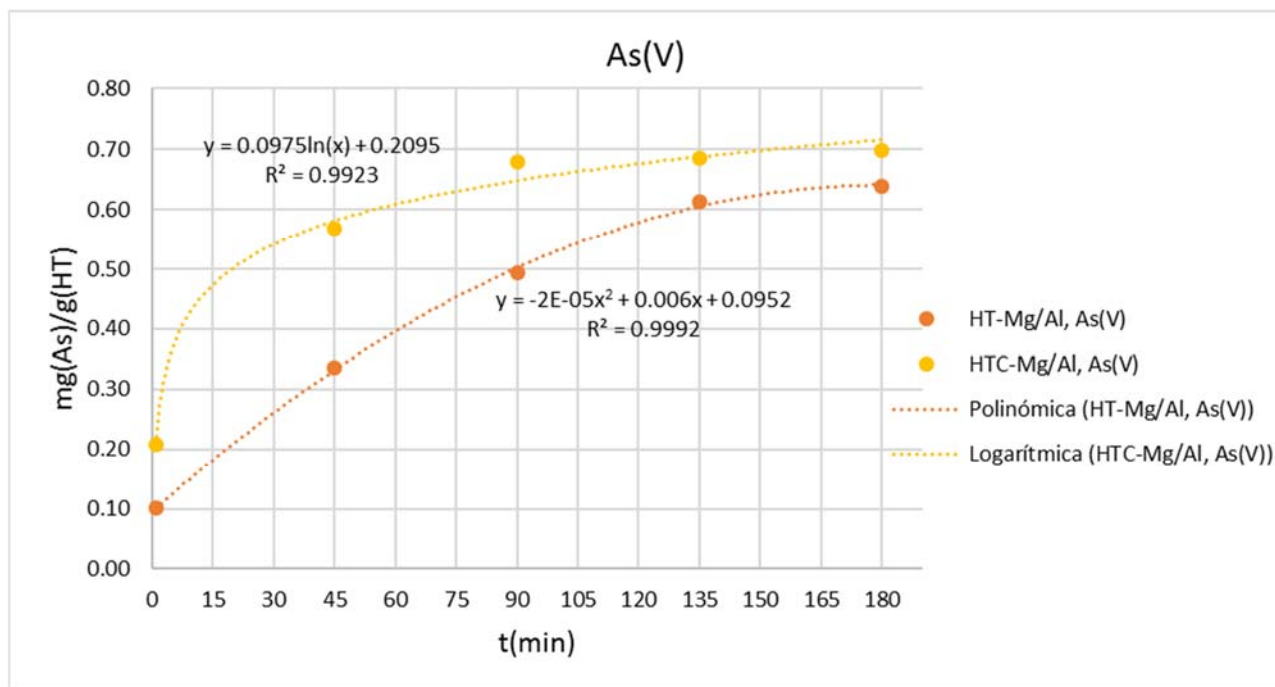


Figura 38. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(V) por los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

En la remoción de As(V) por parte de la hidrotalcita Mg/Fe en sus formas seca y calcinada destaca la velocidad con la que el material seco logra retener el arsénico desde el inicio del experimento, registrando 0.55 mg del contaminante adsorbido por gramo de adsorbente, aunque el incremento de arsénico adsorbido no es muy alto durante el transcurso del experimento, respecto a resultados anteriores. Los datos finales reportan una capacidad de adsorción de 0.64 mg/g por parte del material seco y 0.34 mg/g por parte del mismo material seco (figura 39).

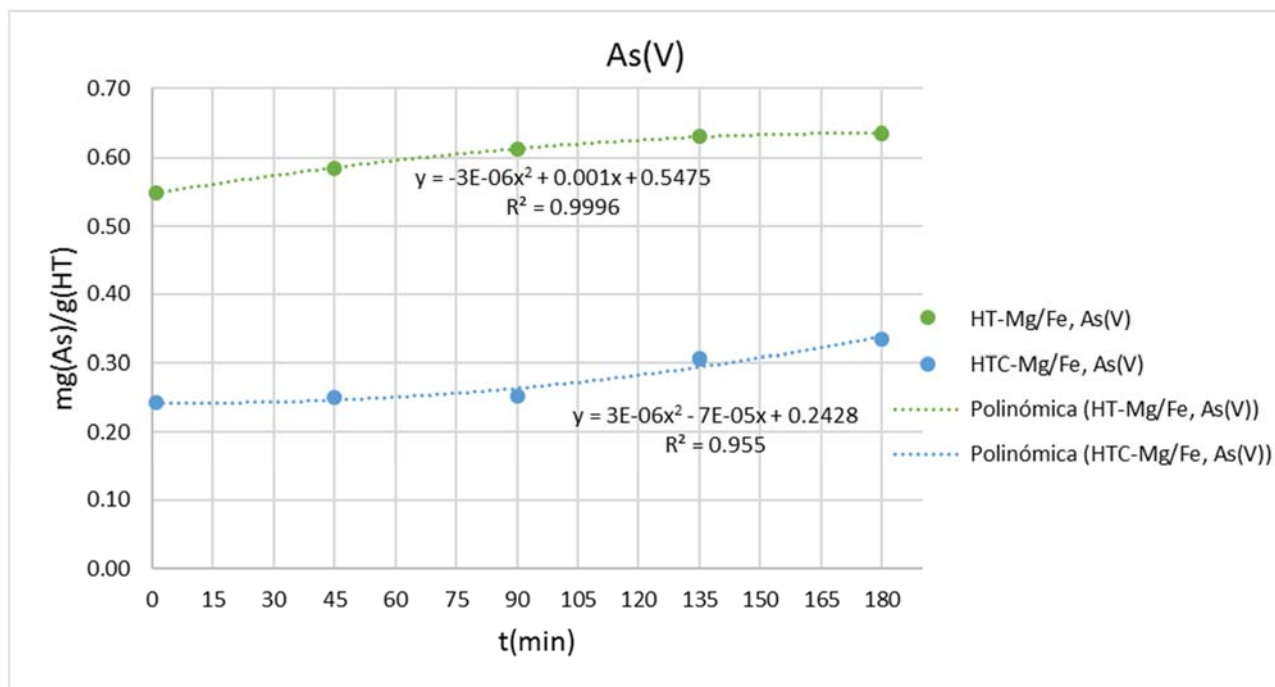


Figura 39. Comparativo entre las capacidades de adsorción de As(V) por los materiales HT-Mg/Fe y HTC-Mg/Fe.

En los experimentos realizados con As(III) (figura 40), los materiales calcinados demuestran ser capaces de retener mayores cantidades de contaminante respecto a sus homólogos secos, sin embargo, los materiales secos tienen también una gran capacidad de adsorción. El material de HT-Mg/Al logra una capacidad de adsorción de 0.52 mg/g; Türk y colaboradores (2009) reportan capacidades de adsorción de 0.05 mg/g, utilizando hidrotalcita de Fe soportada en nanopartículas de magnetita, aplicando 0.5 g a 10 ml de solución de As(III) de concentración inicial de 1 mg/l durante 180 min (Türk *et al.*, 2009).

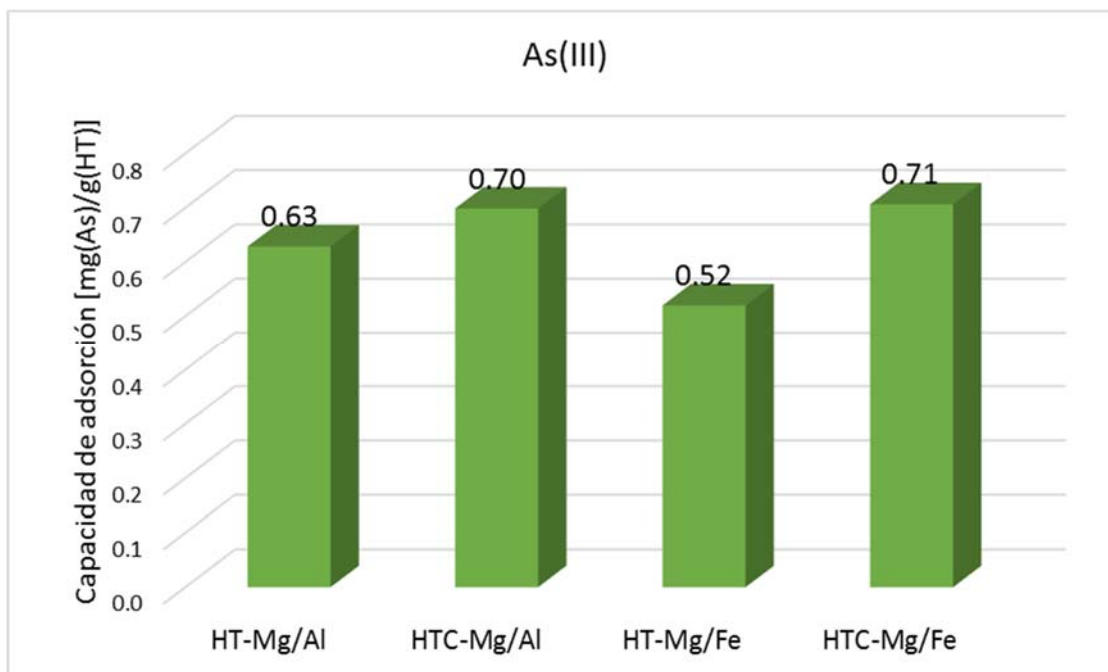


Figura 40. Capacidades de adsorción de los materiales utilizados en la remoción de As(III) al término de los experimentos.

En los experimentos realizados con As(V), el material calcinado de la hidrotalcita Mg/Al destaca entre los demás, logrando retener 0.70 mg de contaminante por g de adsorbente. Por otro lado, el material calcinado de Mg/Fe reporta el menor desempeño, reportando una capacidad de adsorción de 0.34 mg/g (figura 41). Los materiales secos mostraron un comportamiento muy similar entre ellos, con un comportamiento aceptable, mostrándose también como buenas opciones para su utilización a gran escala, adsorbiendo 0.64 mg/g.

