

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ  
ESCUELA DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN SOLUCIONES  
ACUOSAS EMPLEANDO MATERIALES ADSORBENTES A BASE DE  
QUITOSANO MODIFICADO**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN QUÍMICA**

**AUTORA**

FLOR DE LISS MEZA LOPEZ

**ASESORA:**

MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

Agosto, 2017

# ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO MATERIALES ADSORBENTES A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO

## TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN QUÍMICA

AUTORA

FLOR DE LISS MEZA LOPEZ

### RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo principal el estudio de la adsorción de arsénico empleando materiales adsorbentes a base de quitosano modificado. La importancia de este estudio radica en la creciente preocupación por el impacto ambiental y el efecto negativo a la salud generada por este contaminante debido su alta toxicidad a bajas concentraciones y a su capacidad de bioacumulación. Los materiales adsorbentes se obtienen a partir del material precursor quitosano (QUI). Con posteriores modificaciones realizadas al precursor, como la incorporación del grupo carboxilo (COOH) formando el carboximetilquitosano (CMQ), la funcionalización con Fe por impregnación mediante el método de oxidación in situ con un post tratamiento tanto para el QUI como para el CMQ, se obtienen como materiales resultantes Fe-QUI y Fe-CMQ. Los materiales adsorbentes son caracterizados mediante diferentes técnicas instrumentales: RMN, FTIR, DRX, SEM, EDX, valoración potenciométrica, titulación Boehm y  $pH_{Pzc}$ . La estabilidad y el porcentaje de hierro impregnado también son evaluados. Los resultados del estudio de adsorción muestran que los adsorbentes obedecen al siguiente orden: Fe-CMQ > Fe-QUI > QUI >> CMQ, en base a la mayor capacidad de adsorción obtenida tanto para la retención del As (III) y As (V). La evaluación de parámetros de adsorción (pH y masa de adsorbente), demuestra que la adsorción de As (III) se favorece a pH 9 con una masa de 30 mg de adsorbente, en tanto que para el As (V) la adsorción se favorece a pH 4 y con una masa de 20 mg, debido a la especiación que sufren ambos adsorbatos. Todos los resultados cinéticos se correlacionan mejor con el modelo de pseudo segundo orden, evidenciando una interacción adsorbato-adsorbente en base a la disponibilidad de sitios activos (interacción ácido/base y electrostática). Así mismo, las isotermas de adsorción y los resultados en general muestran que la adsorción se produce en centros activos con una superficie heterogénea y con una distribución homogénea de energía.

**Palabras clave:** Adsorción de As, quitosano modificado, Incorporación de Fe.

## ABSTRACT

The main objective of the present investigation is the study of the adsorption of arsenic with adsorbent materials based on modified chitosan. The importance of this study lies in the growing concern about the environmental impact and the negative effect on the health generated by this pollutant due to its high toxicity at low concentrations and its bioaccumulation capacity.

The adsorbent materials are obtained from the precursor material chitosan (QUI). Subsequent modifications made to the precursor, such as the incorporation of the carboxyl group (COOH) to form the carboxymethylchitosan (CMQ), the functionalization with iron by impregnation and in situ oxidation method with a post treatment for both QUI and CMQ, resulted in the materials Fe-QUI and Fe-CMQ. The adsorbent materials are characterized by different instrumental techniques: NMR, FTIR, XRD, SEM, EDX, potentiometric titration, Boehm titration and  $pH_{PZC}$ . Stability and percentage of iron impregnated are also evaluated. The adsorption study results indicate that materials obey the following order: Fe-CMQ > Fe-QUI > QUI >> CMQ, based on the higher adsorption capacity obtained for both retention of As (III) and As (V). The evaluation of adsorption parameters (pH and adsorbent mass), shows that the adsorption of As (III) is favored at pH 9 with a mass of 30 mg of adsorbent, whereas for As (V) the adsorption is favored at pH 4 and with a mass of 20 mg, due to the adsorbates speciation. All kinetic results are better correlated with the pseudo second order model, evidencing an adsorbate-adsorbent interaction based on the availability of active sites (acid / base and electrostatic interaction). Also, the adsorption isotherms results in general show that the adsorption occurs in active centers with a heterogeneous surface and with a homogenous distribution of energy.

**Keywords:** Arsenic adsorption, chitosan modified, incorporation of iron.



**Dedicatoria**

Para mis padres.

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia, en especial a mis padres por su apoyo incondicional que me motivan e incentivan a seguir esforzándome en todos mis labores, sobretodo en el desarrollo de este trabajo. A Silas, por su compañía, soporte y consejos durante mi trabajo.

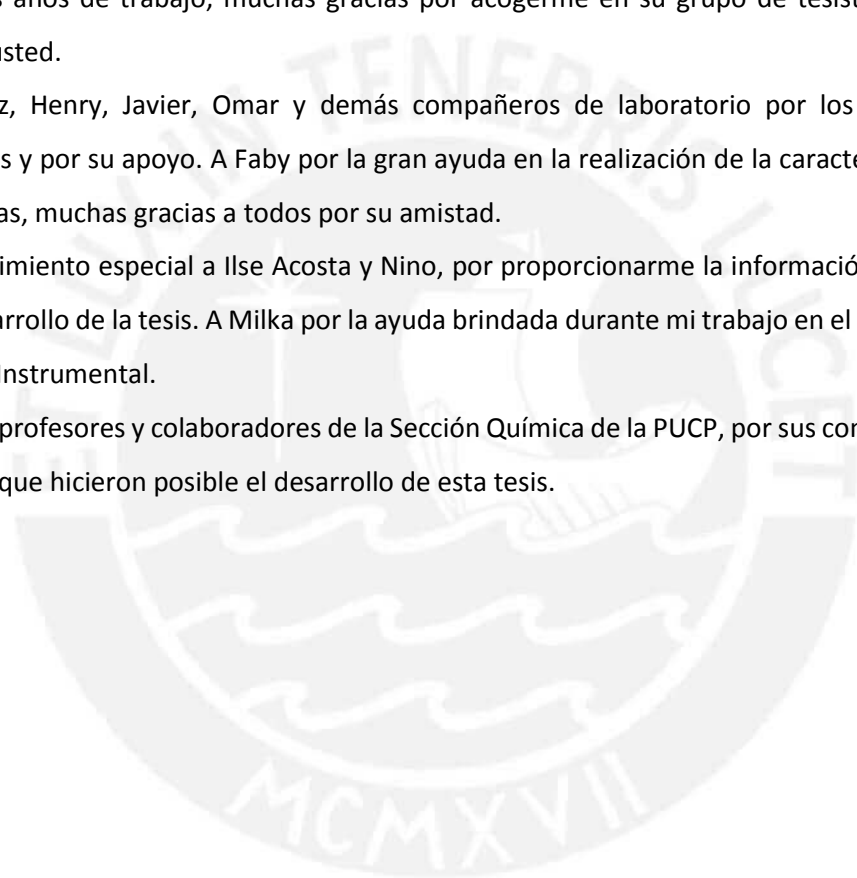
A la subvención otorgada por CIENCIA ACTIVA DE CONCYTEC que mediante el Convenio 035-2015 FONDECYT, financió mis estudios de posgrado.

A la Dra. María del Rosario Sun Kou, por todo su apoyo, paciencia y dedicación brindada durante todos estos años de trabajo, muchas gracias por acogerme en su grupo de tesis, aprendí mucho de usted.

A Anaís, Liz, Henry, Javier, Omar y demás compañeros de laboratorio por los momentos compartidos y por su apoyo. A Faby por la gran ayuda en la realización de la caracterización de mis muestras, muchas gracias a todos por su amistad.

Un agradecimiento especial a Ilse Acosta y Nino, por proporcionarme la información necesaria para el desarrollo de la tesis. A Milka por la ayuda brindada durante mi trabajo en el Laboratorio de Análisis Instrumental.

A todos los profesores y colaboradores de la Sección Química de la PUCP, por sus conocimientos impartidos que hicieron posible el desarrollo de esta tesis.



