

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
ESCUELA DE POSTGRADO
MAESTRÍA EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE



**“REMOCIÓN DE ARSÉNICO (V) EN MEDIO ACUOSO
UTILIZANDO SILLAR REVESTIDO CON ÓXIDOS DE
HIERRO”**

Tesis presentada por la bachiller:

Velarde Apaza Leslie Diana

Para optar el grado académico de:

Maestro en Química del Medio Ambiente

Asesor:

Gómez Valdez Badhin, Ph.D.

AREQUIPA – PERÚ

2016

Dedicatoria

A todas las personas que a lo largo de mi vida,
con paciencia y amor, supieron sacar lo mejor
de mí y me ayudan a seguir mejorando sin
esperar nada a cambio.

Agradecimientos

Deseo expresar mis más profundos agradecimientos a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo:

A mi familia, por brindarme la confianza y el apoyo necesario para llegar a este momento.

A los docentes de la Maestría en Química del Medio Ambiente, por compartir sus conocimientos y experiencia profesional. Al Dr. José A. Villanueva Salas, por todo lo aprendido y su aliento constante durante estos años de estudio.

A la Universidad Católica de Santa María, por brindarme la oportunidad de realizar estudios de post grado en una institución de su prestigio. Al Laboratorio de Investigación del Proyecto MERCURIO, lugar en el que realizamos toda la parte investigativa durante el estudio de la maestría; y a las personas que en el laboran, sin cuyo apoyo y compañía no habría sido lo mismo.

Al Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la UCSM, por facilitar el uso del ICP-OES.

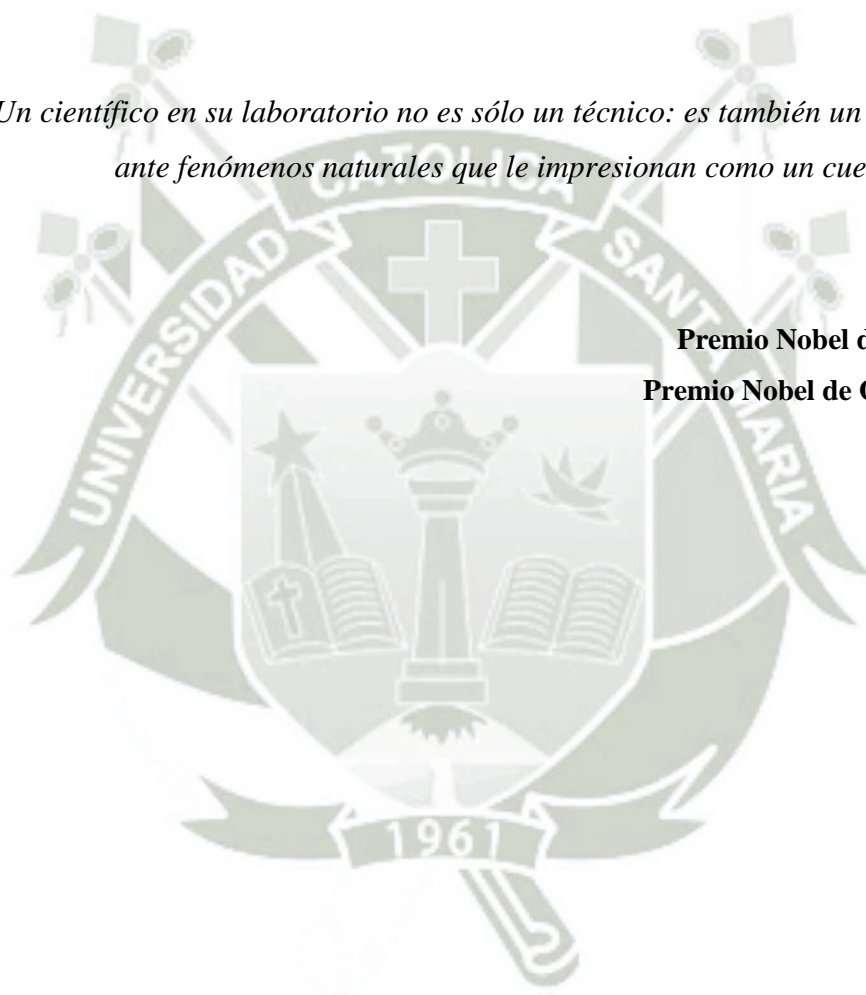
A todas aquellas personas que desinteresadamente me prestaron su ayuda durante estos años de estudio para alcanzar esta meta y a quienes quedo profundamente agradecida.

*"Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado
ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas."*

Marie Curie

Premio Nobel de Física (1903)

Premio Nobel de Química (1911)



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
INTRODUCCIÓN	III
HIPÓTESIS.....	IV
OBJETIVOS	V

CAPÍTULO I

I. MARCO CONCEPTUAL	1
1. Arsénico.....	1
1.1. Definición.....	1
1.2. Exposición al arsénico.....	1
1.3. Toxicidad por arsénico.....	2
2. Introducción a la composición de la corteza terrestre.....	3
2.1. Material en estudio <i>Sillar</i>	8
3. Estudios de adsorción selectiva de iones metálicos.....	10
3.1. Procesos de adsorción	10
3.1.1. Adsorción por óxidos metálicos.....	11
3.1.2. Óxidos de Fe	11
3.2. Estudios de adsorción en el equilibrio.....	12
3.3. Cinética de adsorción	13
3.4. Isotermas de adsorción	15

CAPÍTULO II

II. MATERIALES Y MÉTODOS	17
1. Material de laboratorio.....	17
1.1. Equipos e instrumentos	17
1.2. Reactivos	18
2. Metodología.....	18
2.1. Recolección del material	18
2.2. Caracterización fisicoquímica del sillar	18
2.3. Modificación del sillar por revestimiento con óxidos de hierro.....	19
2.4. Análisis cuantitativo de As (V) por Voltamperometría.....	19
2.4.1. Linealidad.....	20
2.4.2. Precisión.....	20
2.4.3. Exactitud	21

2.4.4.	Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ)	21
2.5.	Remoción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de hierro	22
2.5.1.	Estudio de adsorción en el equilibrio	22
2.5.2.	Cinética de adsorción	23
2.5.3.	Isotermas de adsorción	24
CAPÍTULO III		
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
1.	Recolección del material.....	25
2.	Caracterización y evaluación del material en estudio.....	26
2.1.	Caracterización fisicoquímica	26
2.2.	Composición mineralógica y presencia de metales.....	26
3.	Modificación del material en estudio.....	27
4.	Validación de la técnica voltamperométrica para la determinación de As (V) ..	32
4.1.	Linealidad.....	36
4.2.	Precisión	37
4.2.1.	Repetibilidad	37
4.2.2.	Precisión intermedia.....	38
4.3.	Exactitud.....	38
4.4.	Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).....	39
5.	Remoción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de hierro.....	40
5.1.	Efecto de la masa del adsorbente	41
5.2.	Efecto de la concentración de iones del metaloide.....	43
5.3.	Efecto del tiempo de contacto	44
5.4.	Efecto de la temperatura.....	46
6.	Equilibrio de adsorción.....	47
7.	Cinética de adsorción.....	50
8.	Mecanismo de adsorción	55
CONCLUSIONES		58
RECOMENDACIONES		59
BIBLIOGRAFÍA		60
ANEXOS		67
1.	Análisis de metales presentes en la muestra de sillar por ICP-OES	68

RESUMEN

El arsénico es un elemento tóxico presente en acuíferos y aguas subterráneas debido tanto a fuentes naturales como a actividades antropogénicas, causando la contaminación del recurso hídrico y la exposición de miles de personas a este metaloide, por lo que se requiere de un adecuado tratamiento de aguas contaminadas con arsénico destinadas a consumo humano para garantizar la salud pública. La presente investigación describe la remoción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro en estudios en *batch* llevados a cabo en función de la cantidad del adsorbente, la concentración inicial de la solución contaminada, el tiempo de contacto y la temperatura del sistema. Los datos experimentales del estudio de adsorción en el equilibrio mostraron que el modelo de isoterma de Langmuir presenta un coeficiente de correlación más alto ($R^2 = 0.9855$) que el que presenta el modelo de Freundlich ($R^2 = 0.7268$) a diferentes concentraciones iniciales de As (V) y 0.15 g / 47 mL de concentración del adsorbente determinándose una capacidad máxima de adsorción de 4.84 mg·g⁻¹ después de 2 h; así mismo, el estudio cinético demostró que el modelo de pseudo-primer orden es más adecuado para describir el proceso de adsorción que el modelo de pseudo-segundo orden a una concentración de As (V) de 15 mg·g⁻¹ y 0.15 g / 50 mL de concentración del adsorbente a temperaturas de 283 K, 293 K y 303 K. Los resultados observados en los estudios en *batch* indican que el sillar revestido con óxidos de hierro es un potencial adsorbente para reducir elevadas concentraciones de As (V) en aguas contaminadas.

ABSTRACT

Arsenic is a toxic element and may be found in aquifers and groundwater due to both natural sources and anthropogenic activities causing pollution of water resources and the exposure of people at metalloid, so it requires proper water treatment contaminated with arsenic to ensure public health. The present investigation describes the removal of As (V) by iron oxides-coated sillar in *batch* studies conducted as a function of adsorbent dosage, initial arsenic concentration, contact time and temperature of the system. Adsorption equilibrium data showed that the Langmuir isotherm model has a higher coefficient of correlation ($R^2 = 0.9855$) than the Freundlich isotherm model ($R^2 = 0.7268$) at different initial concentrations of As (V) at 0.15 g / 47 mL of adsorbent concentration, the maximum adsorption capacity was found to be $4.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in 2 hours; likewise, the kinetic study showed that pseudo-first-order model is more suitable to describe the adsorption kinetic data than pseudo-second-order model at concentration of As (V) $15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.15 g / 50 mL of adsorbent concentration at temperatures of 283 K, 293 K and 303 K. The results observed in *batch* studies indicate that iron oxides-coated sillar is a potential adsorbent to reduce elevated levels of As (V) in contaminated water.

INTRODUCCIÓN

Muchas de las actividades que generan divisas para el desarrollo económico de las naciones como la minería, los procesos manufactureros y la agricultura generan contaminación de acuíferos, suelo y aire por metales pesados y metaloides. Sin embargo, es la contaminación del recurso hídrico la más preocupante hoy en día, dada la problemática actual que afronta la humanidad para satisfacer la demanda de agua potable y debido a la alta toxicidad de estos contaminantes para la vida acuática, el ser humano y el ambiente¹.

Miles de personas alrededor del mundo que no cuentan con un adecuado suministro de agua potable se ven forzadas a recurrir al uso de agua subterránea contaminada con metales pesados y metaloides para satisfacer sus necesidades hídricas diarias. Así pues, uno de los contaminantes frecuentemente presente en acuíferos y aguas subterráneas debido tanto a actividad natural como antropogénica es el arsénico². La Organización Mundial de la Salud establece un límite máximo de contaminación por arsénico en aguas destinadas a consumo humano de $10 \mu\text{gL}^{-1}$, valor que muchas veces se ve ampliamente superado en los países en vías de desarrollo, provocando una exposición crónica a este metaloide y los efectos tóxicos que produce³.

Actualmente existen tecnologías eficientes para la remoción de As en agua subterránea y destinada para consumo humano, entre las más empleadas se encuentran la coagulación/filtración, oxidación biológica, oxidación electroquímica, intercambio iónico, entre otras⁴⁻¹⁴. Sin embargo, la necesidad de desarrollar una técnica accesible a la población y que garantice una adecuada calidad del agua ha hecho del uso de adsorbentes puros o modificados¹⁵ una técnica eficiente para estos propósitos. En la presente investigación se estudia el potencial uso de un material mineral característico de la región como material adsorbente para la remoción de arsénico en solución acuosa, obteniendo así un método eficaz, accesible y económico para la purificación del agua destinada a consumo humano.

HIPÓTESIS

Dada la presencia de metales pesados y metaloides en acuíferos y aguas subterráneas y la necesidad de encontrar un método eficaz, accesible y de bajo costo que garantice la purificación de agua para consumo humano, es probable que el uso de sillar revestido con óxidos de hierro como adsorbente permita una adecuada remoción de arsénico (V) en aguas contaminadas.

OBJETIVOS

- 1) Modificar la superficie de las partículas de sillar por revestimiento con óxidos de hierro.
- 2) Validar un método para la determinación cuantitativa de arsénico por voltamperometría.
- 3) Evaluar el efecto de los distintos parámetros que influyen en el proceso de adsorción.
- 4) Evaluar la capacidad de adsorción del sillar revestido con óxidos de hierro haciendo uso de isotermas de adsorción y modelos cinéticos que describan el comportamiento de los datos experimentales.

CAPÍTULO I

I. MARCO CONCEPTUAL

1. Arsénico

1.1. Definición

Es un metaloide cristalino, un elemento natural con características intermediarias entre los metales y los no metales. Está ampliamente distribuido en todo el ambiente, es el 20^{vo} elemento más abundante en la corteza terrestre y es componente de más de 245 minerales, ocupa el 14^{vo} lugar de abundancia en el océano y el 12^{vo} en el cuerpo humano¹⁶.

El arsénico tiene un peso atómico de 74,92 g/mol, tiene un punto de fusión de 614 °C y un punto de ebullición de 817 °C. Perteneció al Grupo VA en el sistema de elementos y existe principalmente en cuatro estados de oxidación: arsenato (As^{V}), arsenito (As^{III}), arsénico (As^0) y arsina ($\text{As}^{-\text{III}}$), siendo el arsenato (As^{V}) la forma más estable de este elemento. Puede estar presente en varias formas químicas en el ambiente, tanto orgánicas como inorgánicas¹⁷. Por lo general, los compuestos inorgánicos de arsénico son más tóxicos que los compuestos orgánicos; sin embargo, ambos representan un riesgo para la salud de los seres vivos expuestos a este metaloide.

1.2. Exposición al arsénico

La presencia de arsénico en los ecosistemas se debe tanto a fuentes naturales como a actividades antropogénicas. Es así que las aguas subterráneas ocupan un lugar importante como fuente de contaminación natural de arsénico en diferentes

países alrededor del mundo, especialmente aquellos en los que la actividad volcánica es característica de su geología¹⁸⁻²⁰.

Por otro lado, actividades como la industria, minería y agricultura aportan cantidades importantes de este contaminante al ambiente²¹, siendo las personas más expuestas a sus efectos tóxicos aquellas que realizan este tipo de actividades. La minería y fundición, procesos industriales, combustión de carbón, el uso de conservantes de la madera, entre otras actividades representan una fuente de contaminación de arsénico para el suelo, cuerpos de agua naturales y aguas subterráneas²²⁻²⁴. Así mismo, el uso de insecticidas, herbicidas y fertilizantes fosfato que se emplean en agricultura con altas concentraciones de arsénico en su composición, contaminan el suelo con trazas de este metaloide que por lixiviación llega a aguas subterráneas²⁵⁻²⁷; mientras que el uso de aguas contaminadas destinadas a la irrigación de cultivos aportan cantidades importantes de arsénico en los alimentos que posteriormente serán consumidos por la población²⁸⁻³⁰.

Sin embargo, la exposición más generalizada a este metaloide se debe a la ingesta de agua destinada a consumo humano contaminada con el mismo, ya sea que se deba a una contaminación natural o antropogénica, llegando a alcanzar altos niveles de concentración, especialmente en países de Asia y América Latina^{31,32}.

1.3. Toxicidad por arsénico

El arsénico es altamente tóxico para todas las formas de vida y sus efectos sobre la salud humana han sido ampliamente estudiados^{3,17,23}. Las especies inorgánicas del arsénico son más tóxicas que las especies orgánicas, siendo capaces de provocar cáncer en los seres humanos, enfermedades cardiovasculares y neurodegenerativas^{33,34}. Así mismo, la exposición crónica a este contaminante está asociado a cambios genéticos y patologías dermatológicas, principalmente el cáncer de piel³⁵. La genotoxicidad, el estrés oxidativo y el daño en el DNA también se han reportado como consecuencia de una exposición continua a altas concentraciones de arsénico³².

2. Introducción a la composición de la corteza terrestre

La Tierra se divide convencionalmente en tres zonas o capas muy bien diferenciadas: la corteza, el manto y el núcleo, cada una con subdivisiones no menos importantes. La corteza es la subdivisión sólida más pequeña, pero la de mayor importancia, pues es la que sirve de sustento a la vida y de la que extraemos recursos³⁶. También denominada como litosfera, representa el 0.4 % de la masa de la Tierra y su profundidad usualmente no supera el 1% del radio del planeta, alrededor de los 40-50 Km de profundidad. Existen dos tipos de corteza: la oceánica, compuesta principalmente por Sílice y Magnesio (SIMA) cuya profundidad esta alrededor de 6-10 Km; y la continental, compuesta por Sílice y Aluminio (SIAL) cuya profundidad varía desde los 35-40 Km hasta 70 Km en zonas montañosas^{36,37}.