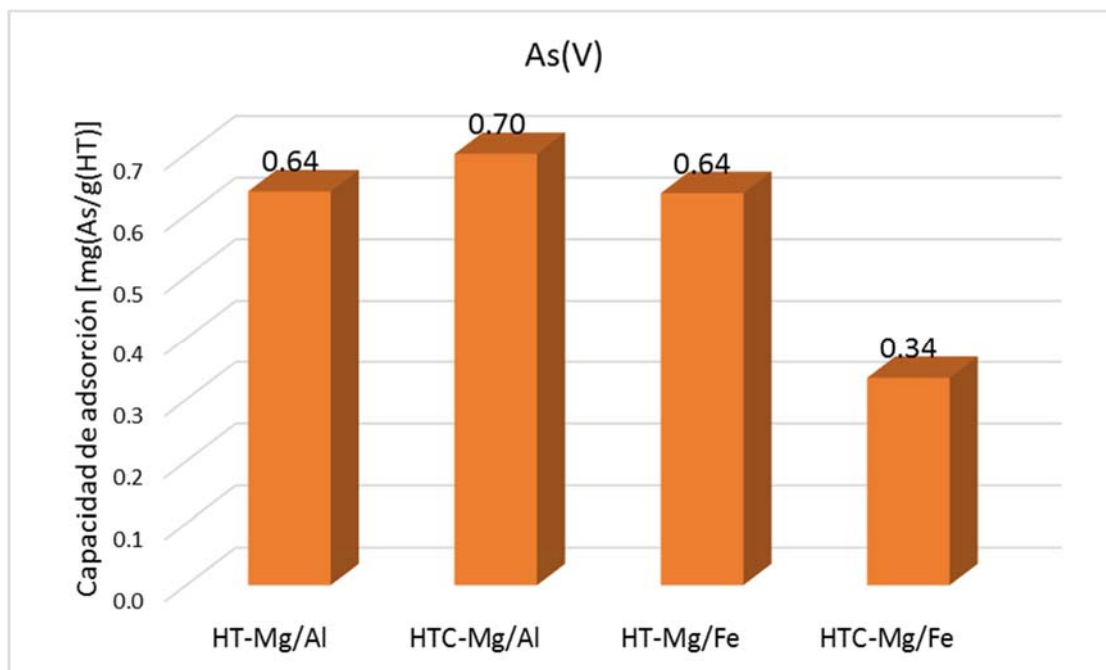


Figura 41. Capacidades de adsorción de los materiales utilizados en la remoción de As(V) al término de los experimentos.

Aunque los datos reportados demuestran que los materiales utilizados poseen una alta capacidad de adsorción. En otros experimentos realizados en este trabajo se observaron resultados que superan estas cifras. En la tabla 11, se muestra una relación de los 5 experimentos que registraron los mejores resultados en cuanto a la capacidad de los materiales para adsorber el arsénico.

Tabla 11. Datos experimentales de los materiales con mejor capacidad de adsorción de arsénico.

Tipo de material	Cantidad utilizada de material [g]	Especie de As adsorbida	Concentración inicial de la solución [mg/l]	Concentración final de la solución [mg/l]	Capacidad de adsorción [mg(As)/g(HT)]
HTC-Mg/Al	0.05	As(V)	1	<0.0001	1
HTC-Mg/Fe	0.05	As(III)	1	0.021	0.979
HTC-Mg/Al	0.05	As(III)	1	0.023	0.977
HT-Mg/Al	0.05	As(III)	1	0.089	0.911
HT-Mg/Fe	0.05	As(V)	1	0.114	0.886

En los datos registrados en la tabla 11 se observa que los materiales calcinados poseen una mayor capacidad de adsorción, tanto para As(V) como para As(III). Existe una ligera diferencia entre los materiales basados en Al y los basados en Fe, siendo los materiales de Al los que demuestran mayor capacidad de adsorción con respecto a los de Fe, tanto en su forma seca como calcinada.

5.2.3 Modelos cinéticos

Para analizar la cinética de adsorción es posible utilizar distintos modelos existentes en la literatura, que varían en su complejidad y en su teoría. Para este trabajo se utilizaron los modelos cinéticos de Pseudo-segundo orden de Ho, el modelo de Elovich, la ecuación de Freundlich modificada y el modelo de difusión intraparticular; los modelos que presentan mayor coeficiente de correlación ($R^2=1$), indicarán la mejor aplicabilidad a un determinado modelo cinético.

Modelo de pseudo-segundo orden de Ho

La ecuación de pseudo-segundo orden fue inicialmente desarrollada para describir la cinética de adsorción de metales divalentes por biosorbentes (Ho y McKay, 2000). En trabajos recientes se ha utilizado para describir la adsorción de As(V) por distintos adsorbentes (Feo *et al.*, 2007; Maity *et al.*, 2005). La ecuación se describe como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [3]$$

Donde q_e y q_t representan la cantidad de contaminante adsorbido (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente y k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg min). Esto implica que la velocidad de retención de As sea proporcional al cuadrado del número de sitios activos libres. Separando las variables en la ecuación 3 se obtiene:

$$\frac{dq}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad [4]$$

Integrando la ecuación 4 para las condiciones límite $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [5]$$

Graficando t/q_t frente a t se obtiene una línea recta de la cual se pueden calcular los valores de k_2 y q_e . Los elevados valores de R^2 sugieren que el proceso de adsorción sigue un mecanismo de pseudo-segundo orden. La descripción adecuada del proceso por el modelo de pseudo-segundo orden sugiere que el proceso de retención de As por el material adsorbente utilizado ocurre mediante quimisorción (Ho y McKay, 2000), actuando ésta como etapa limitante de la velocidad.

En la figura 42 se muestra la gráfica t/q_t versus tiempo t para la retención de As(III) por HT. La constante de velocidad de pseudo-segundo orden k_2 , la cantidad de As(III) adsorbido en el equilibrio q_e y el coeficiente de determinación R^2 calculados a partir de la ecuación de la recta se muestran la tabla 12.

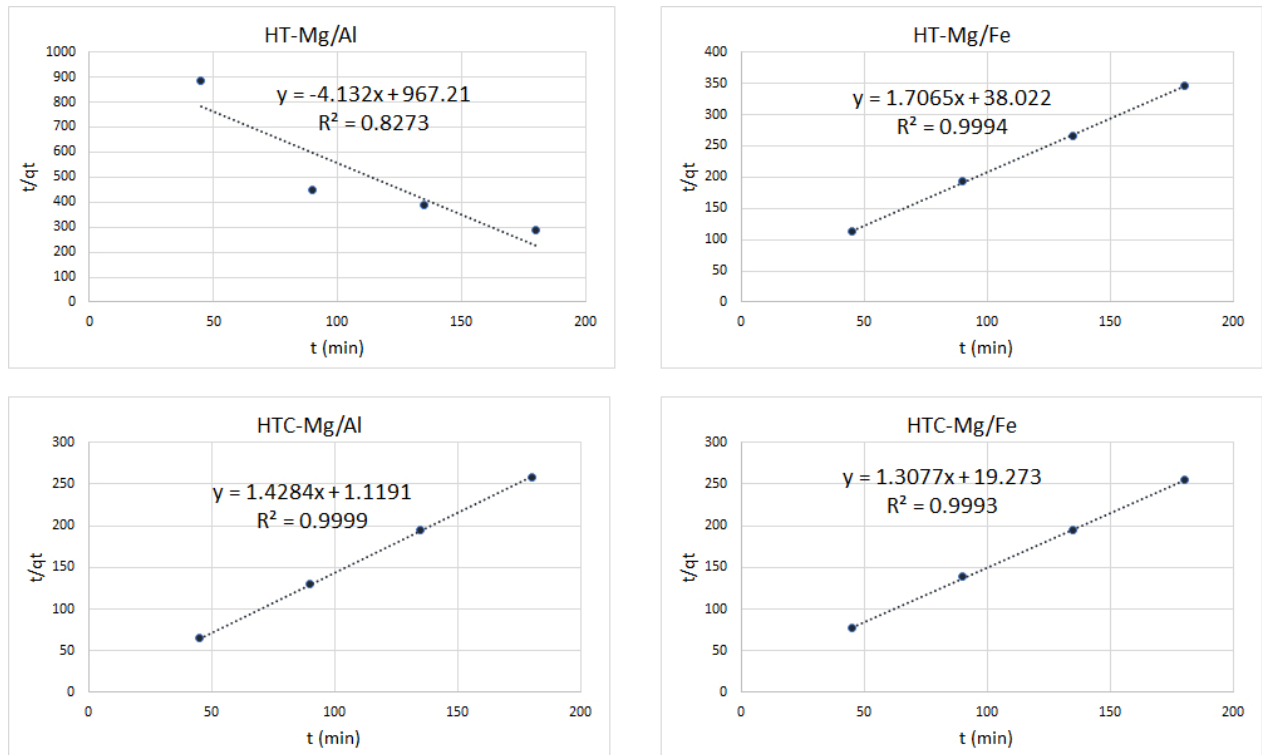


Figura 42. Ajustes de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT, en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 12. Parámetros cinéticos de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho para la adsorción de As(III) por los distintos tipos de HT aplicados.

As(III)			
Tipo de HT	k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
HT-Mg/Al	0.018	-0.242	0.827
HT-Mg/Fe	0.077	0.586	0.999
HTC-Mg/Al	1.823	0.700	1.000
HTC-Mg/Fe	0.089	0.765	0.999

En la figura 43 se muestra la gráfica t/qt versus tiempo t para la retención de As(V) por HT. La constante de velocidad de pseudo-segundo orden k_2 , la cantidad de As(V) adsorbido en el equilibrio q_e y el coeficiente de determinación R^2 calculados a partir de la ecuación de la recta, se muestran la tabla 13.