## ÍNDICE

	Página
I. INTRODUCCIÓN	10
II. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	14
III. OBJETIVOS	15
3.1. OBJETIVO GENERAL	15
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
IV. MARCO TEÓRICO	16
4.1. ADSORCIÓN	16
4.1.1. Cinética de Adsorción	16
4.1.2. Isotermas de Adsorción	18
4.2. QUITOSANO	22
4.2.1. Características fisicoquímicas del quitosano	23
4.2.2. Modificaciones que se pueden aplicar al quitosano	26
4.3. ARSÉNICO	27
4.3.1. Toxicidad	28
V. METODOLOGÍA	29
5.1. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	29
5.1.1. Reactivos y materiales	29
5.1.2. Equipos	29
5.2. PREPARACIÓN DE LOS ADSORBENTES A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO	30
5.2.1. Síntesis del carboximetilquitosano	30
5.2.2. Síntesis de Fe-quitosano y Fe-carboximetilquitosano mediante oxidación in situ	32
5.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PRECURSOR	33
5.3.1. Determinación de humedad y contenido de cenizas	33
5.3.2. Determinación del grado de desacetilación mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ RMN)	33
5.3.3. Determinación de la viscosidad intrínseca y peso molecular promedio	33
5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	34
5.4.1. Valoración potenciométrica	34
5.4.2. Análisis por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN)	34
5.4.3. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	35
5.4.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX)	35
5.4.5. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX)	35
5.4.6. Determinación del punto de carga cero	35
5.4.7. Determinación de la acidez y basicidad superficial total	36
5.4.8. Análisis de estabilidad y porcentaje de impregnación	36
5.5. ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN POR MEDIO DE CURVAS CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	37
5.5.1. Análisis del efecto del pH de la solución y masa de adsorbente	37
5.5.2. Cinética de adsorción	37
5.5.3. Isotermas de adsorción	38
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
6.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PRECURSOR (QUITOSANO)	39
6.1.1. Humedad y contenido de cenizas	39
6.1.2. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN)	39
6.1.3. Viscosidad y peso molecular promedio	40

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	42
6.2.1. Valoración potenciométrica	42
6.2.2. Análisis por Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN)	43
6.2.3. Análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	46
6.2.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX)	49
6.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX)	51
6.2.6. Determinación del punto de carga cero	52
6.2.7. Acidez y basicidad superficial total	55
6.2.8. Análisis de porcentaje y estabilidad de impregnación de hierro en quitosano (Fe-QUI) y carboximetilquitosano (Fe-CMQ)	56
6.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN	57
6.3.1. Evaluación de los parámetros de adsorción	57
6.3.2. Cinética de adsorción y modelamiento	68
6.3.3. Isotermas y modelamiento	79
VII. CONCLUSIONES	86
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
IX. ANEXOS	95



## ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Principales isotermas de adsorción para un sistema sólido-líquido	18
Figura 2	Estructura del Quitosano	22
Figura 3	Estructura del $\alpha$ -quitosano y $\beta$ -quitosano	23
Figura 4	Especiación del As(III) y del As(V), a diferentes valores de pH	28
Figura 5	Diagrama de flujo del proceso de preparación de carboximetilquitosano	31
Figura 6	Diagrama de flujo del proceso de preparación de Fe-quitosano y Fe-carboximetilquitosano	32
Figura 7	Espectro $^1\text{H}$ RMN del quitosano en $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ a $70^\circ\text{C}$	40
Figura 8	Gráficas de $\eta_{\text{red}}$ vs C y $\eta_{\text{inh}}$ vs C, para el cálculo de $[\eta]$	41
Figura 9	Curva de la valoración potenciométrica y de la primera derivada para el carboximetilquitosano	42
Figura 10	Unidad básica del quitosano (glucosamina), enumerada en la posición de los carbonos que conforman su estructura	43
Figura 11	Espectro $^1\text{H}$ -RMN del quitosano en $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1%v/v) a $70^\circ\text{C}$	44
Figura 12	Espectro $^1\text{H}$ -RMN del carboximetilquitosano en $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1%v/v) a $70^\circ\text{C}$	44
Figura 13	Espectros FTIR del QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ	46
Figura 14	Difractogramas DRX de los adsorbentes: QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ	49
Figura 15	Micrográficas SEM de QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ, con aumento de 2000X	51
Figura 16	Variación del pH final vs pH inicial, en la determinación del $\text{pH}_{\text{PZC}}$ en las muestras QUI y CMQ	53
Figura 17	Variación del pH final vs pH inicial, en la determinación del $\text{pH}_{\text{PZC}}$ en las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ	53
Figura 18	Comparación del $\text{pH}_{\text{PZC}}$ en todos los materiales adsorbentes	54
Figura 19	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando QUI como adsorbente	59
Figura 20	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando QUI como adsorbente	60
Figura 21	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando CMQ como adsorbente	61
Figura 22	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando CMQ como adsorbente	61
Figura 23	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando Fe-QUI como adsorbente	62
Figura 24	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando Fe-QUI como adsorbente	63
Figura 25	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando Fe-CMQ como adsorbente	64
Figura 26	Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando Fe-CMQ como adsorbente	65
Figura 27	Porcentaje de adsorción de As(V) en un rango de pH de 2-11 para todos los materiales adsorbentes	65
Figura 28	Porcentaje de adsorción de As (III) en un rango de pH de 2-11 para todos los materiales adsorbentes	66
Figura 29	Efecto de la masa del adsorbente en el porcentaje de adsorción de As (V), a pH 4	67
Figura 30	Efecto de la masa del adsorbente en el porcentaje de adsorción de As (III), a pH 7.	68



Figura 31	Cinéticas de adsorción de arsénico (V) sobre todos los adsorbentes a pH 4	70
Figura 32	Cinéticas de adsorción de arsénico (III) sobre todos los adsorbentes a pH 7	70
Figura 33	Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando el QUI	73
Figura 34	Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando el CMQ	73
Figura 35	Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando el Fe-QUI	74
Figura 36	Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando el Fe-CMQ	74
Figura 37	Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando el QUI	77
Figura 38	Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando CMQ	77
Figura 39	Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando Fe-QUI	78
Figura 40	Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando Fe-CMQ	78
Figura 41	Isotermas de adsorción experimentales de arsénico (V). Condiciones de ensayo: m= 20 mg, V= 20 mL, concentración inicial entre 50-1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH= 4.	80
Figura 42	Isotermas de adsorción experimentales de arsénico (III). Condiciones de ensayo: m= 30 mg, V= 20 mL, concentración inicial entre 50-1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH= 7	83
Figura 43	Gráfica de la segunda derivada de pH ( $D(DpH)/D(DV)$ ) con respecto al volumen promedio de NaOH	96
Figura 44	Gráfica de la regresión lineal del primer y del segundo punto de intersección	96
Figura 45	Datos de las intensidades de las señales características del CMQ, para la determinación del grado de sustitución	98
Figura 46	Representación de la gráfica de la diferencia de pH vs. pH inicial del quitosano y la regresión lineal de los puntos intermedios	99
Figura 47	Representación de la diferencia de pH vs. pH inicial del carboximetilquitosano y la regresión lineal de los puntos intermedios	100
Figura 48	Representación de la gráfica de la diferencia de pH vs. pH inicial del Fe-quitosano y la regresión lineal de los puntos intermedios	101
Figura 49	Representación de la diferencia de pH vs. pH inicial del Fe-carboximetilquitosano y la regresión lineal de los puntos intermedios	102
Figura 50	Reacción de carboximetilación del quitosano	103
Figura 51	Reacción de la impregnación de Fe, mediante la oxidación in situ en el quitosano (QUI)	103
Figura 52	Reacción de la impregnación de Fe, mediante la oxidación in situ en el carboximetilquitosano (CMQ)	104
Figura 53	Ilustración de la posible interacción entre el Fe-QUI (a) y Fe-CMQ (b) con los adsorbatos (arsenitos y arseniatos).	104

## ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1	Contenido de humedad y cenizas del quitosano	39
Tabla 2	Relación de tiempos medido en el viscosímetro de Ostwald para diferentes concentraciones de quitosano, viscosidades reducida ( $\eta_{red}$ ) y viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ )	40
Tabla 3	Valores de las intensidades de las resonancias encontradas para los protones ligados a las posiciones 6-O-, 3-O- y 2-N-, para la determinación del grado de sustitución	45
Tabla 4	Valores de las fracciones de carboximetil ( $CH_2-COOH$ ) en las posiciones 6-O-, 3-O- y 2-N-, para la determinación del grado de sustitución	45
Tabla 5	Bandas identificadas en los espectros FTIR de los materiales	47
Tabla 6	Espaciados basales del difractograma característicos del QUI y CMQ	50
Tabla 7	Análisis EDX de la composición química del quitosano y sus modificados	52
Tabla 8	Acidez y basicidad total de los materiales	55
Tabla 9	Variación de la acidez y basicidad total de los materiales modificados	55
Tabla 10	Cantidad de hierro impregnado en quitosano y carboximetilquitosano, expresado en porcentaje en peso y contenido de Fe en el sólido.	56
Tabla 11	Cantidad de hierro desorbido en las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ.	57
Tabla 12	Máximas capacidades de adsorción experimental y porcentaje de adsorción de As (III) y de As (V), logradas a una concentración inicial de $200 \mu g.L^{-1}$ de cada adsorbato	69
Tabla 13	Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden aplicados en la adsorción de arsénico (V)	71
Tabla 14	Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden aplicados en la adsorción de arsénico (III)	76
Tabla 15	Parámetros y coeficientes de correlación de las isothermas de la adsorción de arsénico (V) para los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson	81
Tabla 16	Parámetros y coeficientes de correlación de las isothermas de la adsorción de arsénico (III) para los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson	84
Tabla 17	Datos de pH, volumen de NaOH, y de sus correspondientes primera derivada ( $DpH/DV$ ) y segunda derivada ( $D(DpH)/D(DV)$ )	95
Tabla 18	Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del quitosano	99
Tabla 19	Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del carboximetilquitosano	100
Tabla 20	Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del Fe-quitosano	101
Tabla 21	Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del Fe-CMQ	102
Tabla 22	Valores experimentales de la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) en el tiempo t, en la adsorción del As (III) a pH 7	105
Tabla 23	Valores experimentales de la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) en el tiempo t, en la adsorción del As (V) a pH 4	106
Tabla 24	Valores experimentales de la variación de la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) y la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $C_e$ ) en la adsorción del As (III)	107
Tabla 25	Valores experimentales de la variación de la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) y la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $C_e$ ) en la adsorción del As (V)	108

## I. INTRODUCCIÓN:

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua representa un peligro inminente debido al efecto tóxico que provocan tanto para la vida acuática como para los seres vivos que los consumen. La mayoría de estos contaminantes se pueden encontrar en mayor concentración y de manera natural en los yacimientos mineros y que, por acción de las mismas actividades y la producción del drenaje ácido de mina (caracterizado por su alta acidez y alta cantidad de metales pesados disueltos), llegan a formar parte de las aguas superficiales y subterráneas [1]. Como consecuencia de lo anterior se ha evidenciado una creciente preocupación por el impacto ambiental generado por estos contaminantes, ya que los índices de contaminación en los recursos hídricos han ido en aumento. Un estudio de impacto ambiental realizado a las unidades hidrográficas del Perú por la Academia Nacional de Ciencias entre los años 2000 y 2012 [2], ha reportado un incremento de la cantidad de As en más del 55 %, Cd en 68 %, Hg en un 59 % y Pb en 94 %. Uno de los contaminantes de mayor preocupación, debido a su presencia de manera natural en la mayoría de muestras monitoreadas, es el arsénico.

El arsénico (As) es considerado como un veneno lento, debido su alta toxicidad a bajas concentraciones y a su capacidad de bioacumulación, que afecta a los organismos vivos [3]. Dado que este contaminante tiene la capacidad de mezclarse con el agua y filtrarse en las aguas subterráneas, las cuales son la mayor reserva de agua dulce a nivel mundial, es necesario la remoción del mismo para minimizar sus efectos y preservar la calidad de estos recursos. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) recomienda que el límite máximo permisible de arsénico en agua sea de  $10 \text{ ug.L}^{-1}$  [4]. Este valor coincide con lo estipulado en el Decreto Supremo del Ministerio del Ambiente DS N° 015-2015-MINAM para arsénico total en aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable [5]. Cabe indicar que los parámetros varían en las normativas relacionadas con los efluentes en el Perú, el Decreto Supremo N° 037-2008-PCM establece como límite máximo permisible  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  en efluentes líquidos para el subsector hidrocarburo [6] y el Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM establece como límite máximo permisible entre  $0,05-0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  en efluentes líquidos provenientes de actividades minero-metalúrgicas [7]. En el agua natural, el arsénico podría estar presente principalmente en dos formas inorgánicas, arseniato [As (V)] y arsenito [As (III)], siendo este último la especie prevalente más tóxica, móvil y difícil de eliminar que el As (V) para la mayor parte de los procesos de extracción de arsénico [8].

Existe una variedad de procedimientos comúnmente utilizados para la remoción del As de los efluentes, entre los que se encuentran los métodos electroquímicos [9], la coagulación oxidativa [10], la ósmosis inversa [11], la precipitación [12], el empleo de membranas poliméricas [13], el tratamiento biológico [14] y la adsorción [15]. Muchos de los métodos mencionados están

limitados por el uso de un equipamiento especial, el alto costo de operación y/o también porque pueden ser ineficientes en la remoción, principalmente a nivel de concentración en trazas [16], por lo que persiste la necesidad de desarrollar tecnologías alternativas de mayor eficiencia, más económicas y fáciles de implementar. La adsorción es uno de los métodos más usados para el control de la contaminación causada por metales pesados debido a su gran versatilidad, bajo costo de operación y buena eficacia incluso a nivel de trazas en comparación con los métodos mencionados anteriormente. Diversos materiales como carbón activado [17], arcilla [18], nanotubos de carbono [19], nanoadsorbentes [20] y quitosano [21], han sido utilizados como adsorbentes.

Actualmente se hace énfasis en el quitosano, derivado de la quitina natural desacetilada, el cual es el polisacárido más abundante en la naturaleza, que se obtiene de los residuos de crustáceos e insectos. La estructura del quitosano se caracteriza por la presencia de grupos funcionales amino e hidroxilo, los que son responsables de formar un enlace covalente coordinado con iones metálicos, y los adsorbe [22]. Debido a esta característica, a su bajo costo y gran disponibilidad, el quitosano fue seleccionado como material de partida para la preparación de los adsorbentes utilizados en el presente trabajo de tesis.

La remoción del As utilizando quitosano en su forma natural es poco eficiente, esto es debido a que el As no es un metal y su adsorción es difícil [23]. Como una solución a este inconveniente se han planteado métodos de funcionalización del quitosano con iones metálicos por su fuerte afinidad con las especies inorgánicas de arsénico, incrementando así su capacidad de adsorción. Trabajos anteriores [24,25] muestran varios métodos de síntesis de quitosano impregnados con diferentes iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ , los que fueron impregnados en forma de óxidos; en dichas investigaciones se logró hasta un 95 % de adsorción de As en un rango de pH de 3-9. Entre los iones utilizados, el  $\text{Fe}^{3+}$  demostró tener mejor eficiencia de adsorción. Por ello la mayoría de las investigaciones se centraron en la funcionalización de quitosano con diversas formas de hierro. Gupta et al. [26] sintetizaron dos formas distintas de hierro-quitosano, conformaciones tipo hojuelas o flakes y gránulos, con los cuales se pretendió eliminar arsénico (III) y arsénico (V). Utilizando el proceso de adsorción a pH 7 se lograron capacidades de adsorción superiores con el adsorbente tipo flakes sobre los gránulos. También evaluaron una posible interferencia en la adsorción por la presencia de aniones tales como sulfatos, fosfatos y silicatos, y concluyeron que estos aniones no causaron graves interferencias en el proceso de adsorción del arseniato ni del arsenito.