La corteza terrestre está conformada por rocas, las mismas que están formadas por conjuntos minerales definidos, su composición y estructura varían de acuerdo al tipo de minerales que las conforman³⁸. Según su origen, las rocas pueden clasificarse en:

Rocas ígneas (L. *ignis*, fuego): están formadas por una masa fundida que en un tiempo estuvo caliente, conocida como magma o lava, la cual se enfrió y cristalizó para formar una roca compuesta de una trabazón de agregados minerales de silicatos³⁸. Las rocas ígneas pueden clasificarse a su vez, con base en su origen, en:

- Intrusivas o plutónicas: aquellas que se han formado por el enfriamiento muy lento del magma a gran profundidad. Los minerales cristalizan en grandes cristales que generalmente pueden identificarse a simple vista, dando origen a una textura granitoidea³⁹.
- Hipabisales: aquellas que no se forman a tanta profundidad como las plutónicas, por lo que el enfriamiento es más rápido, de manera que solo algunos minerales cristalizan en fenocristales y el resto forma una masa de textura microlítica o microcristalina, denominándose al conjunto textura porfiroidea³⁹.

- Extrusivas o volcánicas: aquellas que han sido expulsadas al exterior por volcanes en erupción. Incluyen tanto lava como rocas fragmentarias (piroclásticas). La solidificación se realiza de manera brusca en el exterior, originando una masa de textura microlítica (de cristales pequeños) o vítrea (ausencia de cristalización). En el caso de las rocas fragmentarias o piroclásticas, los clastos pueden tener diferentes tamaños y encontrarse sueltos o cementados³⁹. Según estos criterios se pueden dividir tal como se muestra en la Tabla N° 1.

Tabla 1. Clasificación por tamaño de las rocas volcánicas.

Diámetro	Sueltos	Cementados
> 30 mm	Bloque	Brechas
2 – 30 mm	Lapilli	Tobas
< 2 mm	Cenizas	Cineritas

Fuente: Fadda, G. in *Génesis del Suelo* (Cátedra de Edafología, Universidad Nacional de Tucumán).

Rocas sedimentarias (L. *sedimentum*, asentamiento): se formaron por la acumulación de sedimentos que se consolidaron en rocas duras, firmes, estratificadas. Los sedimentos pueden estar integrados por fragmentos de roca de diferentes tamaños, minerales resistentes, restos de organismos y productos de acción química o de evaporación o mezclas de estos³⁸.

Rocas metamórficas (gr. *meta* + *morphe*, cambio de forma): abarcan aquellos conjuntos minerales que han sufrido ajustes estructurales y mineralógicos a ciertas condiciones físicas o químicas, o combinaciones de ellas, impuestas por la profundidad. La presión, la energía térmica o el calor, y los fluidos químicamente activos, son todos factores que pueden haber intervenido en el cambio de una roca originalmente ígnea o sedimentaria en roca metamórfica. Las rocas metamórficas deben haberse formado por la transformación de otras rocas debajo de la superficie de la Tierra³⁸.

Según F. W. Clarke y H.S. Washington, la corteza terrestre hasta una profundidad de 16 kilómetros está compuesta por 95 % de rocas ígneas, 4 % de pizarra, 0.75 % de arenisca y 0.25 % de caliza, lo que significa que la composición de la corteza terrestre es casi en su totalidad rocas ígneas. Al respecto, los autores antes mencionados han realizado un detallado estudio de la composición de las rocas ígneas que conforman la corteza terrestre, con base en una recopilación de 5159 análisis y recalculado a 100 con la eliminación del H₂O y de los elementos de menor importancia, datos que han sido confirmados por V. M. Goldschmidt, resultado del promedio de 77 análisis de muestras de arcilla glacial de la parte sur de Noruega. Una tercera aproximación la brinda el investigador E. Poldervaart, quien ha llegado a una composición química media para la corteza terrestre en base a cuatro divisiones geológicas principales: la región oceánica profunda, los escudos continentales, las fajas de plegamiento joven y la plataforma y taludes continentales³⁸. Los resultados de todas estas investigaciones se resumen en la Tabla N° 2.

Tabla 2. Composición química de la corteza terrestre (Por ciento, en peso).

	(1) ^a	(2) ^b	(3) ^c
SiO ₂	60.18	59.12	55.2
Al ₂ O ₃	15.61	15.82	15.3
Fe ₂ O ₃	3.14	Fe ₂ O ₃ + FeO	2.8
FeO	3.88	6.99	5.8
MnO	---	---	0.2
MgO	3.56	3.30	5.2
CaO	5.17	3.07	8.8
NaO	3.91	2.05	2.9
K ₂ O	3.19	3.93	1.9
TiO ₂	1.06	0.79	1.6
P ₂ O ₅	0.30	0.22	0.3
H ₂ O	---	3.02	---

^a F. W. Clarke y H.S. Washington, *U.S. Geol. Survey Profess. Paper*, 127,1924

^b V. M. Goldschmidt, *Fortschr. der Mineral, Krist. Petrog.*, 17, 1933

^c E. Poldervaart, *Crust of the Earth, Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 62, 1995

Fuente: Huang, W. *Petrología*. (Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana, 1968).

La composición de la corteza terrestre consta principalmente de compuestos de oxígeno, en especial de silicatos, es decir, compuestos de silicio y oxígeno que pueden estar acompañados de otros elementos como aluminio, sodio, potasio, calcio, magnesio y hierro. Los silicatos comprenden especies tan bien conocidas como el cuarzo, los feldespatos, los piroxenos, los anfíboles y las micas. Estudios de rayos X indican que los silicatos pueden clasificarse en seis grupos bien definidos según las cadenas de tetraedros. El tetraedro es una unidad fundamental de todas las estructuras de los silicatos, y está constituido por un ión silicio e iones oxígeno en las cuatro esquinas (Fig.1) ³⁸.

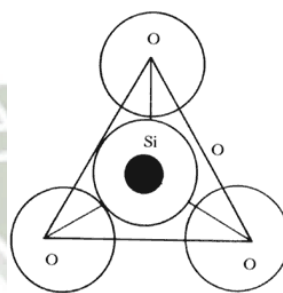


Fig. 1. Grupo tetraédrico de átomos de oxígeno alrededor de silicio SiO₄.

Fuente: Huang, W. *Petrología*. (Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana, 1968).

Los seis grupos principales de silicatos mencionados anteriormente se establecen por los diversos modos de disposición de los tetraedros, ya sea como unidades independientes o formando cadenas (Tabla N° 3).

Tabla 3. Clasificación estructural de los silicatos (En orden de polimerización creciente).

Clasificación	Disposición estructural	Si:O	Ejemplos
Nesosilicatos	Tetraedros independientes	1:4	Olivino, Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
Sorosilicatos	Dos tetraedros compartiendo un oxígeno	2:7	Melilita, Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
Ciclosilicatos	Anillos cerrados de tetraedros, compartiendo cada uno dos oxígenos	1:3	Berilo, Be ₃ Al ₃ Si ₆ O ₁₈
Inosilicatos	Cadenas sencillas continuas de tetraedros, compartiendo cada uno dos oxígenos	1:3	Grupo de los piroxenos Enstatita, MgSiO ₃ Hiperstena, FeSiO ₃

Inosilicatos	Cadenas dobles continuas de tetraedros, compartiendo alternadamente dos y tres oxígenos	4:11	Grupo de los anfíboles Antofilita, $Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
Filosilicatos	Láminas continuas de tetraedros, compartiendo cada uno tres oxígenos	2:5	Talco, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ Flogopita, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Tectosilicatos	Esqueletos continuos de tetraedros, compartiendo cada uno los cuatro oxígenos	1:2	Cuarzo, SiO_2 Feldespato potásico, $KAlSi_3O_8$ Nefelina, $NaAlSi_3O_8$

Fuente: Huang, W. *Petrología*. (Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana, 1968).

Tabla 4. Composición mineral media de todas las rocas ígneas.

Cuarzo.....	12.4
Feldespato alcalino (Or, Ab).....	31.0
Plagioclasa.....	29.2
Piroxeno.....	12.0
Hornblenda.....	1.7
Biotita.....	3.8
Muscovita.....	1.4
Olivino.....	2.6
Nefelina.....	0.3
Minerales opacos.....	4.1
Clorita y serpentina.....	0.6
Apatita.....	0.6
Esfena.....	0.3
Total.....	<hr/> 100.0

Fuente: Huang, W. *Petrología*. (Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana, 1968).

De los 1700 minerales que se conocen, aproximadamente 50 de ellos son minerales formadores de rocas, de los cuales 30 son los más comunes. Las rocas ígneas están compuestas por un número reducido de minerales comunes, además de ciertos óxidos, titanatos, fosfatos, fluoruros y otros silicatos, presentes en pequeñas cantidades y que carecen de importancia para determinar la composición macroscópica de las rocas³⁸. Barth en su obra *Theoretical Petrology* publicada en 1952 ha tabulado la composición mineral media de todas las rocas ígneas, en lo que se conoce como la tabla de Barth (Tabla N° 4).

2.1. Material en estudio *Sillar*

La denominación *sillar* es solo de carácter local en Arequipa, siendo técnicamente conocido como tufo piroclástico, toba volcánica y/o ignimbrita, roca ígnea compuesta de fragmentos de roca y fenocristales en una matriz de fragmentos vítreos. Así pues, el termino *sillar* hace referencia al producto del flujo piroclástico en el que, por efecto de la presión y la temperatura, se produce la soldadura y la desvitrificación dando lugar a la nucleación y crecimiento de determinadas fases cristalinas inmersas en una matriz vítrea residual de tipo fragmentado⁴⁰. Presenta una coloración que comprende tonos que van desde el blanquecino hasta el gris, pasando por tonos amarillentos y tonos salmón, que dan origen al denominado *sillar rosado*; no obstante, el de mayor uso como material de construcción y ornamentación es el *sillar blanco*⁴¹.

La composición química del *sillar* queda detallada en el análisis por Fluorescencia de Rayos X realizado en el Laboratorio de análisis químico del Instituto Cerámica y Vidrio, CSIC-España⁴⁰ (Tabla N°5).

Uno de los afloramientos de *sillar* más importantes en el Perú se encuentra ubicado en la Quebrada de Añashuayco, al noreste de la ciudad de Arequipa. Su localización está determinada por las siguientes coordenadas UTM: 8 192 365 m Norte y 223 806 m Este, con una altitud de 2 545 msnm, en el asentamiento humano Villa Salvador; y 8 182 237 m Norte y 214 495 m Este, con una altitud de 1 969

msnm, en la quebrada de Añashuayco, en el distrito de Uchumayo⁴¹. Sin embargo, se han realizado estudios en los que se puede diferenciar hasta cuatro afloramientos de *sillar* situados alrededor de la ciudad de Arequipa: la toba cuaternaria de Yura; la ignimbrita del aeropuerto de Arequipa, pudiendo diferenciarse en sillar blanco y sillar rosado; la ignimbrita de La Joya y la ignimbrita del Río Chili; diferenciados principalmente por características de la toba vítrea que les dio origen, el grado de soldadura, extensión y volumen del afloramiento, entre otras; mientras que su composición química y mineralógica es esencialmente la misma, variando solo la proporción de los minerales que los componen⁴².

Tabla 5. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X (Por ciento, en peso).

Composición	Sillar blanco	Sillar rosado
SiO ₂	73.6	75.5
Al ₂ O ₃	13.6	13.5
K ₂ O	4.23	4.64
Na ₂ O	3.94	3.44
Fe ₂ O ₃	1.41	1.60
CaO	1.20	1.14
TiO ₂	0.24	-
MgO	0.20	0.21
MnO	0.06	0.09
SO ₃	0.06	0.04
P ₂ O ₅	0.05	0.05
ZrO ₂	0.04	0.04
SrO	0.03	0.04
P.C.	1.02	3.20

Fuente: Guzmán, R. *et al.* Caracterización y agentes de alteración del sillar como base de estudio para la preservación de los monumentos históricos de la ciudad de Arequipa. *Acta Microsc.* **16**, 3–4 (2007).

3. Estudios de adsorción selectiva de iones metálicos

3.1. Procesos de adsorción

El proceso de adsorción puede definirse como un fenómeno de interacción entre el soluto y el sólido adsorbente a través de fuerzas físicas o químicas, proceso que se da principalmente en la superficie de la especie adsorbente⁴³.

La adsorción física o *fisisorción* tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals, es un fenómeno con un grado de especificidad relativamente bajo ya que la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie sino que es libre de trasladarse a través de ella, así mismo es capaz de formar varias capas sobre la superficie del adsorbente a altas presiones relativas. Una molécula que ha sido adsorbida por un proceso físico conserva su forma original después del proceso de desorción. La *fisisorción* es siempre un proceso exotérmico⁴⁴.

La adsorción química o *quimisorción* involucra la formación de compuestos químicos debido a que las moléculas quimisorbidas están unidas por enlaces químicos a los sitios reactivos de la superficie del adsorbente por lo que el proceso de adsorción permite la formación de una sola capa sobre la superficie del mismo. La energía de un proceso de quimisorción es del mismo orden de magnitud que el cambio de energía en una reacción química comparable. Si una molécula adsorbida químicamente se somete a reacciones químicas de disociación, pierde su forma original y no puede ser recuperada por desorción⁴⁴.

El mecanismo de retención que se observa en el proceso de adsorción permite diferenciarlo de otros dos fenómenos: la absorción y el intercambio iónico. El fenómeno de absorción puede definirse como la penetración uniforme del soluto dentro del material adsorbente distribuyéndose en su estructura según la similitud entre las propiedades polares tanto del soluto como del adsorbente, incluso se le puede considerar como una forma de disolución de las especies adsorbidas en el material adsorbente⁴³.

Por otra parte, el intercambio iónico es un fenómeno en el que el soluto presente en una disolución se retiene mediante la interacción electrostática con los grupos iónicos del intercambiador, que puede definirse como un material sólido o líquido que contiene posiciones fijas cargadas positiva o negativamente, las cuales están neutralizadas por los correspondientes contraiones, estos son iones lábiles y en una disolución electrolítica pueden intercambiarse por una cantidad estequiométricamente equivalente de iones de carga de igual signo. Este proceso es reversible salvo contadas excepciones⁴³.

3.1.1. Adsorción por óxidos metálicos

Muchos de los adsorbentes usados en el tratamiento de aguas residuales son sólidos microporosos generalmente sintéticos, tales como carbón activado, zeolitas, arcillas, óxidos metálicos, entre otros, cuyo mecanismo de adsorción corresponde con la transferencia de soluto de la solución al sólido y a las interacciones entre el soluto y la superficie del adsorbente⁴⁵. Óxidos metálicos como la alúmina y la sílice pueden ser preparados fácilmente en un estado estable de gran superficie específica; mientras que otros óxidos como el de hierro, níquel y zinc tienden a tener áreas superficiales menores pero específicas y con actividad catalítica⁴⁶, es así que algunos de estos óxidos son buenos adsorbentes de iones metálicos en solución, ya que su superficie específica y los grupos funcionales presentes en su superficie les dan una capacidad potencial de formación de complejos de superficie para un gran número de iones metálicos o compuestos orgánicos en medio acuoso⁴⁵.

3.1.2. Óxidos de Fe

La unidad estructural básica de los óxidos de Fe es un centro metálico catiónico unido a seis oxígenos. Al reducirse drásticamente el tamaño de los oxígenos en relación al catión metálico se obtiene una disposición octaédrica. El octaedro puede ligarse con otros de tres maneras: compartiendo una esquina (1 O), compartiendo bordes (2 O), o caras (3 O)⁴⁷.

Los óxidos de hierro se encuentran naturalmente en sus formas minerales como goetita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), ferrihidrita (Fe₃HO₈.4H₂O) y lepidocrocita (γ -FeOOH). Los óxidos de hierro son producidos por la precipitación de sales férricas pero los productos pueden variar en su estructura química, composición y características físicas^{47,48}.

Los óxidos de hierro han mostrado una excepcional capacidad para remover iones metálicos de medios acuosos, especialmente As (III) y As (V)⁴⁸⁻⁵¹. Sin embargo, en las últimas décadas se ha dado mayor interés al uso de materiales inorgánicos revestidos con óxidos de hierro para la remoción de metales pesados y metaloides⁵²⁻⁵⁵. A pesar de que no se ha establecido un mecanismo de adsorción claro para estos procesos, se cree que la formación de complejos y la sustitución de iones oxidrilo unidos al hierro podrían estar implicados⁵⁶.

3.2. Estudios de adsorción en el equilibrio

Para determinar la capacidad de adsorción de un determinado adsorbente y el máximo grado de adsorción que puede alcanzar bajo un conjunto de condiciones dadas es necesario determinar el equilibrio que se establece entre la disolución y la cantidad de soluto adsorbido⁵⁷, esto se conoce como estudio de adsorción en el equilibrio, y puede realizarse experimentalmente con el método *batch* utilizando un equipo de jarras, con agitación constante del adsorbente, o con el método en *columna*, simulando el movimiento dinámico de la solución a través del adsorbente que se encuentra en forma de lecho fijo.

En casos en los que las variables relevantes son constantes; exceptuando la concentración del soluto de interés, por ejemplo, de un ión metálico; las correlaciones de datos de un estudio de adsorción pueden hacerse mediante el uso de expresiones matemáticas como las propuestas por Langmuir o Freundlich, que relacionan el grado de adsorción a la concentración del soluto en la disolución. Sin embargo, estas ecuaciones no pueden predecir el efecto que tendrán otras variables

que afecten la disolución, como pH, fuerza iónica o tipo de electrolito, sobre el grado de adsorción del adsorbente, especialmente al tratarse de especies iónicas⁵⁷.