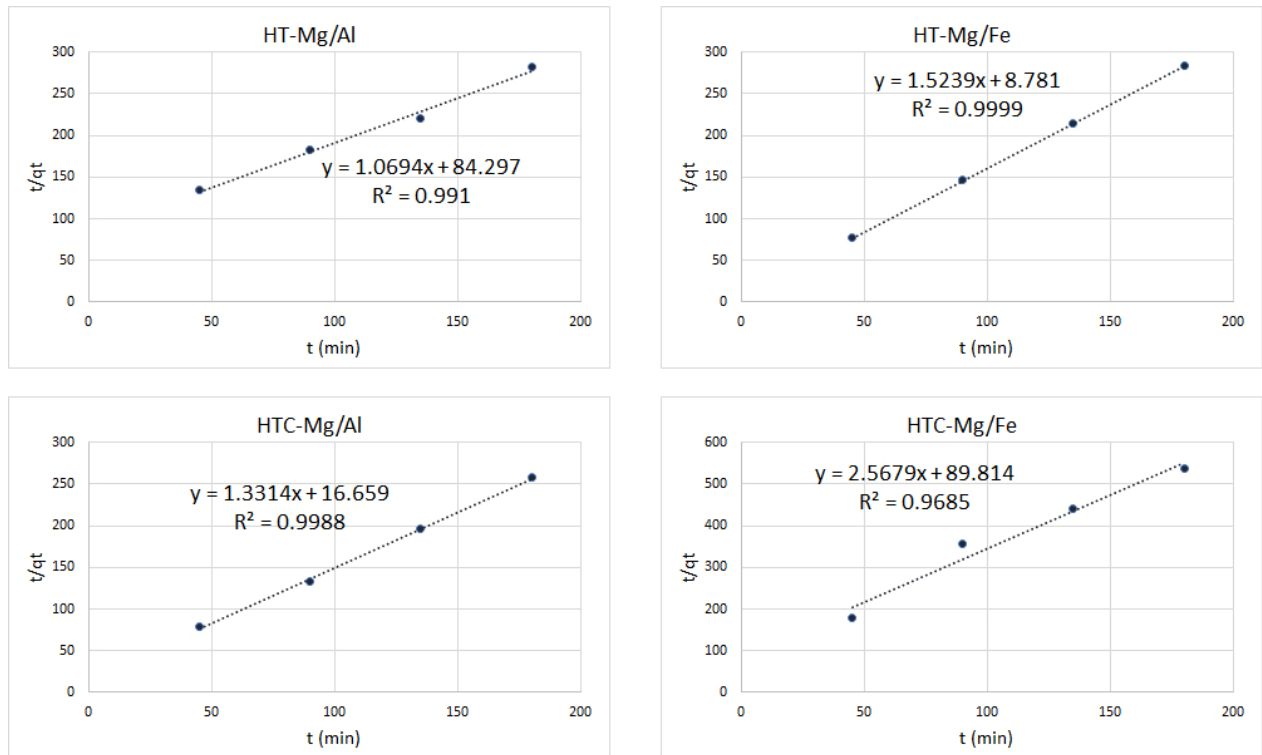


Figura 43. Ajustes de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 13. Parámetros cinéticos de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho para la adsorción de As(V) por los distintos tipos de HT aplicados.

As(V)			
Tipo de HT	k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
HT-Mg/Al	0.014	0.935	0.991
HT-Mg/Fe	0.264	0.656	1.000
HTC-Mg/Al	0.106	0.751	0.999
HTC-Mg/Fe	0.073	0.389	0.969

Modelo de Elovich

La ecuación de Elovich ha sido utilizada para describir la cinética de adsorción de arsénico en suelos (Carbonell Barrachina *et al.*, 1996; Elkhatib *et al.*, 1984). Recientemente, Goh y Lim (2004) observaron una mejor descripción de la cinética de adsorción de arsénico y selenio en suelos tropicales utilizando la ecuación de Elovich en comparación con otros modelos cinéticos (incluyendo el modelo de Lagergren, la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho y el modelo de segundo orden de Ritchie) (Goh y Lim, 2004). La ecuación de Elovich se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-bq} \quad [6]$$

Donde q es la cantidad de contaminante adsorbido en el tiempo t (mg/g), a es la constante de velocidad inicial de adsorción (g/mg min), b es la constante de desorción, la cual se relaciona con el número de centros activos de adsorción disponibles (g/mg) y t es el tiempo (min). Asumiendo que $abt \gg 1$ y aplicando las condiciones $q = 0$ cuando $t = 0$, y $q = q_t$ cuando $t = t$, la ecuación se puede expresar como:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(t) + \frac{1}{b} \ln(ab) \quad [7]$$

Los valores a y b se pueden obtener por regresión lineal de la representación gráfica de q_t frente a $\ln(t)$. Un valor elevado de R^2 indicará que el proceso de adsorción sigue el modelo de Elovich. Algunos autores han propuesto que el mecanismo de adsorción predominante en el modelo de Elovich es la quimisorción (Cheung *et al.*, 2001).

Las representaciones gráficas del ajuste de la ecuación de Elovich para la retención de As(III) por HT se muestran en la figura 44. Los valores de los parámetros de la ecuación cinética se muestran en la tabla 14.

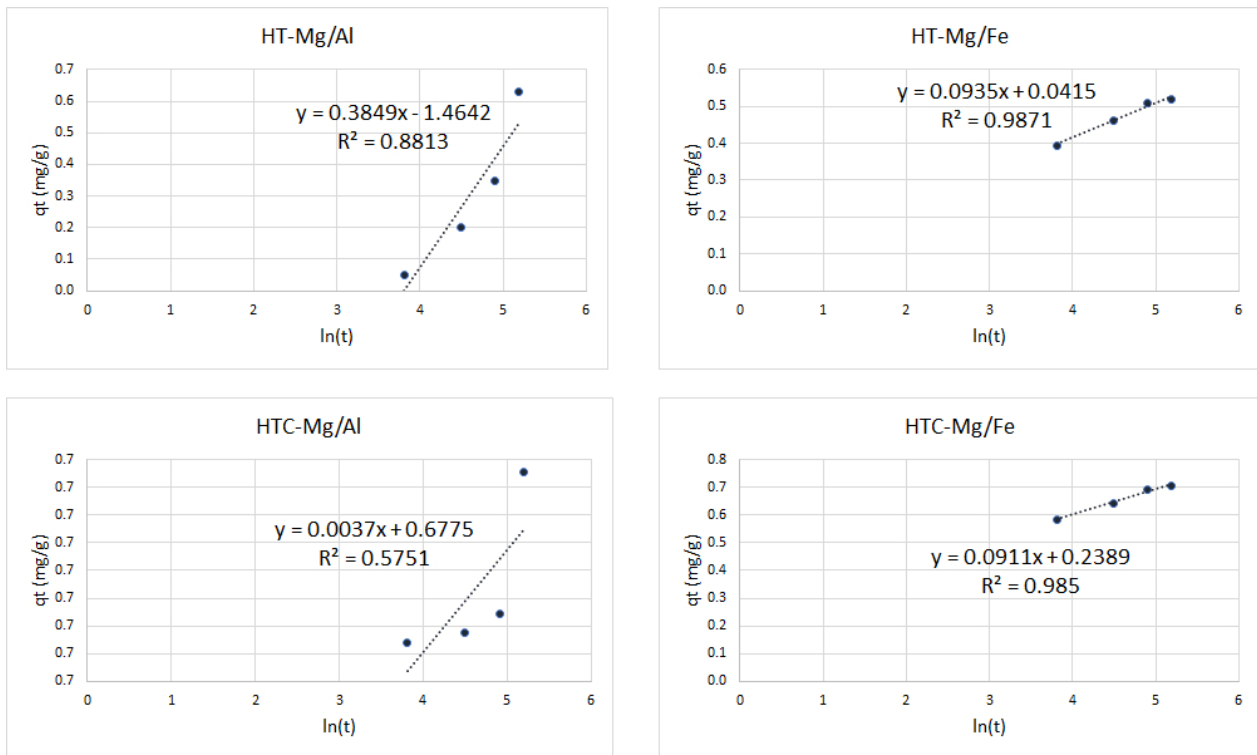


Figura 44. Ajustes de la ecuación de Elovich a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 14. Parámetros de Elovich calculados y los coeficientes de determinación para la adsorción de As(III) por los distintos tipos de HT aplicados.

As(III)			
Tipo de HT	a (g/mg min)	b (g/mg)	R ²
HT-Mg/Al	0.009	2.598	0.881
HT-Mg/Fe	0.146	10.695	0.987
HTC-Mg/Al	1.23E+77	270.270	0.575
HTC-Mg/Fe	1.254	10.977	0.985

Las gráficas correspondientes al ajuste de la ecuación de Elovich para la retención de As(V) por HT se muestran en la figura 45. Los valores de los parámetros de la ecuación cinética se muestran en la tabla 15.