En otro trabajo, Pontoni et al. [27] sintetizaron esferas de quitosano impregnado con hierro cero-valente (en la forma de nanoesferas), logrando adsorber hasta un 95 % de arsenito y

arseniato, en una amplia gama de concentraciones iniciales de As (III); ellos determinaron que la presencia de hierro aumentó la capacidad máxima de adsorción del material con respecto a las esferas de quitosano no impregnadas. El mecanismo de adsorción planteado por estos investigadores se basó en la formación de enlaces de hidrógeno entre el quitosano y la formación del complejo de hierro y de arsénico, que se oxidan parcialmente en la superficie interior y exterior de la esfera, por acción del  $\text{Fe}^0$ .

Shinde et al. [28] explicaron que la formación de complejo de iones  $\text{Fe}^{3+}$  con quitosano, se realiza debido a los sitios -O y  $-\text{NH}_2$  presentes en el quitosano, y que la adsorción de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  es altamente selectiva por una interacción no sólo coulombica (intercambio iónico) sino también por interacción ácido/base. En este caso, el  $\text{Fe}^{3+}$  acompañado con quitosano, actúa como un ácido de Lewis y también proporciona cinco sitios para la neutralización de la carga del anión. Las especies aniónicas actúan como base de Lewis debido a la presencia de átomos de oxígeno (donadores). Las posibles estructuras químicas del complejo As-Fe-quitosano se basan en las fuertes interacciones de As (V) con Fe-quitosano lo que fue asignado como responsable de la adsorción. Por otro lado, Gang et al. [29] utilizaron nitrato férrico para impregnar el quitosano con  $\text{Fe}^{3+}$ , y mostraron que este adsorbente puede retener eficazmente el As (III) presente en soluciones acuosas a distintas condiciones experimentales. En base a los resultados de los experimentos indicaron que más del 60 % del arsénico se adsorbió dentro de los primeros 30 min de contacto a pH 8. Este estudio corroboró que la impregnación de hierro en quitosano puede aumentar significativamente la capacidad de adsorción de As (III), aunque evidenció problemas de estabilidad del hierro impregnado y del material debido a la naturaleza biodegradable del quitosano. En uno de los más recientes estudios desarrollados por Sikder et al. [30], sintetizaron un novedoso nano-adsorbente basado en quitosano con carboximetil-ciclodextrina impregnadas con  $\text{Fe}^0$  que fue usado en la retención de As (III) y As (V), en condiciones dinámicas y por lotes a pH 6. Los resultados mostraron que la condición de equilibrio se alcanzó después de 3 h y las concentraciones de As (III) y As (V) se redujeron a  $< 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , lo que representó un 99 % de adsorción. Los investigadores indicaron que la adición de quitosano aumentó la estabilidad de las partículas de  $\text{Fe}^0$  y el carboximetil-ciclodextrina mejoró la actividad de los sitios activos que interactúan con los iones. Sin embargo, los trabajos realizados hasta el momento indicaron que la impregnación del hierro en las formas de hojuelas, perlas o en polvo ofrecieron mayores ventajas en cuanto a tiempo, costo y facilidad de síntesis sobre las nanopartículas. Por otro lado, una parte importante relacionada con la estabilidad del Fe impregnado, aún no se ha resuelto ni estudiado adecuadamente, adicionalmente, la fijación de hierro en la estructura del quitosano oscila alrededor del 2 % [28], lo que genera ciertas deficiencias en el uso de este tipo de adsorbente.

En el estudio realizado por Zhimang et al. [31], se preparó un carbón activado impregnado de  $\text{Fe}^{3+}$  mediante el método de oxidación in situ con sales de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , esto mejoró ciertas deficiencias del proceso de impregnación como, por ejemplo, la formación de hidróxidos de hierro en la superficie del adsorbente, los que generaban sólidos que se disolvían en el proceso de adsorción. Adicionalmente, Chang et al. [32] emplearon un post tratamiento al carbón activado impregnado con hierro que obtuvieron, lo que permitió mejorar la estabilidad del proceso de impregnación del metal.

Según lo expuesto, el quitosano impregnado con hierro es un adecuado material adsorbente de arsénico, pero aún no se ha logrado mejorar totalmente la fijación del Fe impregnado y la estabilidad del material adsorbente, por lo que se considera que el estudio de la remoción de arsénico presente en soluciones acuosas aún está vigente.



## II. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA:

El arsénico es un elemento altamente tóxico para los seres vivos, que por acción antropogénica y/o natural, puede estar presente en forma disuelta en las aguas superficiales y subterráneas, lo que ha generado gran preocupación por parte de las organizaciones encargadas de preservar la calidad de las mismas y de muchos centros de investigación. Estudios realizados en el Perú [2] presentan índices alarmantes de arsénico en muchas cuencas en las que no se cumplen con los parámetros establecidos por la Ley General de Aguas del Perú ( $ECA_{As} = 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Es por estas razones que se justifica la necesidad de eliminar o reducir la concentración de As en las aguas subterráneas para disminuir su impacto ambiental y reducir los costos de la posterior potabilización del agua. Las investigaciones realizadas con diferentes técnicas y materiales indican que el quitosano posee grupos funcionales amino e hidroxilo, los que son responsables de formar un enlace covalente coordinado con iones metálicos, facilitando su retención, además su uso como material adsorbente presenta bajos índices de costo/beneficio. La capacidad de adsorción del quitosano es mejorada al ser funcionalizado con iones de hierro, debido a la posible formación de enlaces de hidrógeno entre el quitosano y el complejo de hierro - arsénico que se puede generar. Sin embargo, el sistema aún presenta cierta deficiencia en cuanto a su estabilidad debido a la naturaleza biodegradable del quitosano y a la poca cantidad del hierro que queda en el adsorbente, por lo que se plantean las siguientes interrogantes: ¿Cómo se podría incrementar y fijar el contenido del hierro impregnado en los materiales adsorbentes? ¿Habría algún procedimiento para mejorar la estabilidad del adsorbente a base de hierro y quitosano modificado que evite la desorción del metal durante el proceso de adsorción?

Para responder a estas preguntas, en este trabajo de tesis se pretende realizar un estudio de la capacidad de adsorción del arsénico (As (III) y As (V)), empleando diferentes adsorbentes preparados a partir de quitosano modificado químicamente mediante una carboximetilación con hierro incorporado mediante varios métodos (impregnación y oxidación in situ), y aplicando un post tratamiento para fijar el metal a la estructura.

Se plantea como hipótesis que al combinar estas técnicas en la síntesis de los adsorbentes a base de quitosano modificado, se logrará obtener materiales con mayor estabilidad y con un contenido más alto de hierro fijo, que incrementará la capacidad de adsorción de las especies de arsénico presentes en solución acuosa.

### III. OBJETIVOS:

#### 3.1. OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el proceso de adsorción del arsénico presente en soluciones acuosas, empleando materiales adsorbentes a base de quitosano modificado.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Preparar el carboximetilquitosano a partir de quitosano modificado químicamente y caracterizar el adsorbente y el material de partida mediante FTIR, RMN, XRD, SEM-EDX, PZC, valoración potenciométrica y titulación Boehm.
- Preparar Fe-quitosano y Fe-carboximetilquitosano incorporando Fe por impregnación y mediante el método de oxidación in situ con un post tratamiento. Caracterizar los adsorbentes mediante XRD, SEM-EDX, PZC, titulación Boehm y el método de extracción ácida para evaluar la estabilidad y el porcentaje de hierro impregnado.
- Evaluar la capacidad de adsorción del As considerando las variables que pueden afectar el proceso de adsorción: pH de la solución y masa de adsorbente.
- Estudiar los equilibrios (isotermas) y las cinéticas de adsorción para cada adsorbente y mediante su correlación con diferentes modelos establecer las condiciones y el orden en que se lleva a cabo el proceso de adsorción del As considerando los diferentes adsorbentes.