Los modelos de adsorción de especies iónicas sobre interfaces sólidas en medios acuosos generalmente representan tres fenómenos: procesos de carga de la superficie del adsorbente, efectos electrostáticos y formación de complejos entre las especies iónicas en solución y los sitios ionizados de la superficie del adsorbente, siendo esta reacción la que cada modelo busca representar de manera distinta. Otro aspecto que es considerado en estos modelos es la presencia de la doble capa eléctrica en las superficies de adsorción, formadas a partir de las cargas en la superficie de adsorción y la variación de la concentración de la solución iónica con la distancia desde la superficie. Así, el modelo de formación de complejos de superficie se utiliza principalmente para el estudio de la adsorción de cationes o aniones sobre la superficie de óxidos hidratados, basado en el concepto de la carga de superficie del adsorbente, originado por el comportamiento anfótero de los grupos $-OH$, con lo que se estaría asumiendo que una reacción química específica genera la carga superficial del adsorbente. Este proceso puede describirse con las siguientes reacciones:



Donde S es el área superficial de una partícula del adsorbente. Se han propuesto varias versiones de este modelo, por lo que se han desarrollado varios modelos matemáticos diferentes en aspectos importantes pero todos basados en el modelo de formación de complejos de superficie⁵⁷.

3.3. Cinética de adsorción

El estudio cinético de los procesos de adsorción permite investigar sobre el posible mecanismo y la interacción entre el soluto, llamado también adsorbato, y el

adsorbente⁵⁸. Un mecanismo de adsorción adecuadamente asumido debería dar predicciones correctas tanto para la adsorción en el equilibrio como para la cinética de adsorción⁵⁷. Por lo general, los experimentos en *batch* que involucran metales traza y la presencia de óxidos hidratados en la superficie de los adsorbentes muestran un comportamiento cinético de dos etapas: una adsorción inicial muy rápida por unos pocos minutos, seguida de un largo periodo de adsorción mucho más lenta, este último paso, dependiendo de la naturaleza del óxido, puede tardar desde unas pocas horas a varios días en alcanzar el equilibrio⁵⁷. Estos estudios en *batch* permiten determinar experimentalmente la capacidad de adsorción mediante las siguientes ecuaciones:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{M} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde q_e y q_t son la cantidad de metal traza adsorbido por gramo de adsorbente en equilibrio y en un tiempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 es la concentración inicial del metal traza ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e y C_t son las concentraciones del metal traza en equilibrio y en un tiempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V es el volumen de la solución (mL) y M es la masa del adsorbente (g).

Para evaluar el orden cinético del proceso de adsorción de metales traza y metaloides generalmente se aplica el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden⁵⁹⁻⁶². La velocidad de adsorción depende del gradiente de concentración⁶¹. En el caso de pseudo-primer orden, la velocidad de adsorción es proporcional al gradiente de concentración (ΔC), por lo que se plantea la siguiente ley de velocidad de adsorción:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primero orden ($1/\text{min}$). Después de la integración y la aplicación de las condiciones límite, $t = 0$ y $q_0 = 0$; se obtiene la siguiente forma linear de la *Ec. 3*:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Ecuación 4}$$

Por otra parte, en el caso de pseudo-segundo orden, la velocidad es proporcional al cuadrado del gradiente de concentración (ΔC^2), planteándose la siguiente ley de velocidad de adsorción:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$). Para las condiciones límite, $t = 0$ y $q_0 = 0$; la forma integrada y linear de la *Ec. 5* es:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Ecuación 6}$$

3.4. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción describe en forma gráfica la relación de concentración de una sustancia (adsorbato) entre una fase acuosa y la cantidad de ella que es adsorbida por unidad de masa de una superficie adsorbente. Estos estudios se realizan en condiciones de presión, temperatura y cantidad de adsorbente constantes⁶³. Las isotermas de adsorción permiten evaluar el efecto de la concentración del adsorbato sobre el proceso de adsorción en condiciones óptimas.

Las ecuaciones de isothermas desarrolladas por Langmuir y Freundlich son frecuentemente utilizadas para describir cuantitativamente el efecto del incremento en las concentraciones de metales y metaloides como adsorbato en fase acuosa sobre la superficie del adsorbente cargada con el mismo adsorbato^{49,58,59,61,64}. El modelo de Langmuir asume la adsorción en monocapa de forma homogénea sobre la superficie del adsorbente con un número finito de sitios idénticos de interacción; mientras que el modelo de Freundlich es de naturaleza empírica y permite asumir la adsorción en multicapa⁵⁹.

La forma linear de la isoterma de Langmuir puede describirse con la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Ecuación 7

Donde q_e es la capacidad de adsorción del metal o metaloide en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e es la concentración del metal o metaloide en el equilibrio, k_L es la constante de isoterma de Langmuir, que está relacionada con la energía libre de adsorción; q_m es la máxima capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

La forma linear de la isoterma de Freundlich está dada por la siguiente ecuación:

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Ecuación 8

Donde q_e es la capacidad de adsorción del metal o metaloide en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración del metal o metaloide en el equilibrio, k_f es la constante de isoterma de Freundlich, la cual está relacionada con la eficiencia del proceso de adsorción; n es el factor de heterogeneidad, una variable adimensional indicativa de la favorabilidad del proceso de adsorción. Si el valor de n está en el rango de 0-10 es indicativo de *quimisorción*.

CAPÍTULO II

II. MATERIALES Y MÉTODOS

1. Material de laboratorio

1.1. Equipos e instrumentos

- Vórtex VWR® Analog Vortex Mixer
- Agitador magnético con calefacción Gallenkamp® Magnetic
- Estufa de esterilización UM-200, Memmert®
- Mufla FB1300 Furnace Thermolyne™
- Ultrasonido Branson® 2510
- Micropipetas automáticas de 2-20 μL , 20-200 μL y 100-1000 μL Eppendorf® Research
- Material de vidrio
- Balanza analítica OHAUS Pioneer® PA-214
- Tamices USA Standard Testing Sieve ADVANTECH #200, #100, #40 y #20.
- pHmetro digital 827 pH lab, Metrohm®
- Conductímetro SCHOTT Instruments handylab LF 11
- Purificador Simplicity®UV, Merck
- Equipo de adsorción de ocho estaciones acoplado a un sistema de termorregulación
- Centrífuga Hettich® Zentrifugen EBA 20
- Espectrofotómetro de Emisión Óptica con Plasma Inducido por Acoplamiento Optima8000 de Perkin Elmer
- Digestor microondas Mars6 230/60 CEM®
- Estación voltamperométrica 797 VA Computrace, Metrohm®

1.2. Reactivos

- Ácido nítrico suprapure MERCK®
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado MERCK®
- Hidróxido de sodio MERCK®
- Arseniato de sodio heptahidratado MERCK®
- Cloruro de potasio MERCK®
- Ácido clorhídrico J. T. Baker®
- L-cisteína MERCK®
- Solución estándar de Arsénico MERCK®
- Solución estándar de Cobre MERCK®
- Solución estándar de Selenio MERCK®
- Solución estándar de Hierro MERCK®

2. Metodología

2.1. Recolección del material

La muestra de sillar que servirá como material de estudio en la presente investigación debe ser recolectada de una de las zonas de afloramiento de sillar más importantes de Arequipa, se tomará una muestra de aprox. 2 kg de sillar evitando la pulverización de la misma, para posteriormente ser transportada en bolsa de papel y almacenada en un ambiente fresco.

2.2. Caracterización fisicoquímica del sillar

Con la finalidad de analizar las principales características fisicoquímicas del sillar se realizarán pruebas de determinación de pH, conductividad eléctrica (CE), humedad residual y contenido de materia orgánica en el laboratorio. Así mismo, se espera contar con una acertada caracterización mineralógica basada en resultados brindados por investigaciones previas⁴⁰.

2.3. Modificación del sillar por revestimiento con óxidos de hierro

Para la modificación del sillar se sigue el procedimiento propuesto por Thirunavukkarasu *et al.*⁵⁶, que consiste en un acondicionamiento previo y dos etapas de revestimiento:

Acondicionamiento: El sillar se tamiza para obtener partículas de diámetro de 150 μm – 425 μm , posteriormente se mantiene empapado en una solución de ácido nítrico 0.1 M durante 24 horas, se enjuaga con agua destilada y se seca a 383 K.

I Etapa de revestimiento: Se prepara una solución de nitrato férrico 2 M y se neutraliza con hidróxido de sodio 10 M, se homogeniza y se agrega el sillar agitando constantemente la mezcla, se seca durante 4 horas a 383 K. Finalmente se lleva a la mufla por 3 horas a 823 K y se deja enfriar a temperatura ambiente.

II Etapa de revestimiento: Se prepara una solución de nitrato férrico 6 M y se neutraliza con hidróxido de sodio 10 M, se homogeniza y se agrega el sillar agitando constantemente la mezcla, se seca durante 20 horas a 383 K. Se disgrega mecánicamente y se tamiza para obtener partículas de diámetro de 150 μm – 425 μm . Finalmente se lleva a la estufa por 4 horas a 383 K, debe repetirse tres veces este último paso.

2.4. Análisis cuantitativo de As (V) por Voltamperometría

Para obtener resultados precisos y confiables se debe disponer de una técnica analítica adecuada. En la presente investigación, el método empleado para la determinación del metaloide de interés será la voltamperometría de redisolución catódica, usando una estación voltamperométrica 797 VA Computrace de Metrohm®, que consta básicamente de una fuente de voltaje, una celda electroquímica y tres electrodos dentro de esta: un electrodo de gota colgante de mercurio (HDME), un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl 3 M⁶⁵.

Una vez establecida la técnica voltamperométrica es necesario validarla, es decir, confirmar y documentar que los resultados obtenidos serán confiables. Los parámetros de validación que serán evaluados serán linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación, tal como se establece en la USP 37⁶⁶.

2.4.1. Linealidad

Es la capacidad de obtener resultados que son directamente, o por medio de una transformación matemática definida, proporcionales a la concentración del analito en una muestra en un rango dado. Este parámetro nos permite obtener un modelo que describa con precisión la relación concentración-respuesta.

El rango de un procedimiento analítico puede definirse como el intervalo entre las concentraciones superior e inferior (incluyendo estos), en el que se puede determinar el analito en una muestra con un nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad.

2.4.2. Precisión

Puede definirse como el grado de concordancia entre los resultados de las pruebas individuales cuando se realiza una serie de repeticiones en una muestra homogénea. La precisión de un procedimiento analítico usualmente es expresada como la desviación estándar o el coeficiente de variación de una serie de mediciones. Se puede considerar:

- **Repetibilidad:** Se refiere a la utilización del procedimiento analítico durante un periodo corto, por el mismo analista, con el mismo equipo.

- **Precisión intermedia:** Expresa la variación dentro de un laboratorio, tales como diferentes días, diferentes analistas o equipos distintos.

2.4.3. Exactitud

La exactitud de un procedimiento analítico es la cercanía de los resultados obtenidos por el mismo procedimiento al valor real. Se calculará como el porcentaje de recuperación en la valoración de una cantidad conocida de analito añadida sobre la muestra.

2.4.4. Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ)

El LOD es la mínima cantidad de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones experimentales establecidas. El LOQ es la mínima cantidad de analito en una muestra que puede ser determinada con aceptable precisión y exactitud, bajo las condiciones experimentales establecidas. Ambos parámetros pueden ser determinados mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{LOD} = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 9

$$\text{LOQ} = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 10

Donde b es la pendiente y Y_{bl} es el intercepto en el eje y de la ecuación obtenida en la curva del parámetro de linealidad; S_{bl} es el intercepto con el eje y y se halla a partir de una recta considerando la concentración del metaloide de interés en el eje de las abscisas y las desviaciones estándar de su respectiva respuesta, como eje de las ordenadas; n es el número de puntos considerados para construir las rectas mencionadas.

2.5. Remoción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de hierro

Todos los estudios del proceso de adsorción de la presente investigación se llevaran a cabo en *batch* empleando para ello un equipo de adsorción de ocho estaciones acoplado a un sistema de termorregulación. Este equipo trabaja a un rango de temperatura de 10°C a 40°C (283 K a 313 K), por medio de un método baño maría caliente (resistencia eléctrica) / frío (peltier) regulado por un controlador de temperatura digital WH7016K y acoplado a una bomba de circulación. El movimiento giratorio de las paletas del equipo está dado por un sistema de poleas, siendo el rango de velocidad de 100 rpm a 450 rpm.

Se realiza experimentos en *batch* haciendo un análisis de las soluciones preparadas de arseniato de sodio al inicio y al término del proceso de adsorción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de hierro para evaluar parámetros que incluyen la cantidad del adsorbente, pH de la solución y temperatura del sistema, sobre el tiempo en el que el proceso de adsorción alcanza el equilibrio, y así establecer las condiciones óptimas para determinar la capacidad de adsorción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de hierro y el porcentaje de remoción que puede alcanzar.

2.5.1. Estudio de adsorción en el equilibrio

Con la finalidad de calcular experimentalmente la capacidad de adsorción en el equilibrio, se determina el tiempo de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción de una cantidad fija del adsorbente en estudio en contacto con 50 mL de una disolución de arseniato de sodio, a una temperatura del sistema de 293 K y con agitación constante. Se tomaran alícuotas a diferentes tiempos, se centrifugaran y se analizaran mediante una técnica voltamperométrica que permita la cuantificación del metaloide de interés.

Al determinarse la concentración de As (V) en las muestras analizadas en función del tiempo se puede establecer el equilibrio al mantenerse constante

la concentración, con ello se puede decir que se alcanzó el equilibrio de adsorción lo que hará posible determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio.

2.5.2. Cinética de adsorción

Se realizaron estudios cinéticos a diferentes temperaturas (283 K, 293 K y 303 K) para investigar sobre el posible mecanismo de adsorción y la interacción entre el metaloide de interés y el adsorbente en estudio. Para evaluar el orden cinético del proceso de adsorción se aplicaron el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden, cuyas ecuaciones se expresan en su forma linear a continuación.

Modelo de pseudo-primer orden:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

Ecuación 11

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden ($1/\text{min}$).

Modelo de pseudo-segundo orden:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Ecuación 12

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$).

2.5.3. Isotermas de adsorción

Se llevaran a cabo estudios de las isotermas de adsorción para evaluar el efecto de la concentración del metaloide en estudio sobre el proceso de adsorción en condiciones de presión, temperatura y cantidad de adsorbente constantes. Para ello se emplearan las ecuaciones de isotermas desarrolladas por Langmuir y Freundlich.

La forma linear de la isoterma de Langmuir puede expresarse como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del metaloide en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sorbente}}$); C_e es la concentración del metaloide en el equilibrio, k_L es la constante de isoterma de Langmuir, que está relacionada con la energía libre de adsorción; q_m es la máxima capacidad de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sorbente}}$).

La forma linear de la isoterma de Freundlich está dada por la siguiente ecuación:

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del metaloide en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sorbente}}$), C_e es la concentración del metaloide en el equilibrio, k_f es la constante de isoterma de Freundlich, la cual está relacionada con la eficiencia del proceso de adsorción; n es el factor de heterogeneidad, una variable adimensional indicativa de la favorabilidad del proceso de adsorción. Si el valor de n está en el rango de 0-10 es indicativo de *quimisorción*.

Se tomó una muestra de sillar de aproximadamente 2 kg, para su posterior transporte en bolsas de papel hasta laboratorio donde se llevó a cabo el proceso de caracterización, proceso que requirió la desintegración y tamizaje de la muestra para obtener partículas de 75 μm - 150 μm ; 150 μm - 425 μm y 425 μm - 850 μm .

2. Caracterización y evaluación del material en estudio

2.1. Caracterización fisicoquímica

Para las pruebas de caracterización se utilizó sillar del tamaño de partícula de 150 μm - 425 μm , dada la mayor facilidad para su manipulación. Entre las características físicas más resaltantes del material en estudio se puede señalar que presenta una textura limoso-arenosa fina, color blanquecino y muy baja solubilidad. Además, como principales características químicas presenta un pH de 8.1, lo que indica que es un material moderadamente alcalino, debido principalmente a la presencia de carbonatos, lo cual fue evidenciado también por la efervescencia observada durante la adición de HCl 0.1 N sobre el material en estudio. Así mismo, presenta una conductividad eléctrica (CE) de 1.27 $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$ lo que indica que se trata de un material no salino. Por otro lado, presenta una humedad residual de 0.23 % y un contenido de materia orgánica de 0.33 %, con lo que se puede concluir que el material en estudio está compuesto por minerales principalmente.

2.2. Composición mineralógica y presencia de metales

La composición mineralógica del material en estudio está basada en la investigación de Lebti *et. al.*⁴². Según la ubicación del punto de recolección de muestra, se trataría de sillar proveniente del afloramiento de Ignimbrita de La Joya (LJI). El sillar muestra una composición mineralógica similar al de otras rocas ígneas³⁸, variando solo la proporción de los minerales que la componen, es así que según el estudio de Lebti *et. al.*, la ignimbrita de La Joya presenta el contenido de cuarzo (SiO_2) y sanidina (KAlSi_3O_8) más alto de todas las ignimbritas de Arequipa.

Para la determinación de metales presentes en la muestra de sillar se realizó un barrido por ICP-OES. De los 30 elementos analizados (Anexo 1), se determinó la presencia de 11 elementos en cantidades cuantificables por el método empleado, resultados que se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Metales presentes en la muestra de sillar recolectado.

Elemento químico	Concentración en muestra de sillar ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Ag	0.134
Ba	0.941
Cu	1.727
Fe	0.119
K	12.929
Li	0.002
Mg	3.430
Mo	2.444
Na	21.009
Sr	0.755
Ti	11.959

Según los resultados obtenidos, se observa la presencia de metales alcalinos y alcalinos térreos como Na, K y Mg en altas concentraciones, del mismo modo se observa la presencia de algunos metales pesados en menores concentraciones. Especial interés genera la presencia Fe y Ti en la muestra analizada, ya que sugieren la presencia de óxidos de estos metales como parte de la composición mineralógica de la misma.