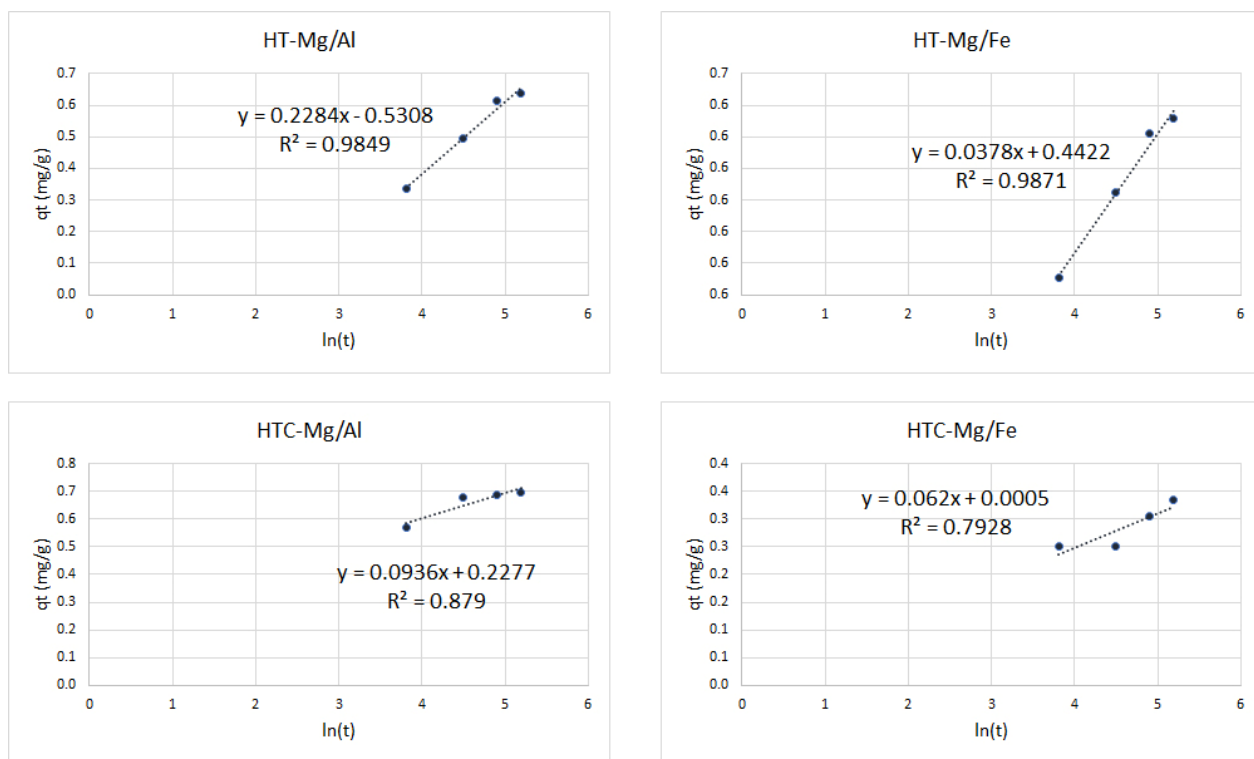


Figura 45. Ajustes de la ecuación de Elovich a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 15. Parámetros de Elovich calculados y los coeficientes de determinación para la adsorción de As(V) por los distintos tipos de HT aplicados.

As(V)			
Tipo de HT	a (g/mg min)	b (g/mg)	R ²
HT-Mg/Al	0.022	4.378	0.985
HT-Mg/Fe	4550.382	26.455	0.987
HTC-Mg/Al	1.066	10.684	0.879
HTC-Mg/Fe	0.063	16.129	0.793

Ecuación de Freundlich modificada

En 1973, Kuo y Lotse desarrollaron una ecuación de dos constantes, obtenida a partir de la ecuación de Freundlich, para estudiar el fenómeno de adsorción y desorción de fosfato en hematita y gibbsita. Esta ecuación fue obtenida por inserción de una expresión dependiente del tiempo en la ecuación de Freundlich (Kuo y Lotse, 1973). La ecuación de Freundlich se puede expresar como:

$$q = k_f C_f^{c/d} \quad [8]$$

Donde q es la cantidad de adsorbato en el equilibrio, k_f es la constante de Freundlich, C_f es la concentración final de adsorbato, c y d son constantes.

La ecuación de Freundlich modificada por Kuo y Lotse utilizada en este trabajo, tiene la forma (Kuo y Lotse, 1973):

$$q_t = k_a C_0 t^{1/m} \quad [9]$$

Donde q_t es la cantidad de As adsorbido (mg/g) en el tiempo t , k_a es la constante de velocidad de adsorción, C_0 es la concentración inicial de arsénico (mg/l), t es el tiempo y $1/m$ es una constante.

La forma logarítmica de la ecuación 9 adquiere la forma:

$$\log(q_t) = \frac{1}{m} \log(t) + \log(k_a C_0) \quad [10]$$

Graficando $\log(q_t)$ frente a $\log(t)$ se obtiene una línea recta de la cual es posible calcular los parámetros $1/m$ y $k_a C_0$ (Kuo y Lotse, 1973). Valores elevados de R^2 en la recta indican que el proceso de adsorción se ajusta a la ecuación de Freundlich modificada. Furusawa y Smith (1974) sugieren que en el mecanismo de adsorción existe una difusión similar al modelo intraparticular (Furusawa y Smith, 1974).

En la figura 46 se observa la relación lineal entre el log del As(III) adsorbido por los materiales de HT y el log del tiempo para la concentración inicial de 1 mg/l. Los valores de $1/m$ y $k_a C_0$ obtenidos se muestran en la tabla 16.

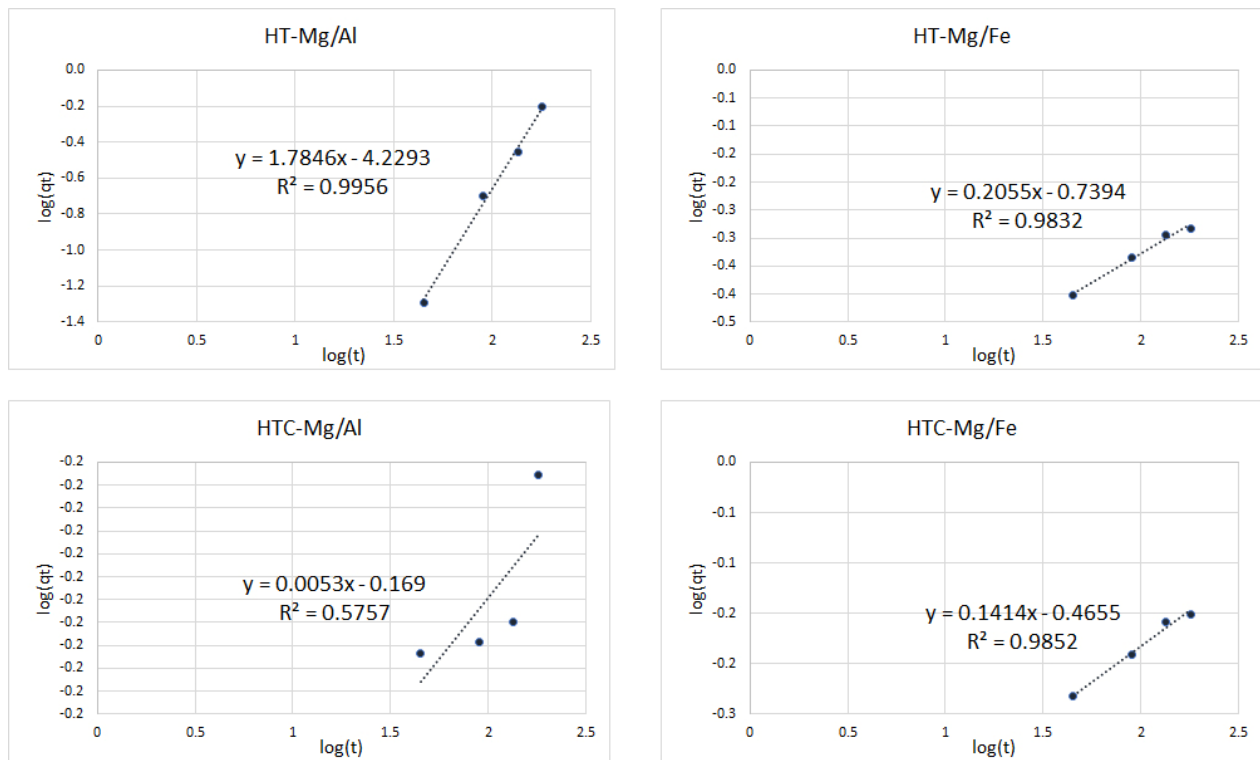


Figura 46. Ajustes de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 16. Parámetros de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(III) por los distintos materiales de HT.

As(III)			
Tipo de HT	$1/m$	$k_a C_0$ (mg/l min)	R^2
HT-Mg/Al	1.785	0.000	0.996
HT-Mg/Fe	0.206	0.182	0.983
HTC-Mg/Al	0.005	0.678	0.576
HTC-Mg/Fe	0.141	0.342	0.985

En la figura 47 se observa la relación lineal entre el log del As(V) adsorbido por los materiales de HT y el log del tiempo para la concentración inicial de 1 mg/l. Los valores de $1/m$ y $k_a C_0$ obtenidos se muestran en la tabla 17.