## IV. MARCO TEÓRICO:

### 4.1. ADSORCIÓN:

La adsorción es un fenómeno de superficie que se realiza en la interfase sólido-líquido o sólido-gas, donde el componente líquido o gaseoso (adsorbato), se transfiere a la superficie de un sustrato sólido o adsorbente. El proceso puede ser físico debido a fuerzas físicas (fisisorción), asociadas a la presencia de fuerzas de van de Waals y fuerzas electrostáticas entre moléculas del adsorbato y los átomos presentes en la superficie del adsorbente, o puede ser del tipo químico (quimisorción) cuando la fuerza de atracción entre el adsorbato y el adsorbente genera un enlace químico con la formación de una monocapa del adsorbato sobre el adsorbente [33]. Es posible que ambos tipos de adsorción ocurran de manera simultánea, esto depende de la naturaleza de las especies involucradas en la adsorción, aunque las entalpías de la adsorción química son superiores ( $\Delta H = 200-400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) a la de adsorción física ( $\Delta H = 20 -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

La adsorción resulta ser un proceso no tóxico, amigable con el ambiente y bastante versátil como método de purificación de efluentes con bajos niveles de iones metálicos. Otras ventajas que presenta este método en comparación con otros es la alta eficiencia de remoción de contaminantes a muy bajas concentraciones, la facilidad de operación y la posibilidad de regeneración del adsorbente una vez agotada su capacidad de adsorción [34].

La cantidad retenida del adsorbato se puede expresar a través del porcentaje de adsorción (% adsorción), el cual mide la cantidad de adsorbato removido mediante la diferencia de concentración antes y después de la adsorción (Ec. 1), y la capacidad de adsorción ( $q_e$ ), que relaciona la cantidad de adsorbato removido en el equilibrio con la cantidad de adsorbente utilizado también en la condición de equilibrio (Ec. 2).

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:  $C_0$  y  $C_e$  son la concentración inicial y en el equilibrio del adsorbato, respectivamente ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen de la solución (L),  $m$  es la masa de adsorbente (g) y  $q_e$  representa la capacidad de adsorción ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

#### 4.1.1. Cinética de Adsorción:

El estudio cinético es importante para entender la dinámica de la adsorción, también permite diferenciar los procesos de adsorción y atribuir la interacción entre el adsorbente y el adsorbato a un mecanismo de transferencia de masas o a reacciones químicas. Además, se determina la

velocidad de transferencia de los iones metálicos sobre la superficie del adsorbente. En el presente trabajo se utilizarán los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

**a. Modelo de pseudo primer orden:**

El modelo fue propuesto por Lagergen [35], y describe la velocidad de adsorción basado en la diferencia de concentración del soluto adsorbido a un tiempo  $t$  y en el equilibrio. El modelo está representado por la Ec. 3 y su forma linealizada mediante la Ec. 4.

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

Integrando el modelo a las condiciones límites de  $t=0$  a  $t=t$  y de  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , se tiene:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:  $q_e$  y  $q_t$  son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en un tiempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $k_1$  es la constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de adsorción ( $\text{min}$ ). El valor de  $k_1$ , se obtiene de la pendiente de la recta generada por la Ec. 4.

**b. Modelo de pseudo segundo orden:**

Este modelo cinético fue desarrollado por Ho y McKay [36]. El modelo considera que la adsorción ocurre predominantemente en centros activos quimisorbidos y es aplicado para el estudio de la adsorción de contaminantes presentes en una solución acuosa. El modelo se representa por la Ec. 5.

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

Integrando a las condiciones límites de  $t=0$  a  $t=t$  y de  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , se tiene la forma lineal representada en la Ec. 6:

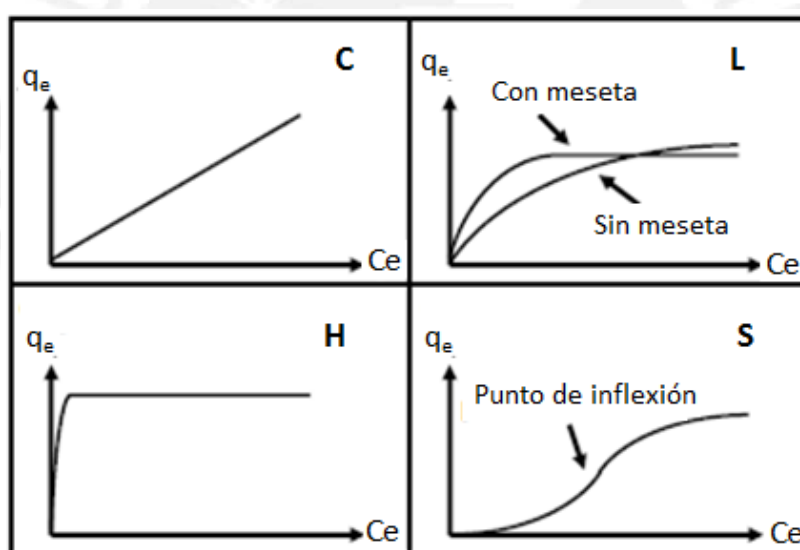
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:  $q_t$  y  $q_e$ , son las capacidades de adsorción en un tiempo  $t$  y en equilibrio, respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $k_2$  es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de adsorción ( $\text{min}$ ). De la gráfica de  $\frac{t}{q_t}$  vs.  $t$  se puede determinar  $q_e$  y  $k_2$  a partir de la pendiente y el intercepto, respectivamente.

#### 4.1.2. Isotermas de Adsorción:

La isoterma es la función matemática que permite explicar el comportamiento entre las fases involucradas (sólido-líquido) en el equilibrio a una temperatura constante y en otras variables de estudio (pH, masa de adsorbente, tiempo de contacto, entre otros). La condición de equilibrio (relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad remanente del adsorbato en la solución) se establece cuando ambas fases han estado en contacto suficiente tiempo para que el adsorbato se distribuya uniformemente en la superficie del sólido adsorbente [37].

Para un sistema sólido – líquido, que puede estar constituido por uno o varios solutos (adsorbatos), el comportamiento de las fases involucradas se obtiene al relacionar la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) con la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio ( $C_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a temperatura constante, originando una isoterma de adsorción. En este sistema existen cuatro clases de isotermas principales de adsorción: C, L, H y S, propuesto por Giles et al. [38] las cuales se diferencian por su comportamiento inicial y se muestran en la figura 1.



**Figura 1.** Principales isotermas de adsorción para un sistema sólido-líquido [39].

**Tipo C:** La linealidad de la recta implica que la concentración de adsorbato remanente en la solución y la capacidad de adsorción en el equilibrio, permanecen constantes a cualquier valor de la concentración, característico de un sistema no competitivo.

**Tipo L:** Se asemeja a la isoterma de Langmuir, por la forma cóncava en relación al eje de concentración de soluto en la solución. Indica que la adsorción se torna más complicada a concentraciones altas, lo que sugiere una saturación progresiva del sólido por la menor cantidad de sitios activos disponibles. Se observa en la figura 1, que puede formarse dos grupos: uno en

el cual la curva alcanza una meseta lo que indica que el sólido tiene una capacidad límite de adsorción y el otro en la que no se alcanza una meseta, es decir el sólido no presenta una capacidad límite de adsorción.

**Tipo H:** La pendiente inicial de la curva es muy alta mostrando que el adsorbente tiene una gran afinidad por el adsorbato. Se caracteriza por una alta adsorción a concentraciones bajas del adsorbato.

**Tipo S:** Curva convexa con un punto de inflexión, típico de una adsorción cooperativa por la existencia de al menos dos mecanismos opuestos. La adsorción aumenta con una mayor concentración de adsorbato.

Existe otra clasificación de modelos de isothermas donde se utiliza un solo parámetro. Entre los más usados para el sistema sólido-líquido [40], referido a esta investigación están:

#### a. Isotherma de Langmuir:

El modelo está basado en las suposiciones de que la adsorción sólo puede ocurrir en un número definido de sitios localizados (adsorción limitada), cada sitio puede contener sólo una molécula del adsorbato, todos los sitios son equivalentes, y que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes [41]. Este modelo señala que la interacción entre las dos fases (adsorbato-adsorbente) se da por atracción física (electrostática o de van de Waals) por la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente. La Ec.7 muestra la forma linealizada del modelo de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:  $q_e$ , es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$ , es la concentración del adsorbato presente en la solución en el equilibrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $q_m$ , es la capacidad de adsorción de la monocapa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) y  $K_L$ , es la constante de la isoterma de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ). Se tiene que  $q_m$  y  $K_L$ , son constantes calculados a partir del intercepto y la pendiente de la gráfica:  $\frac{C_e}{q_e}$  vs.  $C_e$ .