3. Modificación del material en estudio

Para la modificación de sillar por revestimiento con óxidos de hierro se utilizó 25 g de muestra de tamaño de partículas de $150\ \mu\text{m}$ - $425\ \mu\text{m}$, ya que permite una mejor manipulación que las partículas de menor tamaño y no reduce de forma considerable la superficie específica de las partículas.

Los óxidos de hierro son producidos por la precipitación de sales férricas siendo los productos más frecuentes formas cristalinas como goetita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), ferrihidrita (Fe₅HO₈.4H₂O) y lepidocrocita (γ -FeOOH), los que se diferencian entre sí en estructura química, composición y características físicas^{47,48}.

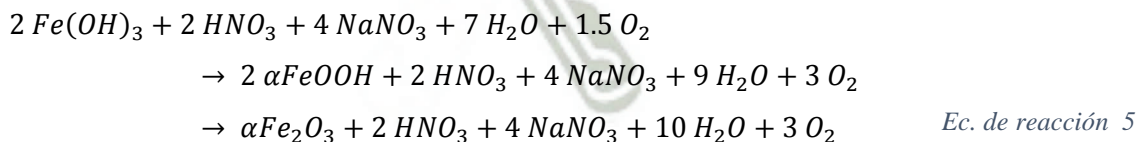
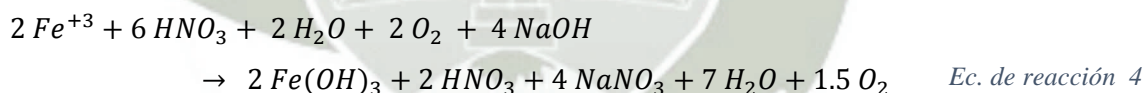
La modificación del material en estudio se llevó a cabo según el procedimiento propuesto por Thirunavukkarasu *et al.*⁵⁶ para el revestimiento de arena con óxidos de hierro, con algunas modificaciones. Este procedimiento requirió un proceso de acondicionamiento previo que consta de mantener sumergida la muestra de sillar en una solución de ácido nítrico 0.1 M durante 24 horas, posteriormente se enjuaga tres veces con agua destilada y se seca a $383\text{ K} \pm 1\text{ K}$ por 20 horas, para luego dejarla enfriar a temperatura ambiente.

Para la primera etapa del proceso de revestimiento se disolvió 7.5 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O en 25 mL de agua destilada, se agregó 2.5 mL de NaOH 10 M y se homogenizó de manera constante. Se observó la formación de un precipitado gelatinoso de color pardo rojizo que sugiere la formación de Fe(OH)₃, compuesto que es el principal precursor de otros óxidos de hierro como la goetita (α -FeOOH) y la hematita (α -Fe₂O₃)^{68,69}. Se agregó la muestra de sillar agitando constantemente la mezcla, homogenizando por espacio de 10 minutos, posteriormente se calentó por 4 horas a $383\text{ K} \pm 1\text{ K}$ y después por 3 horas a $823\text{ K} \pm 1\text{ K}$. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

En la segunda etapa del proceso, 25 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O se disolvieron en 22 mL de agua destilada, se agregó 5 mL de NaOH 10 M, mientras se homogenizaba se agregó el sillar obtenido del proceso anterior agitando constantemente la mezcla, posteriormente se calentó durante 20 horas a $383\text{ K} \pm 1\text{ K}$. Después de enfriar a temperatura ambiente, se disgregó mecánicamente y se tamizó nuevamente para obtener partículas de 150 μm – 425 μm . Finalmente se calentó por 4 horas a $383\text{ K} \pm 1\text{ K}$ y se dejó enfriar a temperatura ambiente por 20 horas, este ciclo de calentamiento/enfriamiento se repitió tres veces.

Durante la segunda etapa del proceso de revestimiento se realizó una medición de pH de la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ registrándose un pH de 2.12; así mismo, posterior a la adición de NaOH 10 M, se registró un pH de 1.28. La acidificación de la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se debe a que la disolución en agua de una sal procedente de un ácido fuerte y una base débil tiene una reacción ácida^{70,71}, ya que serán los iones H^+ del ácido fuerte los que se quedarán libres en la solución (Ec. de reacción 3); por otro lado, la adición de NaOH no neutraliza la solución, ya que la concentración de H^+ en la solución no disminuye considerablemente con la formación de los otros compuestos (Ec. de reacción 4).

La formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en la solución en la que se encuentra sumergida la muestra de sillar permitió que por calentamiento se lleven a cabo reacciones de deshidratación y deshidroxilación que den como producto final $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁷² (Ec. de reacción 5). Las posibles reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de revestimiento de sillar con óxidos de hierro hasta la formación de goetita y hematita se detallan a continuación:



Tanto la goetita como la hematita son las estructuras cristalinas más estables de entre todos los óxidos de hierro y por lo general, los productos finales de las transformaciones de otros óxidos de hierro^{73,74}, tal como se describe en la Ec. de reacción 5. La goetita presenta una estructura que consta de cadenas dobles de octaedros de borde compartido que se unen a otras cadenas dobles compartiendo las

esquinas y por puentes de hidrógeno; mientras que la hematita se compone de láminas de octaedros que comparten un borde y que están conectadas entre sí por bordes y caras compartidas. Ambas estructuras presentan isoestructuras de otros óxidos metálicos, recibiendo denominaciones de las mismas, *diáspora* ($\alpha\text{-AlOOH}$) para la goetita y *corundum* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) para la hematita⁴⁷. Ambos minerales, goetita y hematita, presentan estructuras basadas en la formación *hexagonal close packed (hcp)*, es decir, un catión encerrado por aniones formando una estructura hexagonal. En el caso de la goetita cada átomo de Fe estará rodeado de tres O^{2-} y tres OH^- para dar octaedros $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, siendo su estructura descrita en términos de estos octaedros; mientras que en el caso de la hematita cada átomo de Fe estará rodeado octaédricamente por seis átomos de O^{2-} ^{73,75}.

Considerando las estructuras de los óxidos de hierro formados durante el proceso de revestimiento y la composición mineralógica del sillar, se plantea un posible mecanismo de reacción que explica la modificación del material en estudio por los óxidos de hierro (Fig. 3).

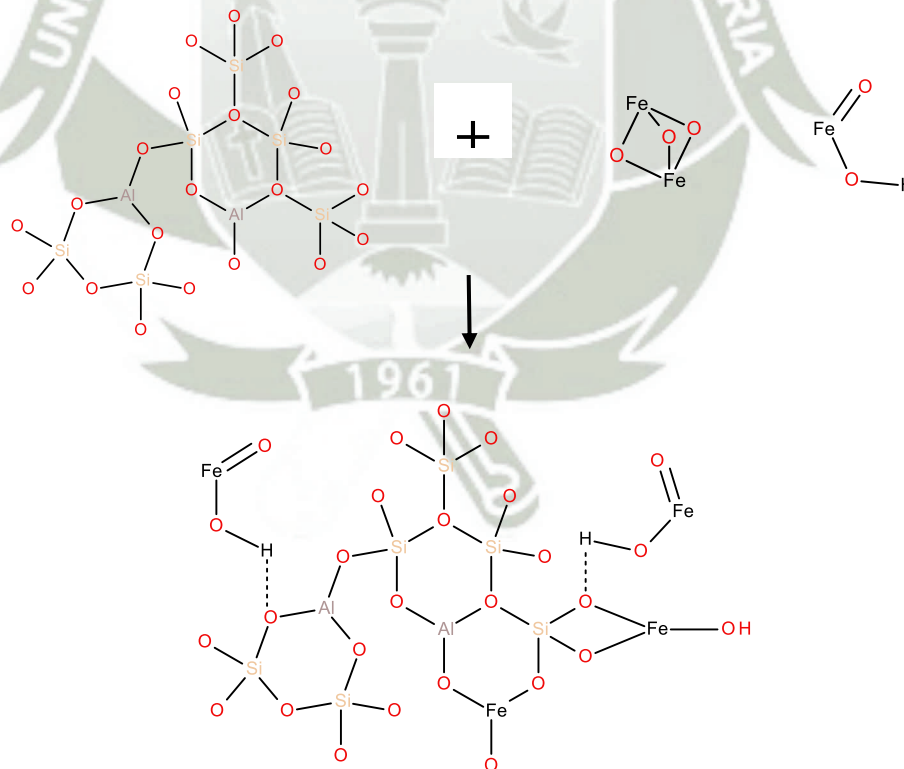


Fig. 3. Posible mecanismo de modificación del sillar por óxidos de hierro.

Las áreas superficiales específicas de la goetita y la hematita están en el intervalo de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente⁷³. Dada las reacciones propuestas, se asume que el sillar revestido con óxidos de hierro presenta una combinación de goetita y hematita en su superficie, por lo que su área superficial específica debe estar dentro del mismo intervalo que el de los minerales que lo modificaron.

Al término del proceso de revestimiento del sillar por óxidos de hierro se observó claramente un cambio en la coloración natural del sillar a un tono naranja rojizo característico de los minerales que, según se plantea en la presente investigación, se encuentran en la superficie de las partículas de sillar, constituyéndose en una prueba física de que se llevó a cabo un proceso de modificación exitoso, en la Fig. 4 se aprecia la diferencia entre el sillar sin revestir y el sillar después del proceso de revestimiento.



Fig. 4. Sillar sin revestir (izquierda) y sillar revestido con óxidos de hierro (derecha).

Con la finalidad de corroborar un aumento en la cantidad de óxidos de hierro presentes en la composición del sillar modificado, se realizó un barrido por ICP-OES para determinar la concentración de metales en el sillar después del proceso de revestimiento con óxidos de hierro y comparar los resultados con las concentraciones registradas en el análisis de la muestra de sillar sin revestir (Tabla 7).

Los resultados obtenidos confirman que hay un incremento de $0.119 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $17.729 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ en la concentración de Fe, por lo que se deduce que el proceso de revestimiento ha sido exitoso. Además, se observa un incremento en la concentración de Na, lo cual puede explicarse por la formación de NaNO_3 en la solución de revestimiento como producto de las reacciones llevadas a cabo durante este proceso.

Tabla 7. Metales presentes en la muestra de sillar sin revestir y sillar revestido con óxidos de hierro.

Elemento químico	Concentración en sillar sin revestir (g·kg ⁻¹)	Concentración en sillar revestido (g·kg ⁻¹)
Ag	0.134	0.114
Ba	0.941	0.561
Cu	1.727	1.042
Fe	0.119	17.729
K	12.929	13.222
Li	0.002	0.004
Mg	3.430	1.961
Mo	2.444	3.513
Na	21.009	56.773
Sr	0.755	0.450
Ti	11.959	9.661

4. Validación de la técnica voltamperométrica para la determinación de As (V)

Para tener resultados precisos y confiables es necesario desarrollar una técnica analítica adecuada. En el caso del arsénico, la voltamperometría nos permite determinar el elemento tanto como As (III), As (total) y As (V) por diferencia de los anteriores⁷⁶. Sin embargo, debido a que el As (V) es una especie electroinactiva, la técnica de determinación de As (total) consiste en determinar el arsénico presente en una muestra previa reducción de As (V) a As (III) haciendo uso de agentes reductores, por lo que para determinar directamente la concentración de As (V) en una muestra, bastara con llevar a cabo un proceso previo que garantice la completa reducción del As (V) presente en la muestra a As (III), para posteriormente continuar con el procedimiento establecido para la determinación voltamperométrica de As (III)⁷⁷.

En la presente investigación todas las mediciones se realizaron por voltamperometría de pulso diferencial de redisolución catódica, usando una estación voltamperométrica 797 VA Computrace de Metrohm®, que constaba básicamente de

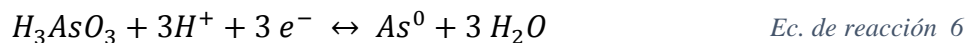
una fuente de voltaje, una celda electroquímica y tres electrodos: un electrodo de gota colgante de mercurio (HDME), un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl 3 M⁶⁵.

Dado el objetivo de la presente investigación, se utilizó arseniato de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para preparar las soluciones contaminadas en las pruebas experimentales, por lo que fue necesaria la reducción del As (V) a As (III) para la cuantificación del analito en las muestras, proceso que se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por He *et. al.*⁷⁸, con algunas modificaciones. Este proceso consistió en agregar a la muestra 2 mL de solución L-cisteína 0.1 M como agente reductor, se agregó además 25 μL de HCl concentrado para garantizar la reducción de todo el As (V) presente en la muestra y se llevó a baño maría por 10 minutos a $363 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ para acelerar la velocidad de reducción, teniendo la precaución necesaria para evitar la pérdida de muestra por evaporación. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se llevó a un volumen final de 10 mL.

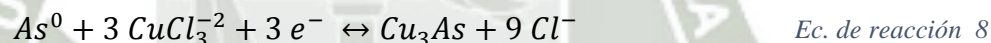
La técnica empleada para la determinación de As (III) requirió del uso de solución HCl 1 N y de la presencia de Cu (II) y Se (IV) en la celda voltamperométrica para un adecuado análisis. Varios estudios han llegado a la conclusión de que el ácido clorhídrico juega un rol importante en el proceso de deposición de compuestos intermetálicos, Cu_xAs_y , probablemente a través de la estabilización del Cu (I) formado en el electrodo de mercurio por la formación de complejos con cloro, proceso que se verá significativamente afectado por el potencial de deposición y por la concentración del ácido empleado como electrolito en la celda voltamperométrica⁷⁹⁻⁸³. Así mismo, otros estudios resaltan la participación de Se (IV) en la formación de estos compuestos intermetálicos, señalando que mejora la sensibilidad del método así como la forma de los picos^{78,84,85}.

Los posibles mecanismos de reacción que tienen lugar en la superficie de la gota de mercurio durante los procesos de pre concentración del analito y la posterior redisolución del mismo se detallan a continuación:

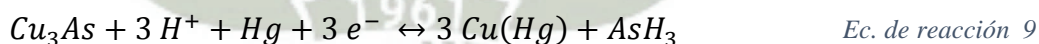
- 1) Debido a que el As (III) no puede ser directamente depositado sobre el electrodo de mercurio, ya que es insoluble en el mismo, es posible que se produzca una amalgama de Cu con la superficie del electrodo de Hg⁷⁹, según el siguiente mecanismo:



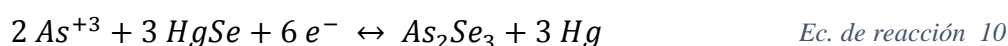
- 2) El As⁰ y el Cu(Hg) depositados en la superficie del electrodo formarían entonces compuestos intermetálicos en diferentes relaciones Cu:As (Cu_xAs_y) dependiendo del potencial de deposición y de la concentración del ácido. También es posible que se de la formación de Cu (I) en la gota de Hg y que sea estabilizado por la formación de complejos con cloro. Un probable producto de la reacción entre el Cu (I) y el As⁰ es el arseniuro de cobre⁷⁹, tal como se muestra en la Ec. de reacción 8:



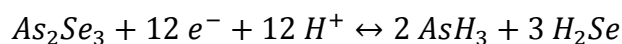
- 3) Durante la redisolución del analito, al realizarse el barrido catódico de potencial, el Cu₃As se reduce a Cu⁰ y el As (-III) genera arsina^{79,86}, por la siguiente reacción:



- 4) Por otro lado, en presencia de Se (IV), el As (III) reacciona con el seleniuro de mercurio formado en la superficie del electrodo⁸⁵, tal como se describe a continuación:



- 5) Al realizarse el barrido catódico de potencial, el seleniuro de arsénico es reducido, resultando en arsina y seleniuro de hidrógeno^{78,85}, según la siguiente reacción:



Ec. de reacción 11

En la presente investigación, para el análisis de cada muestra se utilizó 10 mL de solución HCl 1N, como electrolito de la celda voltamperométrica; así mismo, se utilizó soluciones estándares de Cu y Se para agregar a la celda 50 μL de solución Cu (II) 1000 ppm y 100 μL de solución Se (IV) 1 ppm; los parámetros instrumentales óptimos para la determinación de As (III) se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros instrumentales óptimos para la determinación de As (III) por VA

Parámetro	As (III)
Tiempo inicial de purga	300 s
Potencial de deposición	- 0.45 V
Tiempo de deposición	60 s
Tiempo de equilibrio	15 s
Potencial inicial	- 0.4999 V
Potencial final	- 0.7999 V
Amplitud de pulso	0.05 V
Tiempo de pulso	0.04 s
Paso de voltaje	0.003967 V
Tiempo de paso de voltaje	0.4 s
Velocidad de barrido	0.0099 V·s ⁻¹

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se obtuvo resultados reproducibles y picos definidos a un potencial de $- 0.67 \text{ V} \pm 1 \text{ V}$ (Fig. 5). Se observó que la presencia de Se (IV) en la determinación de As (III) mejora la sensibilidad del método, al mismo tiempo que la presencia de un pico a un potencial de $- 0.57 \text{ V} \pm 1 \text{ V}$ que se deduce correspondería a algún compuesto de Se permite una mejor delimitación del pico de As, favoreciendo una cuantificación más exacta del analito.