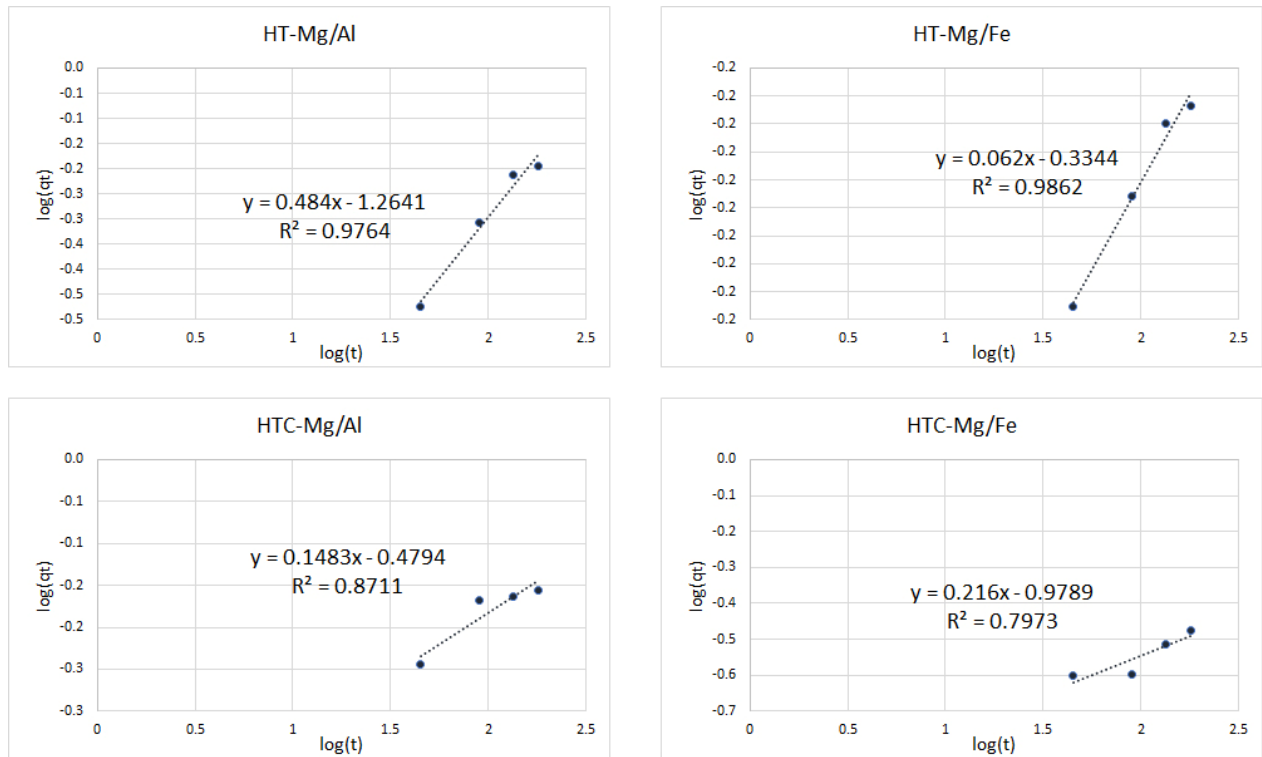


Figura 47. Ajustes de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 17. Parámetros de la ecuación de Freundlich modificada a la cinética de retención de As(V) por los distintos materiales de HT.

As(V)			
Tipo de HT	1/m	$k_a C_0$ (mg/l min)	R^2
HT-Mg/Al	0.484	0.054	0.976
HT-Mg/Fe	0.062	0.463	0.986
HTC-Mg/Al	0.148	0.332	0.871
HTC-Mg/Fe	0.216	0.105	0.797

Modelo de difusión intrapartícula

El modelo de difusión intrapartícula (Weber y Morris, 1963) considera que la aproximación progresiva al equilibrio cambia de acuerdo a una función de (Dt/r^2) , donde r es el radio de la partícula sólida y D se refiere a la difusividad del soluto en la partícula. De acuerdo con Weber y Morris, el coeficiente de difusión intrapartícula, k_p , viene definido por la expresión:

$$k_p = \frac{qt-B}{t^{0.5}} \quad [11]$$

Donde q_t es la cantidad de adsorbato retenido en el tiempo t (mg/g), k_p representa la velocidad de difusión intraparticular (mg/g min), B es una constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida que rodea al adsorbente y t es el tiempo. La ecuación 11 puede reacomodarse de la siguiente forma:

$$q_t = k_p t^{0.5} + B \quad [12]$$

Graficando q_t frente a $t^{0.5}$ es posible calcular los valores de k_p y B . Valores elevados de R^2 indican que el proceso de difusión intraparticular es predominante en el mecanismo de adsorción. El intercepto de la gráfica refleja el efecto de difusión en el film. Cuanto mayor sea el intercepto, mayor será la contribución de la adsorción superficial en la etapa limitante de la velocidad (Rubinos González, 2008).

La figura 48 muestra las gráficas de q_t vs $t^{0.5}$ para la adsorción de As(III) en las partículas de HT. Los parámetros cinéticos de la ecuación se muestran en la tabla 18.

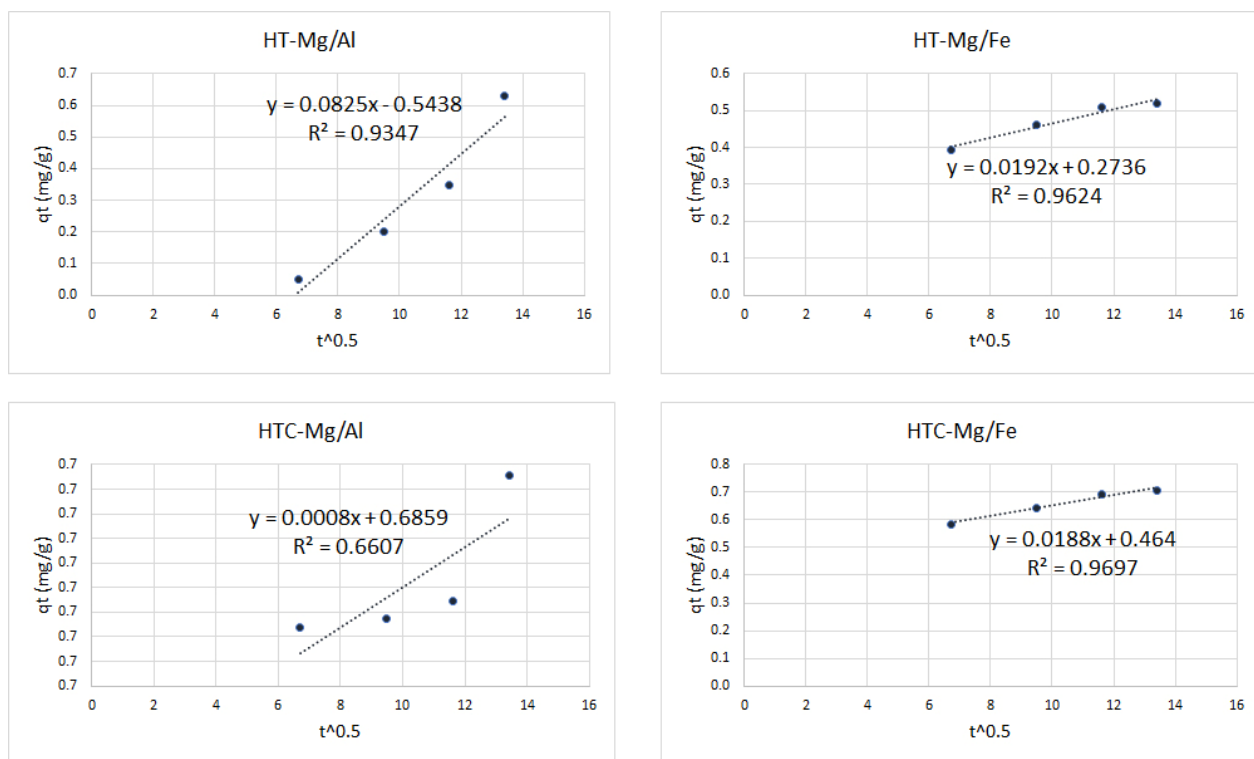


Figura 48. Representación de la ecuación de difusión intraparticular para la cinética de retención de As(III) por los distintos tipos de materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 18. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de As(III) por los distintos materiales de HT.

As(III)			
Tipo de HT	k_2 (mg/g min ^{0.5})	B (mg/g)	R ²
HT-Mg/Al	0.083	-0.544	0.935
HT-Mg/Fe	0.019	0.274	0.962
HTC-Mg/Al	0.001	0.686	0.661
HTC-Mg/Fe	0.019	0.464	0.970

La figura 49 muestra las gráficas de q_t vs $t^{0.5}$ para la adsorción de As(V) en las partículas de HT. Los parámetros cinéticos de la ecuación se muestran en la tabla 19.

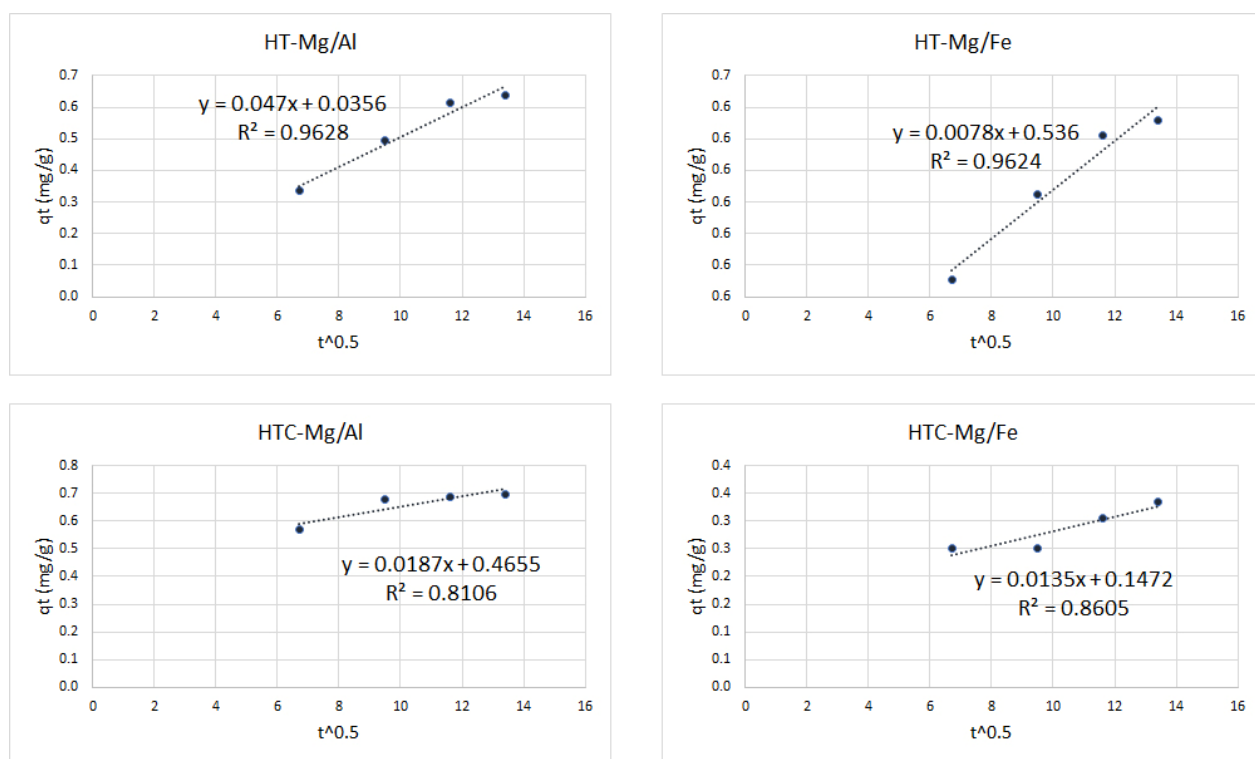


Figura 49. Representación de la ecuación de difusión intraparticular para la cinética de retención de As(V) por los distintos tipos de materiales de HT en dosis de 0.07 mg. $C_0 = 1$ mg/l.