La isoterma de Langmuir es expresada también por un parámetro de equilibrio adimensional llamado factor de separación ( $R_L$ ), con el cual se describe si la naturaleza de la adsorción es favorable o desfavorable, así: favorable ( $0 < R_L < 1$ ), no favorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), o irreversible ( $R_L = 0$ ). El valor de  $R_L$  se obtiene por la Ec. 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:  $C_0$ , es la concentración inicial de la solución ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) y  $K_L$ , es la constante de Langmuir.

### b. Isoterma de Freundlich:

Este modelo supone una heterogeneidad en la superficie del adsorbente y la formación de multicapas, también asume que las posiciones de enlace poseen distintas afinidades, que se van ocupando por orden de fuerza de unión. Supone que los sitios de enlace más fuertes están ocupados primero y que la fuerza de unión disminuye con el aumento del grado de ocupación del sitio [41]. Está descrita en su forma linealizada por la Ec. 9.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ec. 9}$$

Dónde:  $q_e$ , es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$ , es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y  $1/n$  son las constantes de Freundlich y están relacionadas a la capacidad e intensidad de la adsorción, respectivamente. Ambos valores son calculados del intercepto y la pendiente de la gráfica  $\log q_e$  vs.  $\log C_e$ .

### c. Isoterma de Redlich-Peterson:

El modelo considera las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich en conjunto, indicando que el mecanismo de adsorción es una combinación de ambas isotermas, se expresa en su forma lineal mediante la Ec. 10.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha^\beta}{K_{RP}} C_e^\beta \quad \text{Ec. 10}$$

Dónde:  $K_{RP}$  ( $\text{L.g}^{-1}$ ) y  $\alpha$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) $^\beta$ , son las constantes de la isoterma y el parámetro  $\beta$  toma un valor entre 0 y 1, lo que da origen a dos casos límites:  $\beta = 1$ , que da la ecuación de Langmuir, y  $\beta = 0$ , donde la ecuación se transforma en la ecuación de la Ley de Henry [41]. El valor de  $\beta$  debe ser ajustado manualmente para encontrar una regresión lineal en el gráfico  $C_e/q_e$  vs.  $C_e^\beta$

### d. Isoterma de Elovich:

El modelo asume un aumento exponencial de los sitios de adsorción durante el proceso de adsorción [42], provocado por el mecanismo de multicapa. Este modelo se expresa mediante su forma lineal en la Ec. 11.

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:  $q_e$ , es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$ , es la concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $K_E$ , es la constante de equilibrio de Elovich ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) relacionada a la extensión de la superficie cubierta y a la energía de activación

para la quimisorción;  $q_m$ , es la máxima capacidad de adsorción ( $\text{mg.g}^{-1}$ ); además  $q_m$  y  $K_E$  son calculados de la pendiente y el intercepto de la gráfica  $\ln \frac{q_e}{C_e}$  vs  $q_e$ .

#### e. Isotherma de Temkin:

El modelo asume la existencia de una superficie heterogénea, en consecuencia, se considera una desviación de la isoterma de Langmuir. La adsorción está caracterizada por una distribución uniforme de las energías de ligadura de las moléculas (calor de adsorción), debido a la interacción adsorbente-adsorbato [42]. El modelo es descrito por la Ec. 12 en su forma lineal.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \text{Ec. 12}$$

Dónde:  $q_e$ , es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $R$ , es la constante universal de gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$ , es la temperatura absoluta (K);  $K_T$ : Constante de equilibrio de Temkin ( $\text{L.g}^{-1}$ );  $C_e$ , es la concentración del soluto en el equilibrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $b$ , es la variación de la energía de adsorción ( $\text{J.mol}^{-1}$ ). La energía de adsorción y la constante de Temkin pueden ser calculados de la pendiente y el intercepto de la gráfica  $q_e$  vs.  $\ln C_e$

#### f. Isotherma de Dubinin-Radushkevich (D-R):

Este modelo atribuye el mecanismo de adsorción a una distribución de energía gaussiana sobre una superficie heterogénea [42]. Esta también muestra la naturaleza del proceso de adsorción: física o química. El modelo está representado por su forma linealizada en la Ec. 13.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - B_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:  $q_e$ , es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $B_{DR}$ , es la constante relacionado con la energía de adsorción ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ );  $q_{\max}$ , es la capacidad de saturación teórica ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), estos dos últimos se obtienen de la gráfica  $\ln q_e$  vs.  $\varepsilon^2$ ;  $\varepsilon$ , es el potencial de Polanyi, que se obtiene mediante la Ec. 14.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ec. 14}$$

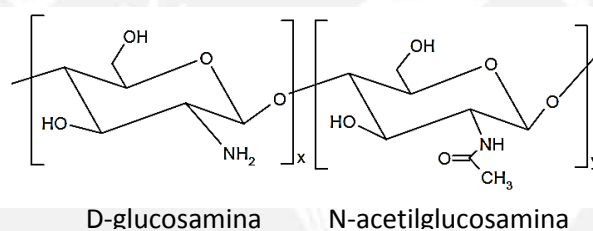
Donde:  $R$ , es la constante de gas universal ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y  $T$ , es la temperatura de la solución (K). La energía de adsorción se determina por la Ec. 15.

$$E = (2B_{DR})^{-1/2} \quad \text{Ec. 15}$$

Es posible determinar el tipo de proceso de adsorción mediante el valor de E: adsorción física ( $E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ), intercambio iónico ( $8-16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) o adsorción química ( $E > 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) [42].

#### 4.2. QUITOSANO:

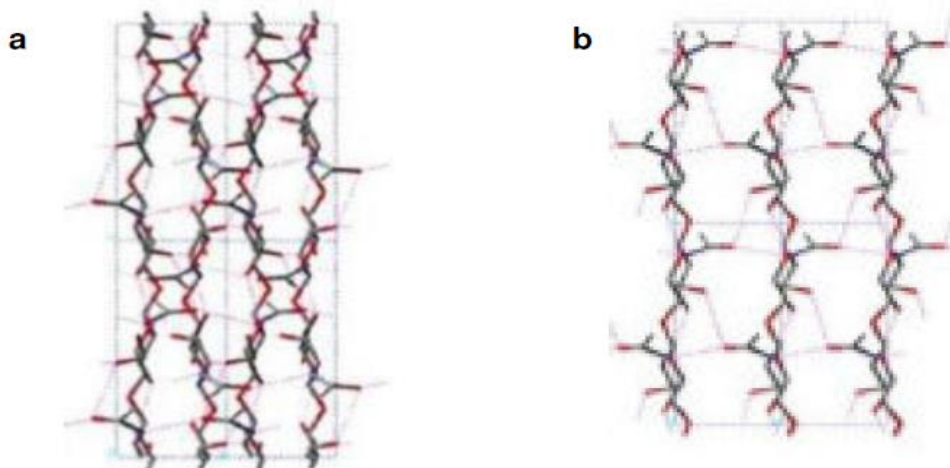
El quitosano, conocido también como poli[ $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas], es un polímero derivado de la quitina (segundo polímero natural más abundante), que se encuentra en el exoesqueleto de muchos crustáceos e insectos, en la pared celular de algunos hongos, protozoarios y en los moluscos [43]. El quitosano se obtiene por desacetilación de la quitina, generalmente mediante una hidrólisis en condiciones alcalinas. La estructura del quitosano consiste en unidades D-glucosamina y N-acetilglucosamina (debido a una incompleta desacetilación de la quitina) conectados vía enlaces glicosídicos, que conforman una estructura lineal y/o helicoidal, donde las unidades D-glucosamina y N-acetilglucosamina se encuentran distribuidas al azar, tal como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Estructura del Quitosano [44].