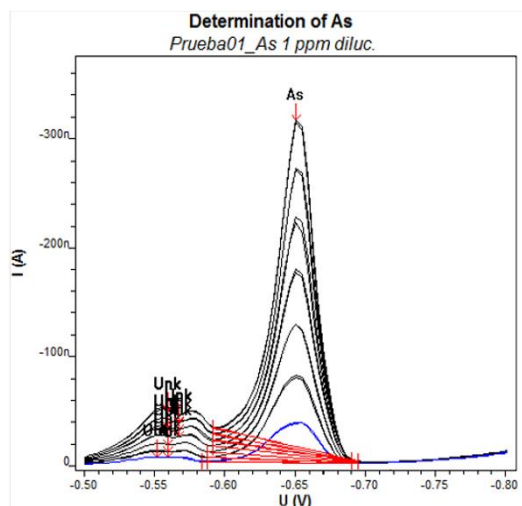


Fig. 5. Voltamperograma con parámetros instrumentales óptimos

Bajo estas condiciones, se procedió a validar la técnica y así determinar su confiabilidad. Los parámetros evaluados en la presente investigación para la validación de la técnica fueron linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación, todos extraídos de la USP 37⁶⁶.

4.1. Linealidad

Para evaluar la linealidad de la técnica se realizaron lecturas de siete diferentes concentraciones en celda de solución estándar de As (V) de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, analizadas por triplicado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos experimentales para evaluar la linealidad de la técnica voltamperométrica

Concentración As en celda ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Intensidad (nA)			Promedio (nA)	DS	CV%
	I	II	III			
4.926	48.07	46.70	48.98	47.92	1.1454	2.39%
9.804	101.98	97.48	104.24	101.23	3.4413	3.40%
14.634	158.02	163.79	156.76	159.52	3.7455	2.35%
19.417	215.36	219.57	208.26	214.39	5.7135	2.66%
24.155	264.40	276.40	260.67	267.15	8.2185	3.08%
28.846	316.41	337.36	303.77	319.18	16.9655	5.32%
33.493	363.51	386.19	357.66	369.12	15.0696	4.08%

Con los datos obtenidos se construyó la curva de calibración para la linealidad, tal como se muestra en la Fig. 6.

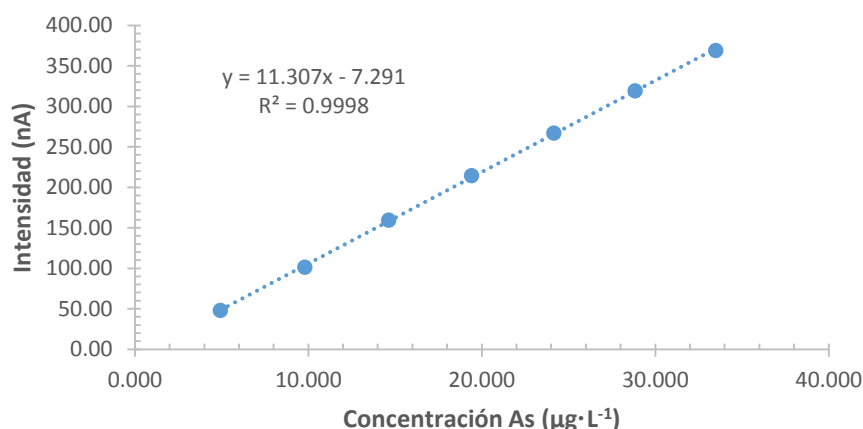


Fig. 6. Gráfica para la linealidad de la técnica por voltamperometría

Se observó un valor de R^2 igual a 0.9998, por lo que se puede afirmar que existe una buena correlación entre las variaciones de la concentración del analito y la respuesta del equipo en un rango de $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $33.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico en celda.

4.2. Precisión

4.2.1. Repetibilidad

La evaluación de la repetibilidad de la técnica se realizó en una misma muestra, bajo las mismas condiciones de laboratorio, en un mismo día, obteniéndose los datos de la Tabla 10. Se observó un coeficiente de variación menor al 8%, lo cual indica que la técnica tiene buena repetibilidad según los límites establecidos por la AOAC⁸⁷ para un nivel de concentraciones próximo a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, bajo las condiciones de análisis establecidas.

Tabla 10. Datos experimentales para evaluar la repetibilidad de la técnica voltamperométrica

Concentración As en celda ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Intensidad (nA)			Promedio (nA)	DS	CV%	Int. Confianza (95%)	
	I	II	III					
4.926	48.07	46.70	48.98	47.92	1.1454	2.39%	45.07	50.76
9.804	101.98	97.48	104.24	101.23	3.4413	3.40%	92.68	109.78
14.634	158.02	163.79	156.76	159.52	3.7455	2.35%	150.22	168.83
19.417	215.36	219.57	208.26	214.39	5.7135	2.66%	200.20	228.59
24.155	264.40	276.40	260.67	267.15	8.2185	3.08%	246.74	287.57
28.846	316.41	337.36	303.77	319.18	16.9655	5.32%	277.04	361.32
33.493	363.51	386.19	357.66	369.12	15.0696	4.08%	331.68	406.55

4.2.2. Precisión intermedia

Para la precisión intermedia, el análisis se realizó en diferentes días obteniéndose los datos de la Tabla 11, con los que se evaluó el CV %, el cual no debería superar al doble del límite aceptado para repetibilidad, por lo que se concluye que el método cuenta con precisión intermedia.

Tabla 11. . Datos experimentales para evaluar la precisión intermedia de la técnica voltamperométrica

Concentración As en celda ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Intensidad (nA)			Promedio (nA)	DS	CV%	Int. Confianza (95%)	
	I	II	III					
4.926	53.98	47.92	43.75	48.55	5.1405	10.59%	35.78	61.32
9.804	113.39	101.23	96.00	103.54	8.9228	8.62%	81.37	125.71
14.634	175.54	159.52	151.78	162.28	12.1187	7.47%	132.17	192.38
19.417	227.67	214.39	206.15	216.07	10.8586	5.03%	189.09	243.04
24.155	289.09	267.15	257.16	271.13	16.3338	6.02%	230.56	311.71
28.846	340.93	319.18	309.34	323.15	16.1624	5.00%	283.00	363.30
33.493	395.16	369.12	356.88	373.72	19.5470	5.23%	325.16	422.27

4.3. Exactitud

La exactitud del método se evaluó incrementando la concentración de una muestra de solución de arseniato de sodio en $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico, los datos obtenidos se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Datos experimentales para evaluar la exactitud de la técnica voltamperométrica

	Concentración As en muestra ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentración As en muestra + 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ As
	0.154	1.147
	0.162	1.138
	0.148	1.126
Promedio	0.155	1.137
D.S.	0.007	0.011
Recuperación %		98.47

El porcentaje de recuperación fue de 98.47 %, valor que está dentro de los límites establecidos por la AOAC (75%-120%) para las concentraciones de las muestras empleadas⁸⁷.

4.4. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)

Para la determinación del límite de detección y del límite de cuantificación se tomaron los datos proporcionados por la gráfica de la linealidad y la gráfica concentración versus desviación estándar (Fig. 7), obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{LOD} = 0.530 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de arsénico.}$$

$$\text{LOQ} = 1.197 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de arsénico.}$$

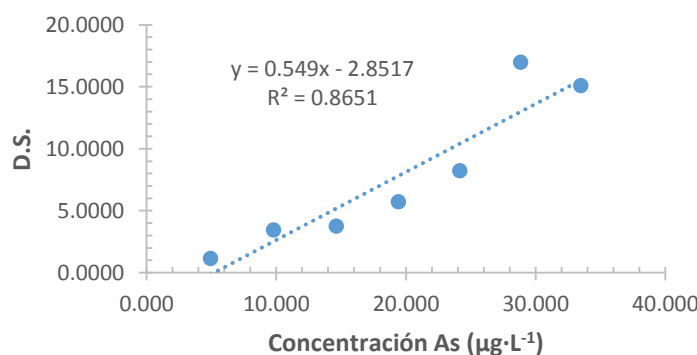


Fig. 7. Gráfica concentración vs. desviación estándar para la determinación de LOD y LOQ.

Es decir, la técnica es capaz de cuantificar con precisión y exactitud desde una concentración de $1.197 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico.

5. Remoción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de hierro

Todos los estudios del proceso de adsorción en la presente investigación se realizaron en sistema *batch* empleando para ello un equipo de adsorción de ocho estaciones acoplado a un sistema de termorregulación. Este equipo trabajaba a un rango de temperatura de 10°C a 40°C (283 K a 313 K), por medio de un método baño maría caliente (resistencia eléctrica) / frío (peltier) regulado por un controlador de temperatura digital WH7016K y acoplado a una bomba de circulación. El movimiento giratorio de las paletas del equipo estuvo dado por un sistema de poleas, siendo el rango de velocidad de 100 rpm a 450 rpm (Fig. 8).

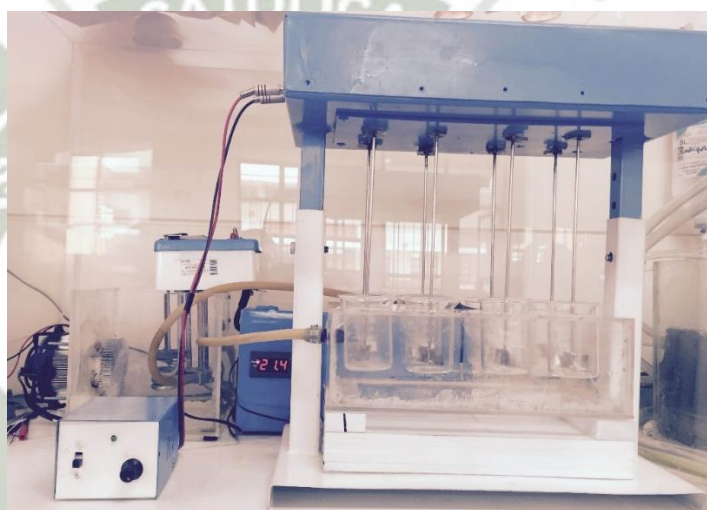


Fig. 8. Equipo de adsorción de ocho estaciones acoplado a un sistema de termorregulación.

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en el equipo anteriormente descrito utilizando vasos de precipitado de 100 mL que contenían 50 mL de solución de As (V) a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y determinada cantidad de adsorbente en constante agitación. Las muestras fueron tomadas a diferentes periodos de tiempo, dependiendo de la prueba a realizarse. La determinación de la concentración de arsénico en las muestras se realizó empleando la técnica voltamperométrica validada después de 10 minutos de centrifugación a 6000 rpm. La cantidad del metaloide adsorbido por el sillar revestido con óxidos de hierro fue calculada de las diferencias entre el contenido de arsénico de la solución inicial de concentración conocida y el contenido de arsénico en las muestras tomadas a diferentes periodos de tiempo según la siguiente ecuación:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{M} \quad \text{Ecuación 15}$$

Así mismo, la cantidad del arsénico adsorbido por el sillar revestido con óxidos de hierro en el equilibrio fue calculada con la ecuación:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de adsorción del metaloide en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 es la concentración inicial de arsénico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e y C_t son las concentraciones de arsénico en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V es el volumen de la solución (mL) y M es la masa del adsorbente (g).

Por otro lado, en la presente investigación, la eficacia del proceso de adsorción se expresa en porcentaje de remoción de As (V), dado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción As (V)} = 100\% - \left(\frac{C_f}{C_0} 100\% \right) \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde C_f es la concentración final de arsénico después del tiempo de contacto con el adsorbente y C_0 es la concentración inicial del metaloide.

5.1. Efecto de la masa del adsorbente

Con la finalidad de determinar una cantidad de adsorbente adecuada para llevar a cabo estudios cinéticos de adsorción, se procedió a evaluar el efecto de la cantidad del adsorbente en el proceso de adsorción, para lo cual se utilizó una solución stock de $20.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de As (V) a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 mL en cada estación del equipo de adsorción; se evaluó diferentes cantidades de

adsorbente en un intervalo de 0.025 g a 0.35 g en agitación constante, durante un período de 2 horas a una temperatura de $293 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

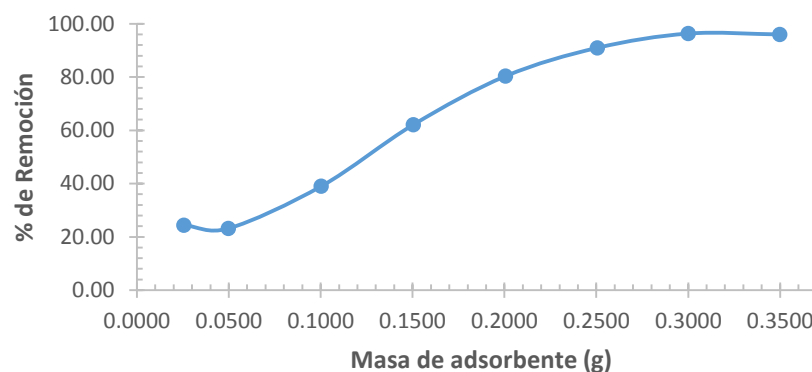


Fig. 9. Efecto de la masa de sillar revestido con óxidos de hierro sobre el porcentaje de adsorción de arsénico para $20.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración del metaloide.

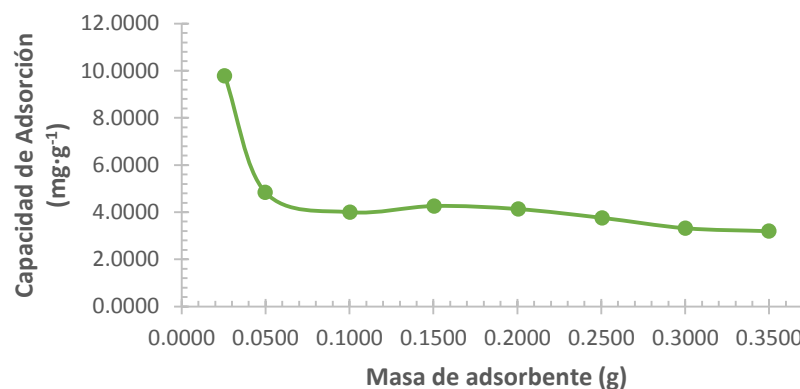


Fig. 10. Efecto de la masa de sillar revestido con óxidos de hierro sobre la capacidad de adsorción de arsénico para $20.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración del metaloide.

La Fig. 9 y la Fig. 10 muestran el efecto de la masa del adsorbente sobre el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción, respectivamente. Se observó que la adsorción de arsénico varía con la cantidad del adsorbente en estudio. El porcentaje de remoción de arsénico se incrementa de 24.39 % a 96.01 % para un incremento en la masa del adsorbente de 0.025 g a 0.35 g, lo que se debe al incremento del área superficial total del adsorbente en contacto con la solución de concentración inicial $20.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por otro lado, se observó que la capacidad de adsorción disminuye drásticamente de $9.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $3.19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con un incremento

en la masa del adsorbente de 0.025 g a 0.35 g, este comportamiento indicaría que al tenerse menor cantidad de partículas de sillar modificado, la concentración de iones de arsénico presentes en la solución se adsorberían a la superficie de cada partícula con mayor eficiencia, ocupando cada sitio activo sobre la superficie del adsorbente, pudiendo considerarse incluso un indicativo de adsorción en multicapa; mientras que al incrementarse el número de partículas del adsorbente, los iones de arsénico se adsorberían de manera homogénea sobre cada partícula, aunque no se aproveche cada sitio activo disponible, disminuyendo considerablemente la eficiencia del proceso. Se consideró que un porcentaje de remoción por encima del 60 % sería adecuado para evaluar el efecto de otros parámetros que podrían mejorar la eficiencia del proceso de adsorción, por lo que se utilizó 0.15 g de adsorbente en las siguientes pruebas.

5.2. Efecto de la concentración de iones del metaloide

El efecto de la concentración de iones de arsénico sobre la adsorción por sillar revestido con óxidos de hierro se evaluó a ocho diferentes concentraciones del metaloide en un rango de $1.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $45.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de As (V), las soluciones para esta prueba se obtuvieron a partir de diluciones de una solución stock de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que contenía $2400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de As (V); se utilizaron 47 mL de cada solución de diferente concentración y 0.15 g de adsorbente; el tiempo de contacto fue de 2 horas y la temperatura del sistema de $293 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

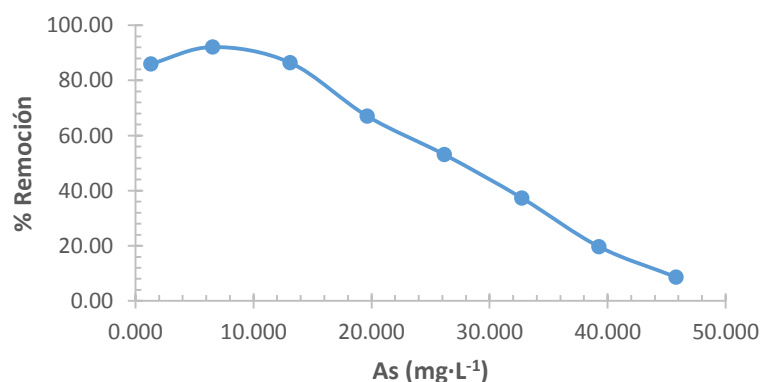


Fig. 11. . Efecto de la concentración de iones del metaloide sobre el porcentaje de remoción de arsénico para 0,15 g/47 mL de concentración del adsorbente.