Tabla 19. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de As(V) por los distintos materiales de HT.

As(V)			
Tipo de HT	k_2 (mg/g min ^{0.5})	B (mg/g)	R ²
HT-Mg/Al	0.047	0.036	0.963
HT-Mg/Fe	0.008	0.536	0.962
HTC-Mg/Al	0.019	0.466	0.811
HTC-Mg/Fe	0.014	0.147	0.861

En la tabla 20 se muestra una comparación de los coeficientes de determinación R² para los modelos cinéticos aplicados en los experimentos de adsorción de As(III) por los distintos materiales de HT utilizados. Se observa que el material HT-Mg/Al ajusta a la ecuación de Freundlich modificada, aunque también muestra un ajuste de 0.93 al modelo de difusión intraparticular. La posibilidad de difusión intraparticular ha sido propuesta por Furusawa y Smith (1974) para identificar el mecanismo de adsorción de la ecuación de Freundlich modificada (Furusawa y Smith, 1974), por lo tanto, es posible determinar que la adsorción de As(III) por el material de HT-Mg/Al se lleva a cabo mediante este mecanismo (Bhattacharyya y Sharma, 2005; Dogan *et al.*, 2004; Khattri y Singh, 2000).

El resto de los materiales de HT utilizados muestran un mejor ajuste a la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho, lo cual sugiere que el proceso de retención de As(III) ocurre mediante quimisorción (Ho y McKay, 2000).

Tabla 20. Coeficientes de determinación R² de los modelos cinéticos utilizados para describir la cinética de adsorción de As(III) por los distintos materiales de HT.

As(III)				
Tipo de HT	Pseudo-segundo orden de Ho	Elovich	Freundlich modificada	Difusión intrapartícula
HT-Mg/Al	0.827	0.881	0.996	0.935
HT-Mg/Fe	0.999	0.987	0.983	0.962
HTC-Mg/Al	1.000	0.575	0.576	0.661
HTC-Mg/Fe	0.999	0.985	0.985	0.970

En la tabla 21 se comparan los coeficientes de determinación R² para los distintos modelos cinéticos aplicados en los experimentos de adsorción de As(V) por los materiales de HT utilizados. En esta tabla se puede apreciar de nuevo que todos los materiales de HT muestran un mejor ajuste a la cinética de pseudo-segundo orden de Ho, lo cual sugiere que la retención de As(V) ocurre principalmente por quimisorción, siendo más marcada la diferencia con el resto de

los mecanismos en las especies de HT calcinadas (HTC-Mg/Al y HTC-Mg/Fe). Esto indica que existe una formación de enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y los sitios activos de los materiales (Ho y McKay, 2000).

Tabla 21. Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos utilizados para describir la cinética de adsorción de As(V) por los distintos materiales de HT.

As(V)				
Tipo de HT	Pseudo-segundo orden de Ho	Elovich	Freundlich modificada	Difusión intrapartícula
HT-Mg/Al	0.991	0.985	0.976	0.963
HT-Mg/Fe	1.000	0.987	0.986	0.962
HTC-Mg/Al	0.999	0.879	0.871	0.811
HTC-Mg/Fe	0.969	0.793	0.797	0.861

6. Conclusiones y recomendaciones

Las técnicas de síntesis empleadas en la fabricación de materiales tipo HT probaron ser de gran efectividad, obteniendo productos de alta calidad y gran capacidad de adsorción, lo cual se comprobó mediante la caracterización y aplicación en los experimentos a nivel laboratorio de remoción de As(III) y As(V), obteniendo resultados satisfactorios que logran cumplir con las normas de calidad de agua potable nacionales e internacionales.

Los análisis efectuados en los experimentos de adsorción, así como los análisis comparativos de los resultados, demuestran que los compuestos de tipo hidrotalcita son una excelente opción a tomar en cuenta para su aplicación práctica en proyectos a gran escala, orientados a la solución de contaminación por arsénico en efluentes acuosos, tanto de agua para consumo humano, como de efluentes industriales.

De acuerdo a la comparación de los resultados de la capacidad de adsorción de los distintos materiales sintetizados, nos es posible catalogar al material de tipo hidrotalcita Mg/Al calcinado como la mejor opción para su aplicación en futuras investigaciones relacionadas con este trabajo.

La aplicación revisada en este trabajo ofrece un panorama de la versatilidad que tienen los compuestos tipo HT en aplicaciones químicas y ambientales, trazando así una ruta de investigación en la que se pueden encontrar muchas otras aplicaciones específicas para estos compuestos, no sólo en la adsorción de compuestos específicos, sino en todas las áreas en las que se ha incorporado su uso y a las que se puedan incorporar en el futuro. Sin importar que cada año se continúen publicando artículos científicos utilizando este tipo de compuestos como objeto de estudio, las posibilidades de encontrar nuevos usos para ellos no están agotadas y vale la pena seguir estudiándolos.

Se recomienda la experimentación en este mismo tema, con otras composiciones y proporciones de los metales divalentes y trivalentes utilizados en la síntesis de hidrotalcitas, ya que la gran variedad de combinaciones posibles en la formulación de estos materiales es tan amplia, que sería posible sintetizar materiales que logren igualar, o incluso mejorar los resultados reportados en este trabajo.

También se recomienda continuar con la investigación en la aplicación a gran escala de los compuestos aquí reportados, con el fin de brindar una solución definitiva y económica al problema que enfrentan las distintas regiones del mundo por las altas concentraciones de contaminantes tóxicos presentes en el agua de consumo, que es el bien más indispensable para el desarrollo del ser humano.

7. Referencias

- Abraham, A. R., Raneesh, B., Woldu, T., Aškračić, S., Lazović, S., Dohčević-Mitrović, Z., ... Kalarikkal, N. (2017). Realization of Enhanced Magnetolectric Coupling and Raman Spectroscopic Signatures in 0–0 Type Hybrid Multiferroic Core–Shell Geometric Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(8), 4352–4362. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12461>
- Allmann, R. (1968). The crystal structure of pyroaurite. *Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24(7), 972–977.
- Ángeles Beltrán, D., Lomas Romero, L., Lara Corona, V. H., González Zamora, E., y Negrón Silva, G. E. (2006). Sulfated Zirconia-Catalyzed Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPMs) Under Solventless Conditions: Competitive Multicomponent Biginelli vs. Hantzsch Reactions. *Molecules*, 11, 731–738.
- Ansari, R., y Sadegh, M. (2007). Application of Activated Carbon for Removal of Arsenic Ions from Aqueous Solutions. *E-Journal of Chemistry*, 4, 103–108.
- Aredes, S., Klein, B., y Pawlik, M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29–30, 208–213. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>
- Armienta, M. A., y Rodríguez, C. R. (1993). *Evaluación de la presencia de Arsénico en el valle de Zimapán Hidalgo*. Ciudad de México.
- ATSDR. (2009). La toxicidad del arsénico | ¿Cuál es el destino biológico del arsénico en el cuerpo? | ATSDR en Español. Recuperado el 16 de julio de 2017, a partir de https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/destino_biológico.html
- ATSDR. (2015). The Priority List of Hazardous Substances That Will Be the Candidates for Toxicological Profiles. Recuperado el 10 de julio de 2016, a partir de <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>
- Bates, M. N., Smith, A. H., y Hopenhayn-Rich, C. (1992). Arsenic ingestion and internal cancers: a review. *American journal of epidemiology*, 135(5), 462–76.
- Bhattacharyya, K. G., y Sharma, A. (2005). Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments*, 65(1), 51–59. <http://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2004.06.016>
- Bocanegra-Salazar, M. (2006). *Evaluación de riesgo en salud por la exposición a fluoruro y arsénico en agua de pozo para consumo de las zonas altiplano, centro y media del estado de San Luis Potosí*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Boyle, R. W., y Jonasson, I. R. (1973). The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2(3), 251–296. [http://doi.org/10.1016/0375-6742\(73\)90003-4](http://doi.org/10.1016/0375-6742(73)90003-4)
- Braman, R. S., y Foreback, C. C. (1973). Methylated forms of arsenic in the environment.