El quitosano se caracteriza por su alto contenido de grupos amino alifático primario ( $-\text{NH}_3^+$ ), disponibles para diferentes reacciones químicas (N-acilación, formación de bases de schiff, etc.) y grupos hidroxilo primario ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ) y secundarios ( $-\text{CH-OH}$ ), grupos viables para formar derivados; por lo que el quitosano interactúa con aniones y es quelante selectivo de los iones metálicos [33].

Las diferentes materias primas empleadas para la obtención del quitosano, resultan en la existencia de tres formas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , siendo  $\alpha$  la forma más común, seguida por  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente. En la forma  $\alpha$ , las cadenas son alineadas antiparalelamente por fuerzas intermoleculares de tipo puente de hidrógeno (enlaces más fuertes), mientras que la forma  $\beta$  posee un arreglo paralelo con fuerzas intermoleculares relativamente débiles, por lo que esta forma es más soluble, reactiva y adsorbente. La morfología del  $\beta$ -quitosano consiste en largas fibras de diámetros pequeños, mientras que el  $\alpha$ -quitosano forma delgadas escamas rectangulares [45], como se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Estructura del (a)  $\alpha$ -quitosano y (b)  $\beta$ -quitosano [45].

En la figura 3 se aprecia las conformaciones antiparalela (a) y paralela (b) de las dos formas más comunes del quitosano, en ambas figuras el anillo conformado por las líneas negras representa al grupo glucopiranososa, la coloración rojiza de las líneas terminales representan los grupos hidroxilos primarios y secundarios responsables de las fuerzas intermoleculares, por otro lado la coloración rojiza entre las cadenas representan al oxígeno que participa en el enlace glicosídico entre cadenas.

#### 4.2.1. Características fisicoquímicas del quitosano:

El quitosano es un polícatión natural, cuya densidad de carga está directamente influenciada por el grado de desacetilación y el pH, es soluble en medio ácido, debido a una protonación de los grupos amino, y su estructura cristalina depende del tipo de conformación estructural [46, 47].

##### a. Solubilidad:

El quitosano en general es soluble en medio ácido, pero al interactuar con distintas especies y formar polielectrolitos, la solubilidad de estos depende del grado de desacetilación, su peso molecular, la naturaleza del anión involucrado y en algunos casos la temperatura, por lo que la solubilidad del quitosano varía a distintas condiciones o medios [48].

El quitosano posee una baja solubilidad por encima de un pH de 6,5 ( $pK_a = 6,5$ ). Sin embargo, esto se puede mejorar mediante la funcionalización.



### **b. Grado de desacetilación:**

El grado de desacetilación expresa el contenido de grupos amino en la estructura del quitosano, que se obtiene al perder el acetilo del grupo amida del carbono 2 de la estructura de la quitina. El proceso de desacetilación se da por una hidrólisis alcalina originándose reacciones de sustitución nucleofílica  $SN_2$ , donde factores como la temperatura, concentración de la base, tiempo y agitación durante la reacción, cambian el porcentaje de remoción de los grupos acetyl y por ende se obtienen diferentes grados de desacetilación del quitosano, lo cual define sus diversas aplicaciones. La determinación de este parámetro se realiza por distintas técnicas (titulación potenciométrica, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, entre otros), los que a su vez pueden variar en sus resultados, por lo que es importante reportar los resultados obtenidos y la técnica utilizada.

El método a usar en esta investigación es la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1H$ -RMN), debido a su mayor precisión [49]. El método consiste en relacionar las resonancias generadas por los protones del grupo acetyl y el protón del monómero desacetilado, que se determina mediante la Ec.16.

$$\%GD = \left( \frac{H_{1-D}}{H_{1-D} + \frac{H-Ac}{3}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 16}$$

Donde: % GD es el porcentaje de desacetilación, H1-D es la integral del pico del protón del monómero desacetilado y H-Ac es la integral del pico de los tres protones del grupo acetyl.

### **c. Cristalinidad:**

Mediante la difracción de rayos X (DRX) se han identificado dos formas cristalinas del quitosano. Ambas formas poseen una celda unitaria ortorrómbica con  $a=8,9 \text{ \AA}$ ;  $b=10,25 \text{ \AA}$  y  $c=17 \text{ \AA}$ ; pero pueden formar estructuras de un cristal anhidro, hidratado o amorfo [46]. El patrón de DRX del quitosano nos brinda información acerca de la calidad del quitosano obtenido, ya que se pueden identificar residuos de carbonato de calcio en el pico de difracción entre  $2\theta=25-30^\circ$ , debido a una mala desproteización y desmineralización del material precursor (quitina) [50]. Los picos característicos del quitosano se observan a  $2\theta=10^\circ$  y  $2\theta=20^\circ$ .

### **d. Peso molecular:**

Es una propiedad fundamental de los polímeros, ya que puede definir el número de unidades repetitivas en función de su masa molecular (grado de polimerización) [47]. Los polímeros en general poseen un gran tamaño de moléculas que en disolución presentan alta viscosidad, estas moléculas son polidispersas (existe un rango de pesos moleculares entre las moléculas individuales), por lo que su determinación conduce a un valor promedio.

Uno de los métodos más usados en la determinación del peso molecular promedio es el método viscosimétrico por su exactitud y sencillez. El método consiste en medir la viscosidad tanto del solvente como del polímero (disuelto a diferentes concentraciones). Se utiliza el viscosímetro de Ostwald, el cual se mantiene sumergido en un baño termostatzado, y se mide el tiempo que tarda cada sustancia en descender por una cavidad enmarcada. Las condiciones de trabajo varían dependiendo del tipo de solvente utilizado y del grado de desacetilación del quitosano [51].

El método tiene la desventaja de no ser un método absoluto, que requiere la determinación de constantes utilizando la correlación de la viscosidad intrínseca y el peso molecular, el que se expresa en la Ec. 17.

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:  $[\eta]$ , es la viscosidad intrínseca;  $M_v$ , es la masa molecular viscosimétrica promedio,  $K$  y  $a$  son constantes que dependen de las características del quitosano, lo que Mark-Houwink relacionó específicamente con su grado de desacetilación (GD) [52], de acuerdo a las Ec. 18 y 19:

$$K = 1,26 \times 10^{-30} \cdot GD^{14} \quad \text{Ec. 18}$$

$$a = -1,02 \times 10^{-2} \cdot GD + 1,82 \quad \text{Ec. 19}$$

Para la determinación de la viscosidad intrínseca o aparente  $[\eta]$ , se utilizan las siguientes relaciones:

*Viscosidad relativa*: representa la relación entre los tiempos que demora en fluir el solvente y la solución en el viscosímetro, se relaciona mediante la Ec. 20.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:  $\eta$  y  $\eta_o$ , son la viscosidad de la solución polimérica y la viscosidad del solvente, respectivamente, los que se relacionan directamente con los tiempos registrados en la experiencia,  $t$  y  $t_o$  (tiempo de flujo de la solución polimérica y del solvente, respectivamente).

*Viscosidad específica*: se define como el incremento fraccional de la viscosidad, definida por la Ec. 21.

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Ec. 21}$$

Para evaluar el efecto de la concentración (C) en la viscosidad, se emplean otros parámetros como la viscosidad reducida ( $\eta_{red}$ ) y la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ), representadas por las Ec. 22 y Ec. 23.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad \text{Ec. 22}$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde: C, es la concentración (g.mL<sup>-1</sup>).

Para disoluciones, se obtienen curvas al graficar las ecuaciones 22 y 23 en función de la concentración, las formas de estas curvas se aproximan a dos líneas rectas que, al extrapolarlas a concentración cero, coinciden con la viscosidad intrínseca, la cual está directamente relacionada con el peso molecular del polímero (Ec. 17).

#### 4.2.2. Modificaciones que se pueden aplicar al quitosano:

En los últimos años se ha buscado modificar químicamente al quitosano, para aprovechar al máximo las bondades de este material. Dentro de las principales razones para modificar la estructura del quitosano, se encuentra principalmente su baja porosidad que representa un obstáculo en el proceso de adsorción, además del limitante número de sitios activos disponibles en la capa externa del polímero [26]. Las posibles modificaciones de este polímero se ven condicionadas por su solubilidad, grado de desacetilación, etc.