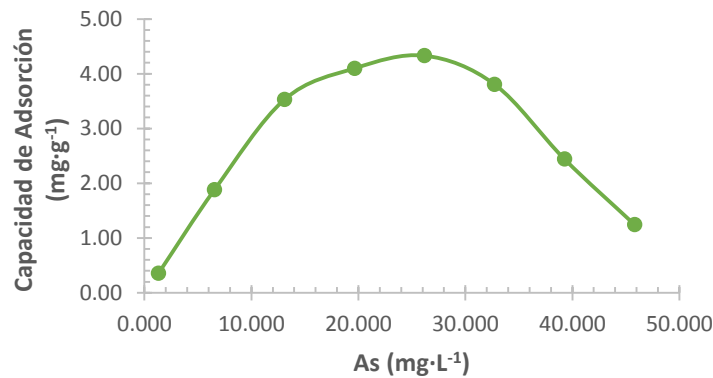


Fig. 12. . Efecto de la concentración de iones del metaloide sobre la capacidad de adsorción de arsénico para 0,15 g/47 mL de concentración del adsorbente.

La Fig. 11 muestra el efecto de la concentración de iones de arsénico sobre el porcentaje de remoción, los datos muestran que conforme se incrementa la concentración inicial de As (V), el porcentaje de adsorción disminuye de 86 % a 8.63 %, lo que puede atribuirse a la falta de suficiente área superficial de partículas de sillar modificado para adsorber los iones del metaloide disponibles en la solución. En la Fig. 12 se muestra el efecto de la concentración de iones de arsénico sobre la capacidad de adsorción, se observó que los datos grafican un pico que indica la máxima capacidad de adsorción entre los 20 mg·L⁻¹ y 30 mg·L⁻¹ de concentración inicial de As (V) alcanzando 4.33 mg·g⁻¹ para una concentración del adsorbente de 0.15 g en 47 mL de solución. Considerando estos resultados se decidió utilizar soluciones stock de 15 mg·L⁻¹ de As (V) en las siguientes pruebas.

5.3. Efecto del tiempo de contacto

Para determinar el efecto del tiempo de contacto sobre el proceso de adsorción se utilizó una solución stock de 15 mg·L⁻¹ de As (V) a partir de Na₂HAsO₄·7H₂O, empleándose 50 mL de dicha solución para cada estación del equipo de adsorción y una cantidad de 0.15 g de material adsorbente en agitación constante; la temperatura del sistema fue de 293 K ± 1 K; las muestras se tomaron a diferentes tiempos durante 140 minutos; los resultados obtenidos para el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción, se muestran en la Fig. 13 y la Fig. 14, respectivamente.

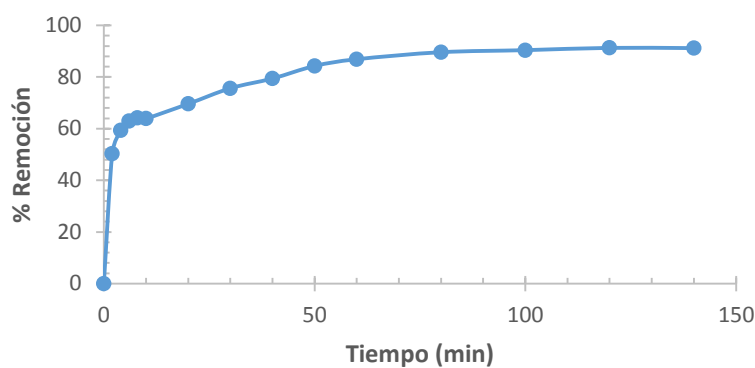


Fig. 13. Efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de adsorción de sillar revestido con óxidos de hierro para $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico y $0,15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ de concentración del adsorbente.

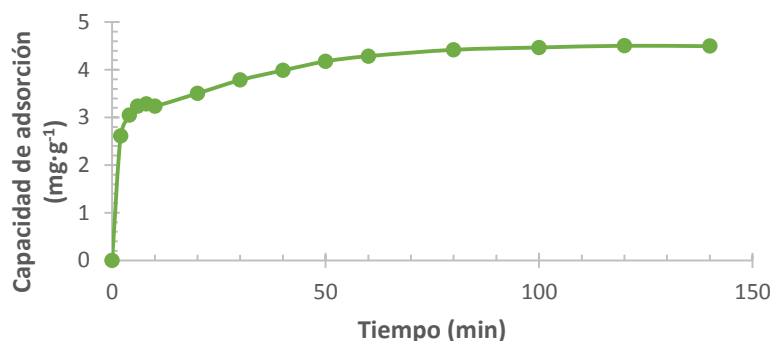


Fig. 14. Efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción de sillar revestido con óxidos de hierro para 15 mg/L de arsénico y $0,15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ de concentración del adsorbente.

Los datos de la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro muestran que un período de contacto de 60 minutos es suficiente para alcanzar el equilibrio y la adsorción no muestra cambio significativo incrementado el tiempo de contacto. Así mismo, las formas de las curvas que representan la adsorción en función del tiempo sugieren un mecanismo de adsorción de dos pasos: una adsorción inicial muy rápida en los primeros 10 minutos, seguida de un largo periodo de adsorción mucho más lenta hasta alcanzar el equilibrio. Más del 85% de la remoción total de As (V) se produjo dentro de los 60 minutos. El tiempo de equilibrio necesario para alcanzar el máximo porcentaje de remoción (91.28%) fue de 120 minutos.

5.4. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción se evaluó a 283 K, 293 K y 303 K, se utilizó 50 mL de una solución stock de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de As (V) a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.15 g del adsorbente en estudio para cada estación del equipo de adsorción en agitación constante; las muestras se tomaron a diferentes tiempos durante 140 minutos.

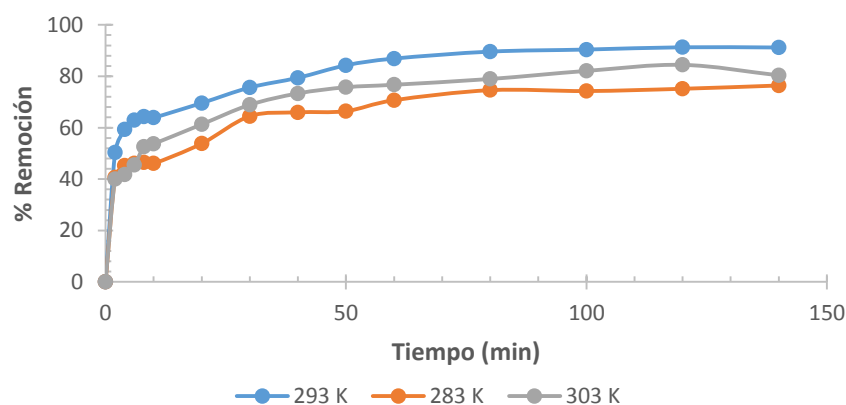


Fig. 15. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de adsorción de arsénico para $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del metaloide y $0,15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ de concentración del adsorbente.

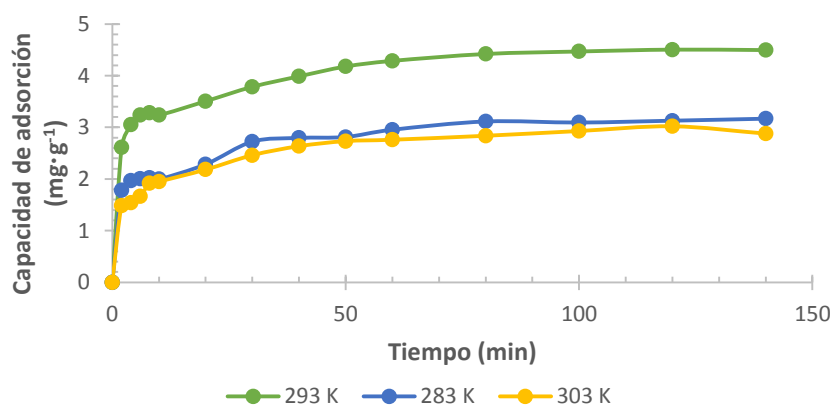


Fig. 16. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de arsénico para $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del metaloide y $0,15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ de concentración del adsorbente.

En la Fig. 15, se observa que el mayor porcentaje de remoción se registró a una temperatura de 293 K (91.18 %) en comparación a una temperatura de 303 K (80.36 %) y de 283 K (76.41%) al término del proceso de adsorción, durante un

mismo tiempo de contacto. En la Fig. 16, los datos muestran que la capacidad de adsorción a una temperatura de 293 K alcanzó el valor de $4.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; mientras que para una temperatura de 283 K la capacidad de adsorción fue de $3.17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y para una temperatura de 303 K, $2.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, por lo que para optimizar el proceso de adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro se debe procurar, en la medida de lo posible, mantener una temperatura estable de $293 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

6. Equilibrio de adsorción

Los estudios de adsorción en el equilibrio para As (V) sobre sillar revestido con óxidos de hierro en función de la concentración inicial de As (V) se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($293 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$) en un equipo de adsorción en *batch* (Fig. 6); se evaluaron seis diferentes concentraciones iniciales de As (V) en un rango de $1.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $32.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, soluciones que se prepararon a partir de diluciones de una solución stock de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que contenía $2400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de As (V); se utilizó 47 mL de cada solución y 0.15 g de sillar revestido con óxidos de hierro para cada estación del equipo de adsorción en agitación constante. En el estudio previo del tiempo de contacto se observó que, bajo condiciones similares, el sistema alcanza el equilibrio aproximadamente a los 60 min de iniciado el proceso de adsorción (Fig. 13 y Fig. 14), por lo que, para asegurar que se alcance el equilibrio, el adsorbente estuvo en contacto con la solución contaminada por espacio de 120 min.

Los resultados obtenidos de las muestras analizadas se evaluaron para determinar la máxima capacidad de adsorción del adsorbente en estudio bajo un conjunto de condiciones dadas, para lo cual fue necesario determinar la relación que se establece entre la cantidad de iones de arsénico adsorbidos sobre la superficie del adsorbente y la concentración de iones de arsénico restante en la solución después de que el proceso de adsorción ha alcanzado el equilibrio.

Con la finalidad de evaluar las correlaciones de datos más apropiadas para dilucidar el mecanismo de adsorción así como la interacción entre el arsénico y el adsorbente en estudio, se utilizaron los modelos de isoterma de Langmuir y

Freundlich⁸⁸⁻⁹⁰. La forma linear de la isoterma de Langmuir puede describirse con la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción de arsénico en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e es la concentración del metaloide en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_L es la constante de isoterma de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), que está relacionada con la energía libre de adsorción y q_m es la máxima capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Mientras que la forma linear de la isoterma de Freundlich está dada por la siguiente ecuación:

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción de arsénico en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración del metaloide en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_f es la constante de isoterma de Freundlich, la cual está relacionada con la eficiencia del proceso de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$); n es el factor de heterogeneidad, una variable adimensional indicativa de la favorabilidad del proceso de adsorción. Si el valor de n está en el rango de 0-10 es indicativo de *quimisorción*⁴⁴.

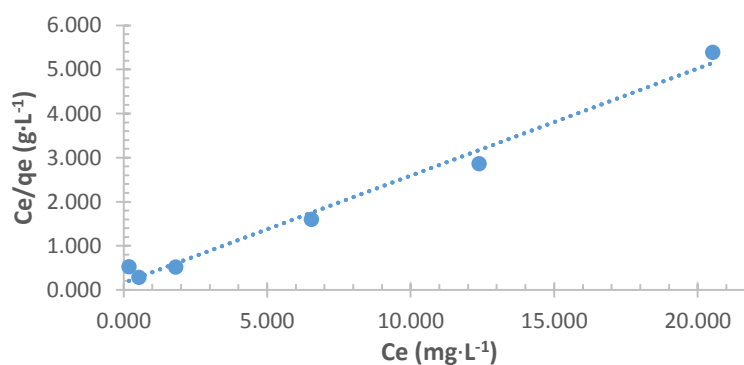


Fig. 17. Isoterma de adsorción de Langmuir para As (V) y 0.15 g/ 47 mL de concentración del adsorbente a 293 K.

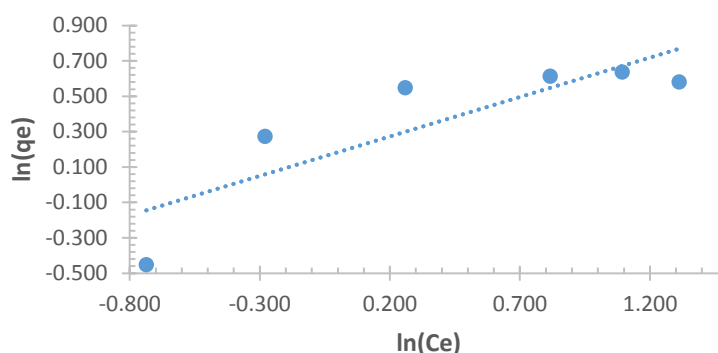


Fig. 18. Isoterma de adsorción de Freundlich para As (V) y 0.15 g/47 mL de concentración del adsorbente a 293 K.

Los datos experimentales y los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich fueron graficados como se muestra en la Fig. 17 y Fig. 18, respectivamente. El modelo de Langmuir asume la adsorción en monocapa de forma homogénea sobre la superficie del adsorbente con un número finito de sitios idénticos de interacción; mientras que el modelo de Freundlich es de naturaleza empírica y permite asumir la adsorción en multicapa⁵⁹. Las constantes de isotermas así como los coeficientes de correlación calculados del intercepto y la pendiente de la gráfica de cada uno de los modelos (Fig. 17 y Fig. 18) se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13. Constantes de isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) por sillar revestido con óxidos de Fe y sus coeficientes de correlación.

Modelo de Isoterma de Adsorción	Temperatura 293 K
Isoterma de Langmuir	
q_m (mg·g ⁻¹)	4.84
k_L (L·mg ⁻¹)	0.7754
R^2	0.9855
Isoterma de Freundlich	
n	1.870
k_f (mg·g ⁻¹ (mg·L ⁻¹) ^{-1/n})	1.5871
R^2	0.7268

Los resultados mostraron que el modelo de Langmuir presenta un coeficiente de correlación más alto ($R^2 = 0.9855$) que el que presenta el modelo de Freundlich

($R^2 = 0.7268$), lo que indica que los datos experimentales se ajustan mejor a un modelo de adsorción en monocapa. Según la isoterma de Langmuir, la máxima capacidad de adsorción del adsorbente en estudio es de $4.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, valor que se aproxima al valor experimental de $4.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ hallado en el estudio previo sobre el efecto de la concentración inicial de arsénico (Fig. 11). Aunque el modelo de Freundlich no se ajusta a los datos experimentales tanto como el modelo de Langmuir es importante señalar que el valor de n está dentro del rango de 1-10, lo que indicaría que el proceso de adsorción es favorable bajo las condiciones estudiadas y que sugiere un proceso de *quimisorción*^{59,60}.

La aplicabilidad del modelo de isoterma de Langmuir es estudiada por una constante de equilibrio adimensional llamada factor de separación (R_L) y es expresada como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde R_L es el factor de separación adimensional que indica la eficiencia del proceso de adsorción; K_L es la constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) y C_0 es la concentración inicial de arsénico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Los valores de R_L calculados para las concentraciones de As (V) consideradas en el presente estudio fueron de 0.4961 para la menor concentración que fue $1.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico y 0.0379 para la mayor concentración de $32.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del metaloide. Dado que los valores obtenidos son menores a la unidad, se concluye que la isoterma describe un proceso de adsorción favorable, por lo que se concluye que el sillar revestido con óxidos de hierro es un adsorbente eficiente.

7. Cinética de adsorción

Las pruebas experimentales para llevar a cabo el estudio de la cinética de adsorción de As (V) se realizaron a diferentes temperaturas 283 K, 293 K y 303 K, se utilizó 50 mL de una solución stock de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de As (V) a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.15 g de sillar revestido con óxidos de hierro como adsorbente

para cada estación del equipo de adsorción en agitación constante; las muestras se tomaron a diferentes tiempos durante 140 minutos.

El estudio de la cinética de adsorción brinda información útil sobre el mecanismo de las reacciones de adsorción⁸⁹. La velocidad de adsorción depende del gradiente de concentración⁶¹ y su predicción permite diseñar sistemas de adsorción eficientes; además, se requiere de información de la cinética de la adsorción del adsorbato para seleccionar condiciones operativas óptimas para procesos en *batch* a gran escala⁶². En la presente investigación, los datos de la cinética de adsorción fueron analizados usando dos modelos cinéticos, modelo de pseudo-primero orden y modelo de pseudo-segundo orden, ambos usados comúnmente para describir procesos de adsorción basados en la cinética de reacciones químicas⁸⁹.

En el modelo de pseudo-primero orden, la velocidad de adsorción es proporcional al gradiente de concentración (ΔC), por lo que se plantea la siguiente ley de velocidad de adsorción:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primero orden ($1\cdot\text{min}^{-1}$). Después de la integración y la aplicación de las condiciones límite, $t = 0$ y $q_0 = 0$; se obtiene la forma lineal de la Ecuación 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Ecuación 4}$$

La Ecuación 4 permitió que los datos obtenidos del estudio cinético se ajusten al modelo de pseudo-primero orden para describir el proceso de adsorción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro a diferentes temperaturas, tal como se muestra en las Fig. 19-21.