- Science (New York, N.Y.)*, 182(4118), 1247–9.
- Bryjak, M., Kabay, N., Rivas, B. L., y BUndschuh, J. (2016). *Innovative materials and methods for water treatment : solutions for arsenic and chromium removal*.
- Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., y Mukherjee, A. B. (2009). *Natural arsenic in groundwaters of Latin America* (1a ed.). CRC Press.
- Callahan, M. A., Slimak, M. W., Gabel, N. W., May, I. P., y Fowler, C. F. (1979). *Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Volume I: Introduction and Technical Background, Metals and Inorganics, Pesticides and PCBs*. (No. 198022). Washington D.C.
- Cano-Rodríguez, I., Aguilera-Alvarado, A. F., Gamiño-Arroyo, Z., Gómez-Castro, F. I., Gutiérrez-Valtierra, M. P., y Soriano-Pérez, S. (2012). *Adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de fierro sintéticos como modelo de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación de jales mineros*. *Revista mexicana de ingeniería química* (Vol. 11). Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Carbonell Barrachina, A., Burló Carbonell, F., y Mataix Beneyto, J. (1996). Kinetics of arsenite sorption and desorption in Spanish soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(18–20), 3101–3117. <http://doi.org/10.1080/00103629609369764>
- Cavani, F., Trifirò, F., y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173–302.
- Chaara, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M. A., Draoui, K., y Barriga, C. (2010). Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*, 50(3), 292–298.
- Chen, Y., Peng, J., Xiao, H., Peng, H., Bu, L., Pan, Z., ... Li, S. (2017). Adsorption behavior of hydrotalcite-like modified bentonite for Pb²⁺, Cu²⁺ and methyl orange removal from water. *Applied Surface Science*, 420, 773–781. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.138>
- Cheng, C. N., y Focht, D. D. (1979). Production of arsine and methylarsines in soil and in culture. *Applied and environmental microbiology*, 38(3), 494–8.
- Cheung, C. W., Porter, J. F., y McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35(3), 605–612. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
- Coles, D. G., Ragaini, R. C., Ondov, J. M., Fisher, G. L., Silberman, D., y Prentice, B. A. (1979). Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant. *Environmental Science & Technology*, 13(4), 455–459. <http://doi.org/10.1021/es60152a007>
- Constantino, U., Curini, M., Montanari, F., Nocchetti, M., y Rosati, O. (2003). Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel condensation promoted by [Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)₂](CO₃)_{0.135}. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 195(1–2), 245–252.
- Conterposito, E., Gianotti, V., Palin, L., Boccaleri, E., Viterbo, D., y Milanesio, M. (2017). Facile

- preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. *Inorganica Chimica Acta*. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.007>
- Corma Canos, A., Palomares Gimeno, A. E., y Prato Moreno, J. G. (2002). Un catalizador bimetalico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos. México.
- Cortés-Arriagada, D., y Toro-Labbé, A. (2016). Aluminum and iron doped graphene for adsorption of methylated arsenic pollutants. *Applied Surface Science*, 386, 84–95. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.154>
- Del Razo, L. M., Arellano, M. A., y Cebrián, M. E. (1990). The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico. *Environmental Pollution*, 64(2), 143–153. [http://doi.org/10.1016/0269-7491\(90\)90111-O](http://doi.org/10.1016/0269-7491(90)90111-O)
- Delidovich, I., y Palkovits, R. (2015). Structure–performance correlations of Mg–Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose. *Journal of Catalysis*, 327, 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.012>
- Di Serio, M., Mallardo, S., Carotenuto, G., Tesser, R., y Santacesaria, E. (2012). Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. *Catalysis Today*, 195(1), 54–58. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.013>
- Dickens, R., y Hiltbold, A. E. (1967). Movement and Persistence of Methanearsonates in Soil. *Weeds*, 15(4), 299. <http://doi.org/10.2307/4040993>
- Dogan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., y Ozdemir, Y. (2004). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1–3), 141–148. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.003>
- Drits, V. A., Sokolova, T. N., y Cherkashin, V. I. (1987). New Members of the Hydrotalcite–Manasseite Group. *Clays and Clay Minerals*, 35(6), 401–417.
- Edmunds, W. M., Ahmed, K. M., Whitehead, P. G., Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., ... Graziano, J. H. (2015). A review of arsenic and its impacts in groundwater of the Ganges–Brahmaputra–Meghna delta, Bangladesh. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17(6), 1032–1046. <http://doi.org/10.1039/C4EM00673A>
- Elkhatib, E. A., Bennett, O. L., y Wright, R. J. (1984). Kinetics of Arsenite Sorption in Soils1. *Soil Science Society of America Journal*, 48(4), 758. <http://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800040012x>
- Feo, J. C., Ordoñez, E., Letek, M., Castro, M. A., Muñoz, M. I., Gil, J. A., ... Aller, A. J. (2007). Retention of inorganic arsenic by coryneform mutant strains. *Water Research*, 41(3), 531–542. <http://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.11.015>
- Furusawa, T., y Smith, J. M. (1974). Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AIChE Journal*, 20(1), 88–93. <http://doi.org/10.1002/aic.690200111>
- Galindo, R., López-Delgado, A., Padilla, I., y Yates, M. (2014). Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. *Applied Clay Science*,

95, 41–49. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.022>

- Gehle, K., Coles, C., Doyle, J., Fowler, B., Gehle, K., Hall, S. L., ... Chou, S. (2005). La toxicidad del arsénico.
- Gillman, G. P. (2006). *A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite*. *Science of The Total Environment* (Vol. 366).
- Goh, K.-H., y Lim, T.-T. (2004). Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55(6), 849–859. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.041>
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., y Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42(6), 1343–1368. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
- Goncharuk, V. V, Puzyrnaya, L. N., Pshinko, G. N., Kosorukov, A. A., y Demchenko, V. Y. (2011). Removal of Cu(II), Ni(II), and Co(II) from aqueous solutions using layered double hydroxide intercalated with EDTA. *Journal of Water Chemistry and Technology (Impact Factor: 0.35)*, 33(5).
- Grover, K., Komarneni, S., y Katsuki, H. (2010). Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake. *Applied Clay Science*, 48(4), 631–637.
- Guida, A., Lhouty, M. H., Tichit, D., Figueras, F., y Geneste, P. (1997). Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone. *Applied Catalysis A: General*, 164(1–2), 251–264.
- Gupta, S. K., y Chen, K. Y. (1978). Arsenic Removal by Adsorption. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 50, 493–506.
- Harrington, J. M., Middaugh, J. P., Morse, D. L., y Housworth, J. (1978). A survey of a population exposed to high concentrations of arsenic in well water in Fairbanks, Alaska. *American journal of epidemiology*, 108(5), 377–85.
- Hernández-Moreno, E. J., Ángeles-Beltrán, D., Contreras-Larios, J. L., Negrón-Silva, G. E., y González-Olvera, R. (2015). Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch. *Tendencias en Docencia e Investigación Química*, 1, 648–658.
- Hernández, M. R., Guilló, N., Valdés, F., y Reyes-Labarta, J. A. (2009). Utilización de hidrotalcitas en la producción de biodiesel. En *III Jornadas sobre la Enseñanza de la Química. Química para un mundo sostenible*. Valencia, España.
- Ho, Y.-S., y McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735–742. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- Hurlbut, C., y Klein, C. (1996). *Manual de mineralogía: Basado en la obra de J. D. Dana* (4a ed.). España: Reverté.

- Hutchinson, T. C., y Meema, K. M. (1987). *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment* (1a ed.). New York, U.S.A.
- Jane Wyatt, C., Fimbres, C., Romo, L., Méndez, R. O., y Grijalva, M. (1998). Incidence of Heavy Metal Contamination in Water Supplies in Northern Mexico. *Environmental Research*, 76(2), 114–119. <http://doi.org/10.1006/enrs.1997.3795>
- Jin, S., Fallgren, P. H., Morris, J. M., y Chen, Q. (2007). Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Science and Technology of Advanced materials*, 8(1–2).
- Junco del Pino, J. M., y Tejada Piusseaut, E. (2013). Consideraciones acerca de la actividad de las arcillas en la estabilización de suelos con sales cuaternarias de amonio. *Revista de Arquitectura e Ingeniería*, 7(3), 1–12.
- Khattari, S. D., y Singh, M. K. (2000). Colour Removal from Synthetic Dye Wastewater Using a Bioadsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120(3/4), 283–294. <http://doi.org/10.1023/A:1005207803041>
- Kung, H. H. (1996). Preparation of oxide catalysts and catalyst supports - A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, 64(2), 203–214.
- Kuo, S., y Lotse, E. G. (1973). Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Science*, 116(6), 400–406. <http://doi.org/10.1097/00010694-197312000-00002>
- Kuzawa, K., Jung, Y. J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., y Lee, T. G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, 62(1), 45–52.
- Labajos, F. M. (2001). Thermal evolution of V(III)-containing layered double hydroxides. *Thermochimica Acta (Impact Factor: 2.11)*, 370(1), 99–104.
- Lee, G., Kang, J. Y., Yan, N., Suh, Y.-W., y Jung, J. C. (2016). Simple preparation method for Mg–Al hydrotalcites as base catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 347–355. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.018>
- Lewis, I. R., y Edwards, H. G. M. (2001). *Handbook of Raman spectroscopy : from the research laboratory to the process line*. Marcel Dekker.
- Li, Y., Wang, J., Li, Z., Liu, Q., Liu, J., Liu, L., ... Yu, J. (2013). Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 218, 295–302. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051>
- López Salinas, E., y Pedraza Archila, F. (2001). *Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SOx*. Distrito Federal, México.
- Lv, L., He, J., Wei, M., y Duan, X. (2006). Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research (Impact Factor: 2.24)*, 45(25).

- Maity, S., Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., y Roy, B. (2005). A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium. *Water Research*, 39(12), 2579–2590. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.054>
- Malwal, D., y Gopinath, P. (2017). Silica Stabilized Magnetic-Chitosan Beads for Removal of Arsenic from Water. *Colloid and Interface Science Communications*, 19, 14–19. <http://doi.org/10.1016/j.colcom.2017.06.003>
- Mandal, B. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201–235. [http://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](http://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- Martínez, D. R., y Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología, 7(1), 87–99.
- McClellan, A. L., y Harnsberg, H. F. (1967). Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23(4), 577–599. [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90204-4](http://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90204-4)
- Miyata, S. (1983). Anion Exchange Properties of Hydrotalcite-like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 31(4), 305–311.
- Mok, W. M., y Wai, C. M. (1990). Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur d'Alene River, Idaho. *Environmental Science & Technology*, 24(1), 102–108. <http://doi.org/10.1021/es00071a012>
- Morimoto, K., Anraku, S., Hoshino, J., Yoneda, T., y Sato, T. (2012). Surface complexation reactions of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384(1), 99–104. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.072>
- Müller-Tamm, H., Frielingsdorf, H., Schweier, G., y reuter, L. (s/f). *German Patent 2*.
- Muñoz, V., Zotin, F. M. Z., y Palacio, L. A. (2015). Copper–aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement. *Catalysis Today*, 250, 173–179. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.004>
- Nakamoto, K. (2008). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <http://doi.org/10.1002/9780470405840>
- Nezhad, E. H., Ghorbani, M., Zeinalkhani, M., y Heidari, A. (2013). A New Technique to Absorb Yellow GX Anionic Pigments. *American Journal of Chemistry*, 3(1), 6–9.
- Ng, J. (Jack), Gomez-Caminero, A., Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals., y International Program on Chemical Safety. (2001). *Arsenic and arsenic compounds*. World Health Organization.
- Nriagu, J. O. (1994). *Arsenic in the environment*. Wiley.
- Ocaña Zarceño, M. de los Á. (2005). *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica*. Madrid, España.
- Organización Mundial de la Salud. (2016). OMS | Diez sustancias químicas que constituyen una

preocupación para la salud pública. Recuperado el 11 de julio de 2016, a partir de http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/es/

- Ortiz Pérez, M. D. (2015). *El Agua para Consumo Humano en México*. Ciudad de México.
- Padmasri, A. H., Venugopal, A., Durga Kumari, V., Rama Rao, K. S., y Kanta Rao, P. (2002). Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol—a comparative study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188(1), 255–265.
- Paikaray, S., y Hendry, M. J. (2013). In situ incorporation of arsenic, molybdenum, and selenium during precipitation of hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 77–78, 33–39. <http://doi.org/10.1016/J.CLAY.2013.03.016>
- Paikaray, S., Hendry, M. J., y Essilfie-Dughan, J. (2013). Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemical Geology*, 345, 130–138. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.015>
- Palacios, M., Avello, A., Gómez, P., Martínez, M., y Rodríguez, M. J. (2001). *Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid*. *Revista Española de Salud Pública* (Vol. 75). Ministerio de Sanidad y Consumo.
- Palmer, S. J., y Frost, R. L. (2011). Effect of pH on the uptake of arsenate and vanadate and the stability of these anions in alkaline solutions – a Raman spectroscopic study 2 3. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(2), 224–229.
- Patricio Cardoso, L., y Barros Valim, J. (2006). Study of acids herbicides removal by calcined Mg–Al–CO₃–LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5–6), 987–993.
- Pérez, A., Otero, R., Romero Esquinas, A., Jiménez, J. R., y Fernández, J. M. (2017). Potential use of modified hydrotalcites as adsorbent of Bentazon and Metazachlor. *Applied Clay Science*, 141, 300–307. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.007>
- Pillai, U. R., y Sahle-Demessie, E. (2003). Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer–Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (Impact Factor: 3.68)*, 191(1), 93–100.
- Pomroy, C., Charbonneau, S. M., McCullough, R. S., y Tam, G. K. (1980). Human retention studies with ⁷⁴As. *Toxicology and applied pharmacology*, 53(3), 550–6.
- Poole, C. P., y Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Reverté.
- Qiu, W., y Zheng, Y. (2007). Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 721–726. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.038>
- Ralla, K., Sohling, U., Suck, K., Sander, F., Kasper, C., Ruf, F., y Scheper, T. (2011). Adsorption and separation of proteins by a synthetic hydrotalcite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87(2), 217–225. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.05.021>

- Ramos Ramírez, E., José, J., Andrade, G., Sandoval Juárez, M. C., y Ortega, Y. G. (2002). Caracterización de Arcillas del Estado de Guanajuato y su Potencial Aplicación en Cerámica, *12*(1).
- Reed, S. J. B. (2005). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press.
- Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., y Li, L. (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, *97–98*, 17–23. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.028>
- Richardson, C. W., Price, J. D., y Burnett, E. (1978). Arsenic Concentrations in Surface Runoff from Small Watersheds in Texas1. *Journal of Environment Quality*, *7*(2), 189. <http://doi.org/10.2134/jeq1978.00472425000700020007x>
- Rives, V., Ulibarri, M. A., y Montero, A. (1995). Application of temperature-programmed reduction to the characterization of anionic clays. *Applied Clay Science*, *10*(1–2), 83–93.
- Rodriguez-Chiang, L. M., Llorca, J., y Dahl, O. P. (2016). Effect of Fe–Zn–Mg–Al hydrotalcites on the methane potential of synthetic sulfate-containing wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, *10*, 120–127. <http://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.03.001>
- Rojas, R. (2014). Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, *87*, 254–259. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.015>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. (Jean), y Sing, K. S. W. (1999). *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology, and applications*. Academic Press.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ... Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *66*(8). <http://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Rubinos González, D. (2008). *Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Universidade de Santiago de Compostela.
- Sancha, A. M. (2006). Review of coagulation technology for removal of arsenic: case of Chile. *Journal of health, population, and nutrition*, *24*(3), 267–72.
- Sánchez-Cantú, M., Galicia-Aguilar, J. A., Santamaría-Juárez, D., y Hernández-Moreno, L. E. (2016). Evaluation of the mixed oxides produced from hydrotalcite-like compound's thermal treatment in arsenic uptake. *Applied Clay Science*, *121*, 146–153. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.010>
- Sattar, A., Xie, S., Hafeez, M. A., Wang, X., Hussain, H. I., Iqbal, Z., ... Yuan, Z. (2016). Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *48*, 214–224. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2016.10.020>
- Seyler, P., y Martin, J. M. (1989). Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environmental Science & Technology*, *23*(10), 1258–1263. <http://doi.org/10.1021/es00068a012>

- Sideris, P. J., Nielsen, U. G., Gan, Z., y Grey, C. P. (2008). Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy. *Science*, 321(5885), 113–117.
- Sikander, U., Sufian, S., y Salam, M. A. (2017). A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19851–19868. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>
- Singh, D. B., Prasad, G., Rupainwar, D. C., y Singh, V. N. (1988). As(III) removal from aqueous solution by adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, 42(3–4), 373–386. <http://doi.org/10.1007/BF00279281>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6a ed.). Cengage Learning.
- Smedley, P. L., Edmunds, W. M., y Pelig-Ba, K. B. (1996). Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health. *Geological Society, London, Special Publications*, 113(1).
- Sneddon, J. (1990). *Sample introduction in atomic spectroscopy*. Elsevier.
- Stawiński, W., Węgrzyn, A., Freitas, O., Chmielarz, L., y Figueiredo, S. (2017). Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties: Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 250, 72–87. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.017>
- Sychev, M., Prihod'ko, R., Erdmann, K., Mangel, A., y van Santen, R. A. (2001). Hydrotalcites: relation between structure features basicity and activity in the Wittig reaction. *Applied Clay Science*, 8(1–2), 103–110.
- Te Bouil, A., Cailleux, A., Turcant, A., y Allain, P. (1999). Determination of Monomethylarsonic Acid and Dimethylarsinic Acid in Urine by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Toxicology*, 23.
- Tseng, W. P. (1977). Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. *Environmental health perspectives*, 19, 109–19.
- Türk, T., y Alp, İ. (2014). Arsenic removal from aqueous solutions with Fe-hydrotalcite supported magnetite nanoparticle. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 732–738. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.002>
- Türk, T., Alp, İ., y Deveci, H. (2009). Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 665–670. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.052>
- Tyson, J. F., Bysouth, S. R., Grzesczyk, E. A., y Debrah, E. (1992). Flow-injection atomic spectrometry: a new analytical technique. *Analytica Chimica Acta*, 261(1–2), 75–85. [http://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)80178-A](http://doi.org/10.1016/0003-2670(92)80178-A)
- Uppal, H., Hemlata, Tawale, J., y Singh, N. (2016). Zinc peroxide functionalized synthetic graphite: An economical and efficient adsorbent for adsorption of arsenic (III) and (V).

Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3), 2964–2975.
<http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.038>

Vahter, M., y Lind, B. (1986). Concentrations of arsenic in urine of the general population in Sweden. *The Science of the total environment*, 54, 1–12.

Vallet Sánchez, A. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales*.

Vanaamudan, A., Chavada, B., y P., P. (2016). Adsorption of reactive blue 21 and reactive red 141 from aqueous solutions onto hydrotalcite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2617–2627. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.039>

Vega Gleason, S. (2002). Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. *Memorias del XII Congreso Nacional 2002. Una Gestión Ambiental por el Planeta. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 1–15.

Vieira, B. R. C., Pintor, A. M. A., Boaventura, R. A. R., Botelho, C. M. S., y Santos, S. C. R. (2017). Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds. *Journal of Environmental Management*, 192, 224–233. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.054>

Walsh, L. M., y Keeney, D. R. (1975). Behavior and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soils. *ACS Symp Ser Amer Chem Soc*.

Water, N. R. C. (US) S. on A. in D. (1999). Disposition of Inorganic Arsenic.

Webb, P. A., y Orr, C. (1997). *Analytical Methods in Fine Particle Technology*.

Welz, B. (1999). *Atomic absorption spectrometry*. Wiley-VCH.

Wenk, H.-R., y Bulakh, A. (2004). *Minerals: Their Constitution and Origin*. Cambridge.

Wiyantoko, B., Kurniawati, P., Purbaningtias, T. E., y Fatimah, I. (2015). Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. *Procedia Chemistry*, 17, 21–26. <http://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.115>

Woolson, E. A. (1977). Generation of Alkylarsines from Soil. *Weed Science*, 25(5), 412–416. <http://doi.org/10.1017/s0043174500033762>

World Health Organization. (2016). WHO | Arsenic. Recuperado el 11 de julio de 2016, a partir de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>

Xu, H., Allard, B., y Grimvall, A. (1991). Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57–58(1), 269–278. <http://doi.org/10.1007/BF00282890>

Yager, J. W., Hicks, J. B., y Fabianova, E. (1997). Airborne Arsenic and Urinary Excretion of Arsenic Metabolites during Boiler Cleaning Operations in a Slovak Coal-Fired Power Plant. *Environmental Health Perspectives*, 105(8), 836. <http://doi.org/10.2307/3433701>

Yamauchi, H., Takahashi, K., Mashiko, M., y Yamamura, Y. (1989). Biological Monitoring of

Arsenic exposure of Gallium Arsenide- and Inorganic Arsenic-Exposed Workers by Determination of Inorganic Arsenic and Its Metabolites in Urine and Hair. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 50(11), 606–612. <http://doi.org/10.1080/15298668991375236>

Zhu, N., Yan, T., Qiao, J., y Cao, H. (2016). Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere*, 164, 32–40. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.036>