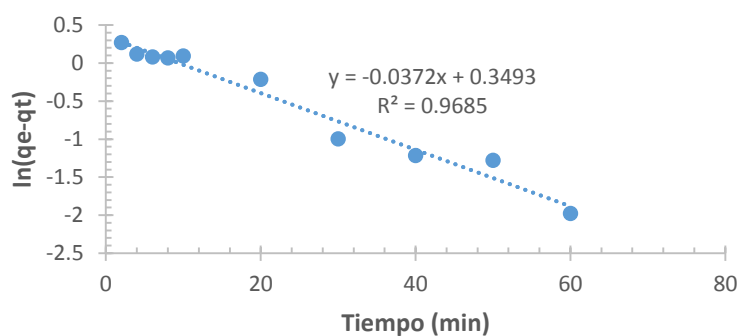


Fig. 19. Ecuación de pseudo-primero orden para la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro a 283 K y 0,15 g/50 mL de concentración del adsorbente.

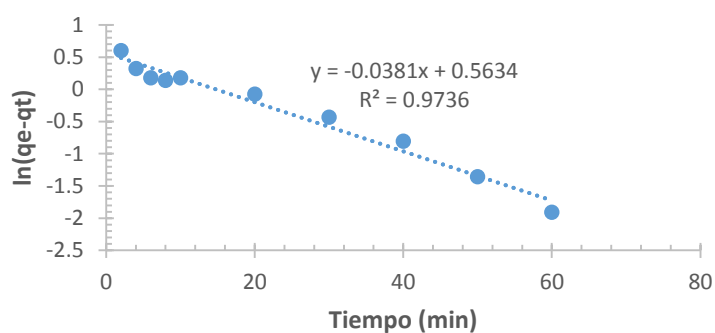


Fig. 20. Ecuación de pseudo-primero orden para la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro a 293 K y 0,15 g/50 mL de concentración del adsorbente.

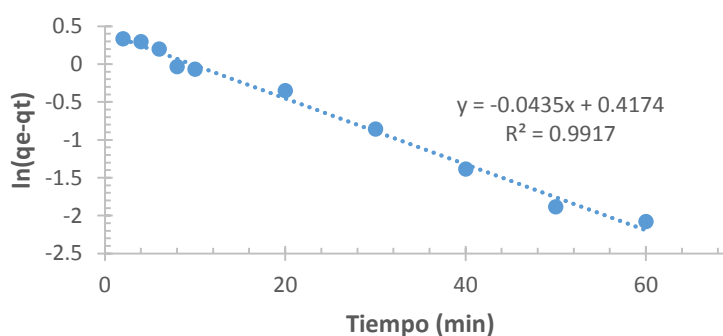


Fig. 21. Ecuación de pseudo-primero orden para la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro a 303 K y 0,15 g/50 mL de concentración del adsorbente.

Por otro lado, en el modelo de pseudo-segundo orden, la velocidad es proporcional al cuadrado del gradiente de concentración (ΔC^2), planteándose la siguiente ley de velocidad de adsorción:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Ecuación 5

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Para las condiciones límite, $t = 0$ y $q_0 = 0$; la forma integrada y lineal de la Ecuación 5 es:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Ecuación 6

En las Fig. 22-24 se representa el arreglo de datos que se realizó para adecuarlos al modelo cinético de pseudo-segundo orden, utilizando la Ecuación 6, para observar el comportamiento cinético que sigue el proceso de adsorción del As (V) utilizando sillar revestido con óxidos de hierro a diferentes temperaturas.

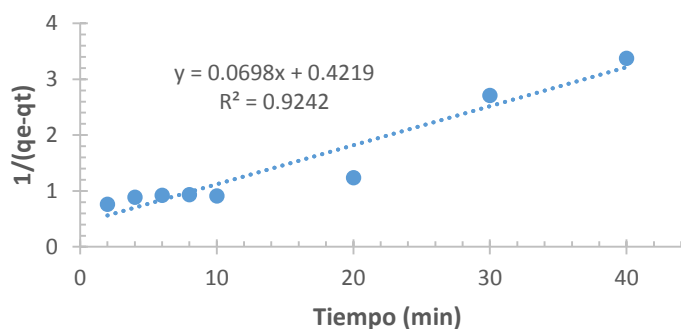


Fig. 22. Ecuación de pseudo-segundo orden para la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro a 283 K y 0,15 g/50 mL de concentración del adsorbente.

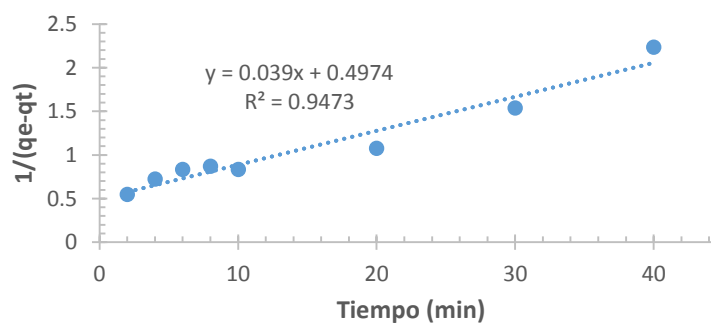


Fig. 23. Ecuación de pseudo-segundo orden para la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro a 293 K y 0,15 g/50 mL de concentración del adsorbente.

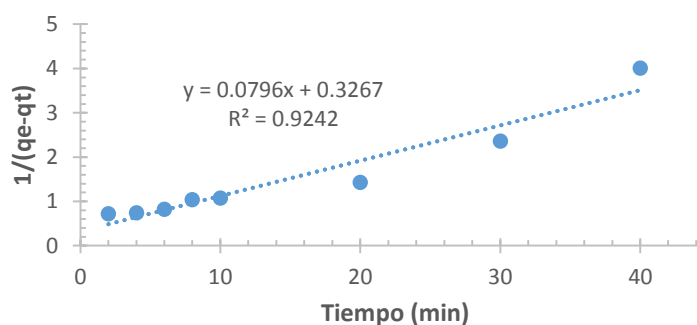


Fig. 24. Ecuación de pseudo-segundo orden para la adsorción de arsénico por sillar revestido con óxidos de hierro a 303 K y 0,15 g/50 mL de concentración del adsorbente.

Las constantes de velocidad de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden, k_1 y k_2 , el valor calculado de q_e y el correspondiente valor de coeficiente de correlación R^2 para ambos modelos matemáticos se resume en la Tabla 14.

Tabla 14. Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la remoción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro.

Temperatura (K)	283	293	303
Concentración inicial de As ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	12.147	14.765	10.617
Pseudo-primer orden			
$q_{e,\text{experimental}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.09	4.44	2.89
$q_{e,\text{calculado}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.42	1.76	1.51
k_1 ($1\cdot\text{min}^{-1}$)	0.0372	0.0381	0.0433
R^2	0.9685	0.9736	0.9917
Pseudo-segundo orden			
$q_{e,\text{experimental}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.09	4.44	2.89
$q_{e,\text{calculado}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	2.37	2.01	3.06
k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.0698	0.0390	0.0796
R^2	0.9242	0.9473	0.9242

Los valores de q_e experimentales obtenidos en el estudio cinético muestran que la mayor capacidad del adsorbente se da a una temperatura de 293 K alcanzando $4.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, seguido por los valores alcanzados a 283 K y 303 K, $3.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y

2.89 mg·g⁻¹, respectivamente. Los coeficientes de correlación obtenidos mostraron que para las tres temperaturas estudiadas el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de pseudo-primer orden, así mismo se observó que el valor de R² se incrementa conforme se incrementa la temperatura del sistema (0.9685 < 0.9736 < 0.9917); lo mismo sucedió con el valor de la constante de velocidad k_1 ; mientras que los valores de q_e calculados están por debajo de los valores de q_e experimentales obtenidos. Por otro lado, los valores de R² para el modelo de pseudo-segundo orden mostraron que para una temperatura de 293 K los datos experimentales se ajustan mejor a este modelo que para las temperaturas de 283 K y 303 K; así mismo, la constante de velocidad k_2 mostro valores similares para temperaturas de 283 K y 303 K (0.0698 y 0.0796, respectivamente), valor que disminuye a una temperatura de 293 K (0.0390); mientras que los valores de q_e calculados se aproximan más a los valores de q_e experimentales que en el modelo de pseudo-primer orden, al menos para temperaturas de 283 K y 303 K.

De acuerdo a los coeficientes de correlación, los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo-primer orden, lo que indica que este modelo describe mejor el proceso de adsorción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro. Esta conclusión permitió afirmar que los procesos de difusión externa, difusión interna y adsorción se llevaron a cabo al mismo tiempo durante todo el proceso de adsorción^{45,91}.

8. Mecanismo de adsorción

El mecanismo de adsorción de arsénico por óxidos de hierro ha sido objeto de estudio en varias investigaciones, siendo el proceso de formación de complejos de superficie el mecanismo mayormente aceptado por los investigadores como el más probable, aunque no está del todo esclarecido⁹²⁻⁹⁴. En la presente investigación se sugirió un posible mecanismo de adsorción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro basado en la estructura de la goetita y la hematita que se encontrarían sobre la superficie del sillar modificado.

Durante los estudios cinéticos se midió el pH de la solución de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en contacto con el adsorbente en estudio, registrándose un pH de 3.8 al inicio del proceso de adsorción y un pH de 3.7 después de la primera hora del proceso, valor que se mantuvo constante hasta el término del estudio, a las 2h 20 min.

El arseniato en medio acuoso puede existir en cuatro formas: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . Según los valores de pK_a del ácido arsénico, la especie predominante a un pH de 4, como el registrado en las mediciones antes mencionadas, es H_2AsO_4^- , por lo que se asume que bajo esta forma iónica se produce la adsorción de As (V) sobre sillar revestido por óxidos de hierro.

Por otro lado, dado que la superficie del sillar modificado se encuentra revestido por estructuras cristalinas como la goetita y la hematita, según el mecanismo de modificación anteriormente planteado (Fig. 3), es posible que grupos hidroxilo se encuentren recubriendo toda la superficie de las partículas del adsorbente, otorgándole la funcionalidad necesaria para atraer aniones en soluciones ácidas, al cargar positivamente la superficie del adsorbente, propiedad que perdería al incrementarse el pH de la solución⁹².

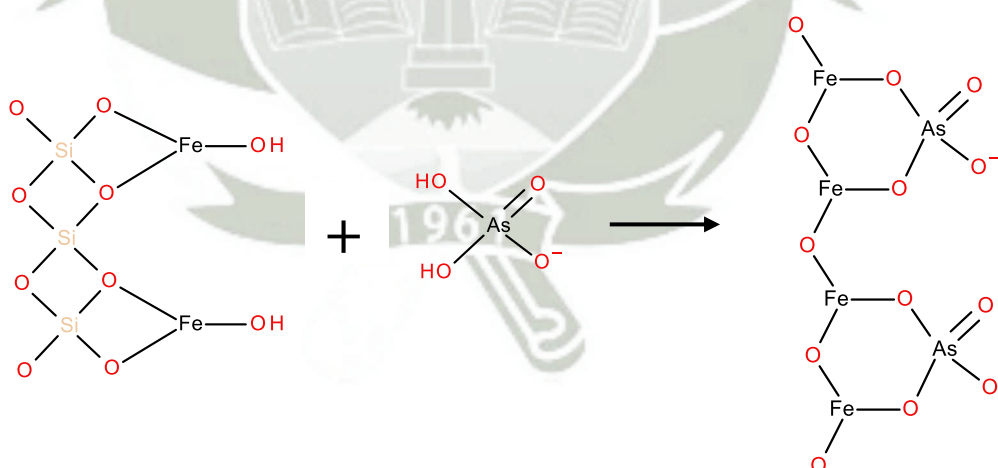


Fig. 25. Posible mecanismo de adsorción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro.

Como se muestra en la Fig. 25, la adsorción de As (V) se debería a la formación de complejos en la superficie del adsorbente por un intercambio de ligandos entre los

grupos hidroxilo de la superficie del sillar modificado y los protones del H_2AsO_4^- , proceso que implicaría también la desprotonización de la superficie del adsorbente, formando complejos de superficie de esfera interna⁹⁵. Según el mecanismo propuesto, desde el punto de vista geométrico, se sugiere que la estructura tetraédrica del AsO_4 se uniría a la estructura octaédrica de la goetita (FeO_6) formando complejos bidentados binucleares como resultado de compartir esquinas entre dos átomos de O del AsO_4 y un par de octaedros de FeO_6 de bordes compartidos (^2C en Fig. 26). Así mismo, Sherman & Randall⁹⁴ señalan que es posible la formación de complejos monodentados (^1V en Fig. 26) y bidentados mononucleares como resultado de compartir bordes entre un tetraedro de AsO_4 y un borde libre de un octaedro de FeO_6 (^2E en Fig. 26).

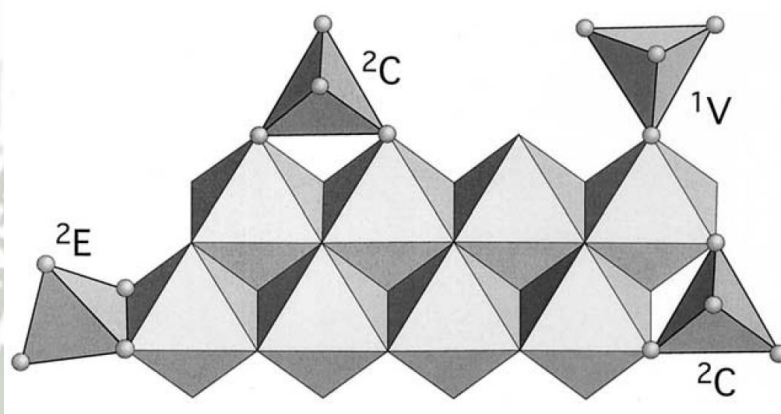


Fig. 26. Posibles complejos de superficie de AsO_4 sobre goetita.

Fuente: Sherman, D. M. & Randall, S. R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4223–4230 (2003).

Con la finalidad de corroborar la adsorción de As (V) por sillar revestido con óxidos de hierro, se realizó un análisis por ICP-OES de una muestra del adsorbente utilizado en una de las pruebas cinéticas llevadas a cabo, previo lavado con agua ultrapura, determinándose la presencia de arsénico en el sillar modificado en una concentración de 2.203 g del metaloide por Kg de muestra, lo que confirmaría la eficiencia del sillar revestido con óxidos de hierro como adsorbente y la formación de enlaces covalentes entre el mismo y el As (V).

CONCLUSIONES

- 1) La modificación del material en estudio fue exitosa siguiendo el procedimiento de revestimiento con óxidos de hierro propuesto en la presente investigación, el contenido de hierro fue verificado por Espectrofotometría de Emisión Óptica con Plasma Inducido por Acoplamiento, determinándose una concentración de $17.729 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de muestra.
- 2) La técnica voltamperométrica para la determinación cuantitativa de arsénico (V) en medio acuoso mostró ser lineal, precisa, exacta, con límites de detección de $0.530 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y de cuantificación de $1.197 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, en un rango de concentraciones en celda de $4.926 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $33.493 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico.
- 3) Los parámetros óptimos para una eficiente remoción de arsénico (V) en medio acuoso a una concentración aproximada de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del metaloide incluyen una concentración del adsorbente de $0.15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ de solución contaminada, un tiempo de contacto mínimo de 60 min y una temperatura de $293 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.
- 4) La capacidad de adsorción del sillar revestido con óxidos de hierro fue evaluada desde el punto de vista cinético y en el equilibrio, observándose que los datos experimentales se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir y al modelo cinético de pseudo-primer orden.
- 5) Se sugirió la formación de complejos de superficie de esfera interna como un posible mecanismo de adsorción de arsénico (V) sobre el adsorbente, la presencia del metaloide en el sillar modificado al término del proceso de adsorción se verificó por Espectrofotometría de Emisión Óptica con Plasma Inducido por Acoplamiento, obteniéndose un contenido de arsénico de $2.203 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de muestra, comprobándose la eficiencia del adsorbente en estudio.

RECOMENDACIONES

- 1) Realizar pruebas experimentales con soluciones buffer que no actúen como interferentes en la adsorción de arsénico (V) con la finalidad de evaluar la influencia del pH de la solución contaminada durante el proceso de adsorción.
- 2) Evaluar el proceso de adsorción en el equilibrio según la isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas.
- 3) Realizar pruebas experimentales con diferentes tamaños de partícula de sillar para evaluar el efecto que tienen en la capacidad de adsorción de arsénico (V).



BIBLIOGRAFÍA

1. Zhang, Z., Wang, J. J., Ali, A. & Delaune, R. D. Heavy metals and metalloids contamination in Louisiana Lake Pontchartrain Estuary along I-10 Bridge. *Transp. Res. PART D* **44**, 66–77 (2016).
2. Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry* **17**, 517–568 (2002).
3. Mohammed Abdul, K. S., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P. S., Jayasumana, C. & De Silva, P. M. C. S. Arsenic and human health effects: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **40**, 828–846 (2015).
4. Terracciano, A., Ge, J. & Meng, X. A comprehensive study of treatment of arsenic in water combining oxidation, coagulation, and filtration. *JES* 3–5 (2015). doi:10.1016/j.jes.2015.08.001
5. Ungureanu, G., Santos, S. & Boaventura, R. Arsenic and antimony in water and wastewater : Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **151**, 326–342 (2015).
6. Jadhav, S. V *et al.* Arsenic and fluoride contaminated groundwaters : A review of current technologies for contaminants removal. *J. Environ. Manage.* **162**, 306–325 (2015).
7. Hering, J. G., Chen, P.-Y., Wilkie, J. a. & Elimelech, M. Arsenic Removal from Drinking Water during Coagulation. *J. Environ. Eng.* **123**, 800–807 (1997).
8. Vázquez Mejía, G., Martínez-Miranda, V., Fall, C., Linares-Hernández, I. & Solache-Ríos, M. Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F^- and As(V). *Environ. Technol.* **3330**, 1–11 (2015).
9. Sánchez, J., Butter, B., Rivas, B. L., Basáez, L. & Santander, P. Electrochemical oxidation and removal of arsenic using water-soluble polymers. *J. Appl. Electrochem.* **45**, 151–159 (2014).
10. Gutiérrez, C., Hansen, H. K., Nuñez, P., Jensen, P. E. & Ottosen, L. M. *Electrochemical peroxidation as a tool to remove arsenic and copper from smelter wastewater. Electrochimica Acta* (Elsevier Ltd, 2015). doi:10.1007/s10800-009-0045-6
11. Chávez Quijada, M. L. & Miglio Toledo, M. Enseñanza de la Química: REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR EN AGUAS PARA CONSUMO HUMANO. *Soc. Quím. Perú* **77**, 307–314 (2011).
12. Peng, L. *et al.* Removal of Trace As(V) from Water with the Titanium Dioxide/ACF Composite Electrode. *Water, Air, Soil Pollut.* **226**, 203 (2015).
13. EPA. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. *Target. Anal. Branch Stand. Risk Manag. Div. Off. Gr. Water Drink. Water United States Environ. Prot. Agency Washington, D.C.* **30**, 1497–1505 (2000).

14. Chandra, V. *et al.* Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano* **4**, 3979–3986 (2010).
15. Mohan, D. & Pittman, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* **142**, 1–53 (2007).
16. Mandal, B. K. & Suzuki, K. T. Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**, 201–235 (2002).
17. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P. & Prasad, S. M. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **112**, 247–270 (2015).
18. Bundschuh, J. *et al.* Naturally occurring arsenic in terrestrial geothermal systems of western Anatolia, Turkey: Potential role in contamination of freshwater resources. *J. Hazard. Mater.* **262**, 951–959 (2013).
19. Scheiber, L. *et al.* Origin of high ammonium, arsenic and boron concentrations in the proximity of a mine: Natural vs. anthropogenic processes. *Sci. Total Environ.* **541**, 655–666 (2016).
20. Cinti, D. *et al.* Spatial distribution of arsenic, uranium and vanadium in the volcanic-sedimentary aquifers of the Vicano-Cimino Volcanic District (Central Italy). *J. Geochemical Explor.* **152**, 123–133 (2015).
21. Bhattacharya, P. *et al.* Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.* **379**, 109–120 (2007).
22. Wang, P., Sun, G., Jia, Y., Meharg, A. A. & Zhu, Y. A review on completing arsenic biogeochemical cycle: Microbial volatilization of arsines in environment. *J. Environ. Sci. (China)* **26**, 371–381 (2014).
23. Liu, C., Luo, C., Gao, Y., Li, F. & Lin, L. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China. *Environ. Pollut.* **158**, 820–826 (2010).
24. Antunes, I. M. H. R. & Albuquerque, M. T. D. Science of the Total Environment Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal). *Sci. Total Environ.* **442**, 545–552 (2013).
25. Macedo, S. M. *et al.* Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. *Talanta* **80**, 974–979 (2009).
26. Moreno-Jiménez, E., Clemente, R., Mestrot, A. & Meharg, A. A. Arsenic and selenium mobilisation from organic matter treated mine spoil with and without inorganic fertilisation. *Environ. Pollut.* **173**, 238–244 (2013).
27. Hartley, T. N., Macdonald, A. J., Mcgrath, S. P. & Zhao, F. Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertiliser applications. *Environ. Pollut.* **180**, 259–264 (2013).

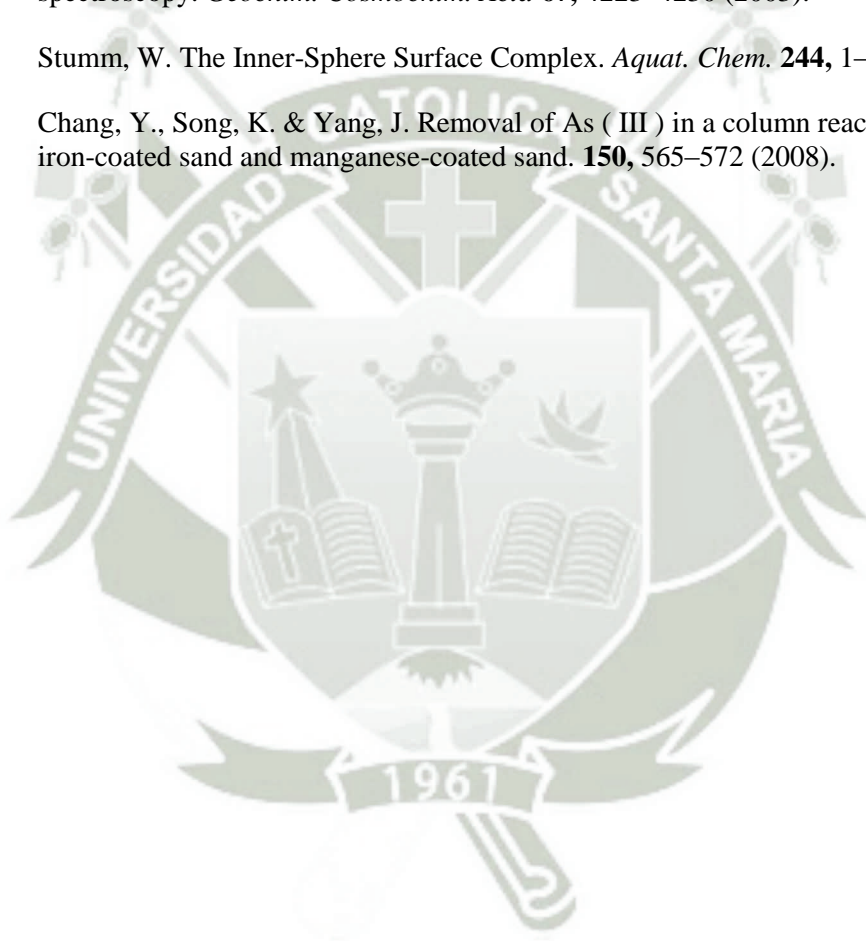
28. Bundschuh, J. *et al.* Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective. *Sci. Total Environ.* **429**, 92–106 (2012).
29. Signes-Pastor, A. J., Carey, M. & Meharg, A. A. Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children. *Food Chem.* **191**, 128–134 (2016).
30. Molin, M., Ulven, S. M., Meltzer, H. M. & Alexander, J. Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology - Review focusing on seafood arsenic. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **31**, 249–259 (2015).
31. Bundschuh, J. *et al.* One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Environ.* **429**, 2–35 (2012).
32. McClintock, T. R. *et al.* Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects. *Sci. Total Environ.* **429**, 76–91 (2012).
33. Sidhu, M. S. *et al.* Mechanisms of action for arsenic in cardiovascular toxicity and implications for risk assessment. *Toxicology* **331**, 78–99 (2015).
34. Escudero-Lourdes, C. Toxicity mechanisms of arsenic that are shared with neurodegenerative diseases and cognitive impairment: Role of oxidative stress and inflammatory responses. *Neurotoxicology* **53**, 223–235 (2016).
35. Bardach, A. E. *et al.* Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Sci. Total Environ.* **538**, 802–16 (2015).
36. Anderson, D. L. *The Crust and Upper Mantle. Theory of the Earth* (1998).
37. Ettwein, V. & Maslin, M. *Physical geography: fundamentals of the physical environment.* (2011).
38. Huang, W. *Petrología.* (Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana, 1968).
39. Fadda, G. in *Génesis del Suelo 8* (Cátedra de Edafología, Universidad Nacional de Tucumán).
40. Guzmán, R. *et al.* Caracterización y agentes de alteración del sillar como base de estudio para la preservación de los monumentos históricos de la ciudad de Arequipa. *Acta Microsc.* **16**, 3–4 (2007).
41. Arias-barahona, H. P., César, C., Vera, T. & Machaca, J. Z. Entidades del geosistema de las canteras de sillar de Ñashuayco , en Arequipa.
42. Lebti, P. P., Thouret, J. C., Wörner, G. & Fornari, M. Neogene and Quaternary ignimbrites in the area of Arequipa, Southern Peru: Stratigraphical and petrological correlations. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **154**, 251–275 (2006).
43. Margineda, J. Estudio de procesos de Adsorción/Desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales. (Universidad Autónoma de Barcelona, 2004).

44. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Maurin, G. & Llewellyn, P. Introduction. *Adsorpt. by Powders Porous Solids* 1–24 (2014). doi:10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2
45. Cloirec, P. Le. Adsorption in Water and Wastewater Treatments. **5**, (2002).
46. Rouquerol, J., Sing, K. S. W. & Llewellyn, P. *11 - Adsorption by Metal Oxides. Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)* (Elsevier Ltd., 2014). doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00011-5
47. Scheinost, a C. Metal oxides. 428–438 (2005).
48. Streat, M., Hellgardt, K. & Newton, N. L. R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part 1 . Preparation and physical characterization. **86**, 1–9 (2008).
49. Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T. & Subramanian, K. S. Removal of Arsenic in Drinking Water by Iron Oxide-Coated Sand and Ferrihydrite — Batch Studies. *Water Qual. Res.* **36**, 55–70 (2001).
50. Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T. & Subramanian, K. S. Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA* **29**, 161–170 (2003).
51. Kumar, E. *et al.* Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* **43**, 490–498 (2009).
52. Eisazadeh, A., Eisazadeh, H. & Kassim, K. A. Removal of Pb(II) using polyaniline composites and iron oxide coated natural sand and clay from aqueous solution. *Synth. Met.* **171**, 56–61 (2013).
53. Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P. & Bennett, T. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Res.* **30**, 2609–2620 (1996).
54. Gupta, V. K., Saini, V. K. & Jain, N. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *J. Colloid Interface Sci.* **288**, 55–60 (2005).
55. Hsu, J. C., Lin, C. J., Liao, C. H. & Chen, S. T. Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands. *J. Hazard. Mater.* **153**, 817–826 (2008).
56. Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T. & Subramanian, K. S. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand. *Water* **142**, 95–111 (2003).
57. Yiacoumi, S. & Tien, C. *Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions.* (Springer US, 1995). doi:10.1007/978-1-4615-2319-2
58. Tadjarodi, A., Moazen Ferdowsi, S., Zare-Dorabei, R. & Barzin, A. Highly efficient ultrasonic-assisted removal of Hg(II) ions on graphene oxide modified with 2-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone: Adsorption isotherms and kinetics studies. *Ultrason. Sonochem.* **33**, 118–128 (2016).
59. Bhowmick, S. *et al.* Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* **243**, 14–23 (2014).

60. Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M. & Al Syouf, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 775–784 (2015).
61. Malana, M. A., Qureshi, R. B. & Ashiq, M. N. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* **172**, 721–727 (2011).
62. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Comments on ‘Removal of lead from aqueous solution using Syzygium cumini L.: Equilibrium and kinetic studies’. *J. Hazard. Mater.* **147**, 677–678 (2007).
63. Díaz, M. Estudios del sistema suelo-surfactante-plaguicida en los procesos de adsorción y desorción de atrazina, mbt y clorpirifos. (Universidad de Chile, 2007).
64. Urbano, B. F., Rivas, B. L., Martinez, F. & Alexandratos, S. D. Equilibrium and kinetic study of arsenic sorption by water-insoluble nanocomposite resin of poly [N - (4-vinylbenzyl) - N -methyl- D -glucamine] - montmorillonite. *Chem. Eng. J.* **193-194**, 21–30 (2012).
65. Metrohm. 797 VA Computrace.
66. United State Pharmacopoeia. Validation of Compendial Procedures. *United States Pharmacopoeia XXXVII Natl. Formul.* XXXII 1–5 (2014).
67. Negro, S. Apreciaciones en torno a la ruta del sillar arequipeño. *Instituto de Investigación del Patrimonio Cultural* 16 (2015).
68. in *J Chemistry of Iron Hydroxides and Iron Oxides* 204–205 (1988). doi:10.1016/S0376-7361(08)70188-2
69. Schwertmann, U. & Cornell, R. M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. (2000).
70. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 581 (1968).
71. Pearson, G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
72. Palacios, P. R., Valladares De Los Santos, L., Bustamante, A. & González, J. C. Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Rev. la Soc. Química del Perú* **78**, 198–207 (2012).
73. Schwertmann, U. & Cornell, R. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (Wiley, John & Sons, 2003).
74. Bernal, J., Dasgupta, D. & Mackay, A. The Oxides and Hydroxides of Iron and their structural inter-relationship. *Clay Miner. Bull.* **4**, 16 (1959).
75. Nicholls, D. *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel*. (Pergamon Press, 1975).

76. Litter, M., Armienta, M. & Farías, S. *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, (2009).*
77. Ferreira, M. A. & Barros, A. A. Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta* **459**, 151–159 (2002).
78. He, Y., Zheng, Y. & Locke, D. C. Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchem. J.* **85**, 265–269 (2007).
79. Li, H. & Smart, R. B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **325**, 25–32 (1996).
80. Bento, F. R., Grassi, M. T., Sales, A. & Mascaro, L. H. Determination of cu and as by stripping voltammetry in utility poles treated with chromated copper arsenate (Cca). *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 1523–1533 (2008).
81. Ferreira Barros, A.A., M. A. Determination of As (III) and arsenic (V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta* **459**, 151–159 (2002).
82. Sadana, R. S. Mercury Drop Electrode. **307**, 304–307 (1989).
83. Kotouček, M., Vašicová, J. & Růžička, J. Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Mikrochim. Acta* **111**, 55–62 (1993).
84. He, Y., Zheng, Y., Ramnaraine, M. & Locke, D. C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. *Anal. Chim. Acta* **511**, 55–61 (2004).
85. Holak, W. Determination of Arsenic by Cathodic Stripping Voltammetry with a Hanging Mercury Drop Electrode. *Food Drug Adm.* (1980).
86. Kotouček, M., Vašicová, J. & Růžička, J. Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Mikrochim. Acta* **111**, 55–62 (1993).
87. AOAC. Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. *AOAC Int.* 1–38 (2002).
88. Srivastava, S. & Goyal, P. Novel Biomaterials. *Environ. Sci. Eng.* 51–52 (2010). doi:10.1007/978-3-642-11329-1
89. Hussain, C. M. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental Analysis. Nanomaterials for Environmental Protection* (2015). doi:10.1002/9781118845530.ch14
90. Ho, Y., Porter, J. & Mckay, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **33** (2001).

91. Malana, M. A., Ijaz, S. & Ashiq, M. N. Removal of various dyes from aqueous media onto polymeric gels by adsorption process: Their kinetics and thermodynamics. *Desalination* **263**, 249–257 (2010).
92. Streat, M., Hellgardt, K. & Newton, N. L. R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part 2. Adsorption studies. *Process Saf. Environ. Prot.* **86**, 11–20 (2008).
93. Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C. & Davis, J. A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies on geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. **57**, 2251–2269 (1992).
94. Sherman, D. M. & Randall, S. R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4223–4230 (2003).
95. Stumm, W. The Inner-Sphere Surface Complex. *Aquat. Chem.* **244**, 1–32 (1995).
96. Chang, Y., Song, K. & Yang, J. Removal of As (III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand. **150**, 565–572 (2008).





1. Análisis de metales presentes en la muestra de sillar por ICP-OES

Metal	Sillar sin revestir	Sillar revestido con óxidos de Fe
	Lectura ICP ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Lectura ICP ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Ag 328.068	0.333	0.292
Al 308.215	0.000	0.000
Al 396.153	0.000	0.000
As 193.696	0.000	0.000
B 249.677	0.000	0.000
Ba 233.527	0.000	0.000
Ba 493.408	2.130	1.365
Be 313.107	0.000	0.000
Ca 315.887	0.000	0.000
Ca 317.933	0.000	0.000
Cd 226.502	0.000	0.000
Cd 228.802	0.000	0.000
Co 228.616	0.000	0.000
Cr 205.560	0.000	0.000
Cr 267.716	0.000	0.000
Cu 324.752	2.805	1.835
Cu 327.393	3.895	2.515
Fe 238.204	0.000	93.950
Fe 259.939	0.239	35.600
K 766.490	26.000	26.550
Li 670.784	0.005	0.008
Mg 279.077	11.300	7.080
Mg 285.213	7.585	4.625
Mn 257.610	0.000	0.000
Mo 202.031	7.615	8.900
Mo 203.845	4.915	7.055
Na 588.995	41.500	112.500
Na 589.592	42.250	114.000
Ni 231.604	0.000	0.000
P 213.617	0.000	0.000
P 214.914	0.000	0.000
Pb 220.353	0.000	0.000
Sb 206.836	0.000	0.000
Se 196.026	0.000	0.000
Si 251.611	0.000	0.000
Sn 189.927	0.000	0.000
Sr 407.771	1.780	1.150
Sr 421.552	1.695	1.080
Ti 334.940	24.050	19.400
Tl 190.801	0.000	0.000
V 292.464	0.000	0.000
Zn 206.200	0.000	0.000
Zn 213.857	0.000	0.000