Entre las principales modificaciones químicas del quitosano está la carboximetilación, que según sean las condiciones en la síntesis de cada quitosano modificado, cambia la posición de la adición del grupo carboximetil, por lo que puede obtener N-carboximetilquitosano (sustitución en el grupo amino), O-carboximetilquitosano (sustitución en los grupos hidroxilo) o en su defecto ambas formas como N, O- carboximetilquitosano. El grupo carboximetil en la estructura del quitosano hace que los sitios que interactúan con los iones sean más activos [53].

Otras modificaciones que se le realizan al quitosano comprenden, la formación de perlas de gel de quitosano, las cuales pueden aumentar la porosidad, aunque podrían limitar la accesibilidad de los sitios internos. También con el fin de incrementar el área superficial del quitosano, se aplica un proceso para inmovilizar el quitosano sobre un soporte [54]. En este caso, la movilidad molecular del quitosano no se ve afectada, pero se incrementa el número de sitios activos disponibles y accesibles.

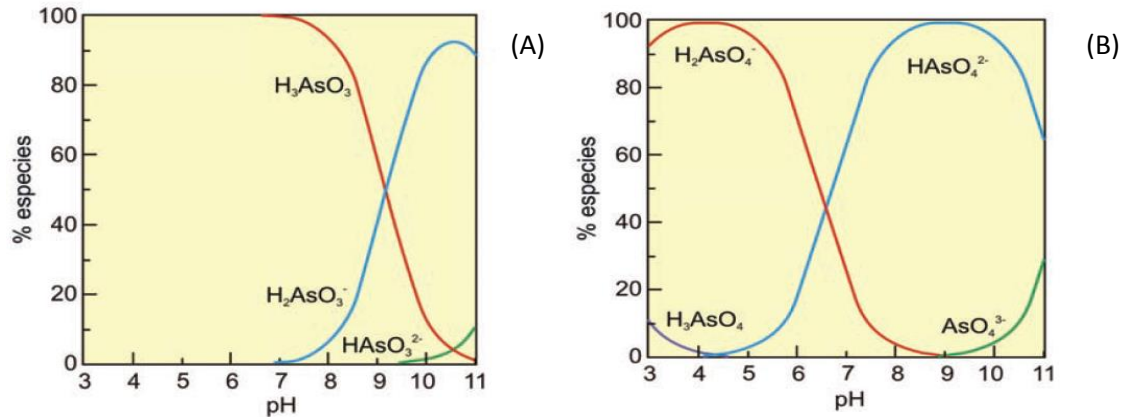
El empleo de quitosano en forma de polvo, presenta ciertos inconvenientes referidos a su resistencia mecánica, por lo que en algunos trabajos [28-29] se utiliza la impregnación con un metal, para aumentar la capacidad de adsorción e incrementar la selectividad sobre otros iones metálicos. La selección de metales para la impregnación se debe a las afinidades que existen entre estos y los iones a adsorber [55], por ejemplo, la impregnación del quitosano con el molibdeno o el hierro, forman complejos con iones arseniato y se incrementa la adsorción de estas especies inorgánicas de arsénico, por el contrario, al utilizar el quitosano sin modificación, no se obtienen rendimientos favorables de adsorción.

#### 4.3. ARSÉNICO:

El arsénico (As) es un elemento natural abundante en la naturaleza. La mayor fuente de arsénico se encuentra en los minerales de cobre, zinc y plomo, con los que se asocian en forma de sulfuros. Los minerales o rocas contienen aproximadamente el 99 % del arsénico disponible en la naturaleza [30]. Debido a procesos geológicos y/o antropogénicos, el arsénico puede llegar a formar parte del ciclo hidrológico del agua y finalmente del metabolismo de los seres vivos.

Entre las fuentes de contaminación con arsénico, pueden estar las aguas subterráneas contaminadas, carbón, sedimentos volcánicos y descargas de aguas residuales. Los niveles de As en el ambiente varían, debido a su alta movilidad y capacidad de transformación, capacidad de sorberse o desorberse, capacidad de oxidación al reaccionar con oxígeno, moléculas del aire o por acción de microorganismos [56].

En agua subterránea, entre el 20 y el 50 % del arsénico total se encuentra como arseniato (As (V)) y arsenito (As (III)). La forma predominante de As (III) es el ácido arsenoso ( $H_3AsO_3$ ), éste es un ácido débil que a valores de pH menores a 9, no se ioniza y no se remueve fácilmente por intercambio iónico, a diferencia del ácido arsénico ( $H_3AsO_4$ ), que es la forma predominante de As (V), que es un ácido relativamente fuerte y totalmente ionizado a valores de pH por encima de 6 [57]. Por lo tanto, el proceso de remoción se ve condicionado por el estado de oxidación del arsénico, evidenciándose mayor afinidad con los arseniatos (As (V)) sobre el arsenito (As (III)). En la figura 4, se muestra la influencia del pH en las especies del arsénico, ya que este elemento posee una gran sensibilidad en su movilidad.



**Figura 4.** Especies del As (III) (A) y del As (V) (B), a diferentes valores de pH [58].

El ácido arsénico es predominante a pH extremadamente bajos (<2), lo que resulta poco común en aguas naturales. A valores de pH menores que 6,9 este se encuentra como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , mientras que a pH superiores el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  es la especie dominante, y a condiciones muy básicas la especie dominante será  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Por otro lado, el ácido arsenioso está presente a pH bajo, pero se transforma en  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  conforme aumenta el pH. No se encontrará la especie  $\text{HAsO}_3^{2-}$  en aguas naturales debido a que solo existe cuando el pH excede de 12, lo que resulta poco común.

#### 4.3.1. Toxicidad:

El arsénico (III) es más tóxico que el arsénico (V), debido a que se une con más facilidad a los grupos sulfidrilo de las proteínas en el organismo de un ser vivo. El mecanismo de toxicidad del As (III) sufre probablemente un proceso de metilación, originando productos altamente reactivos que afectan al ADN. El síntoma inicial de las afecciones provocadas por la ingestión de arsénico, es la aparición de queratosis, una decoloración de la piel, posteriormente se desarrollan cánceres y graves daños en el hígado y riñón [2]. La variedad de enfermedades se debe a los distintos niveles de concentración y a la naturaleza ionizada de las especies inorgánicas del arsénico.

Bajo la forma de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (trióxido de arsénico), el arsénico es altamente tóxico, considerado como un veneno de sabor ligeramente azucarado, una dosis de 100 mg es suficiente para matar a una persona. Además, el arsénico tiende a bioacumularse en el organismo.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) indica que el límite máximo permisible de arsénico en agua es de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [3].

## V. METODOLOGÍA:

### 5.1. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS:

#### 5.1.1. Reactivos y materiales:

- Quitosano (Sigma Aldrich, GD  $\geq 75$  %)
- Ácido cloro acético (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$  %,  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ )
- Isopropanol (Sigma-Aldrich, 99,5 %,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ )
- Solución estándar de arsénico (Merck,  $\geq 98$  %)
- Cloruro ferroso (Sigma Aldrich,  $\geq 98$  %,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- Hipoclorito de sodio (Clorox, 4 %p/p)
- Borohidruro de sodio (Sigma Aldrich,  $\geq 90$  %,  $\text{NaBH}_4$ )
- NaOH (Merck, 99 %)
- HCl (Merck, 37 % w/v)
- KI (Merck, 99 %)
- $\text{HNO}_3$  (Sigma Aldrich, 70 %)
- Óxido de deuterio (Merck, 99,9 %,  $\text{D}_2\text{O}$ )
- Cloruro de deuterio (DCI 20 % wt./V)
- Acetato de sodio (J.T.Baker, 99,4%,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- Etanol (J. T. Baker, 99,80 %)
- Metanol (J. T. Baker, 99,95 %)
- Ácido ascórbico, de grado analítico. (Scharlau, 99,7 %)
- Papel filtro N°42 (125mm diámetro) (GE Healthcare life sciences)
- Viscosímetro de Ostwald.

#### 5.1.2. Equipos:

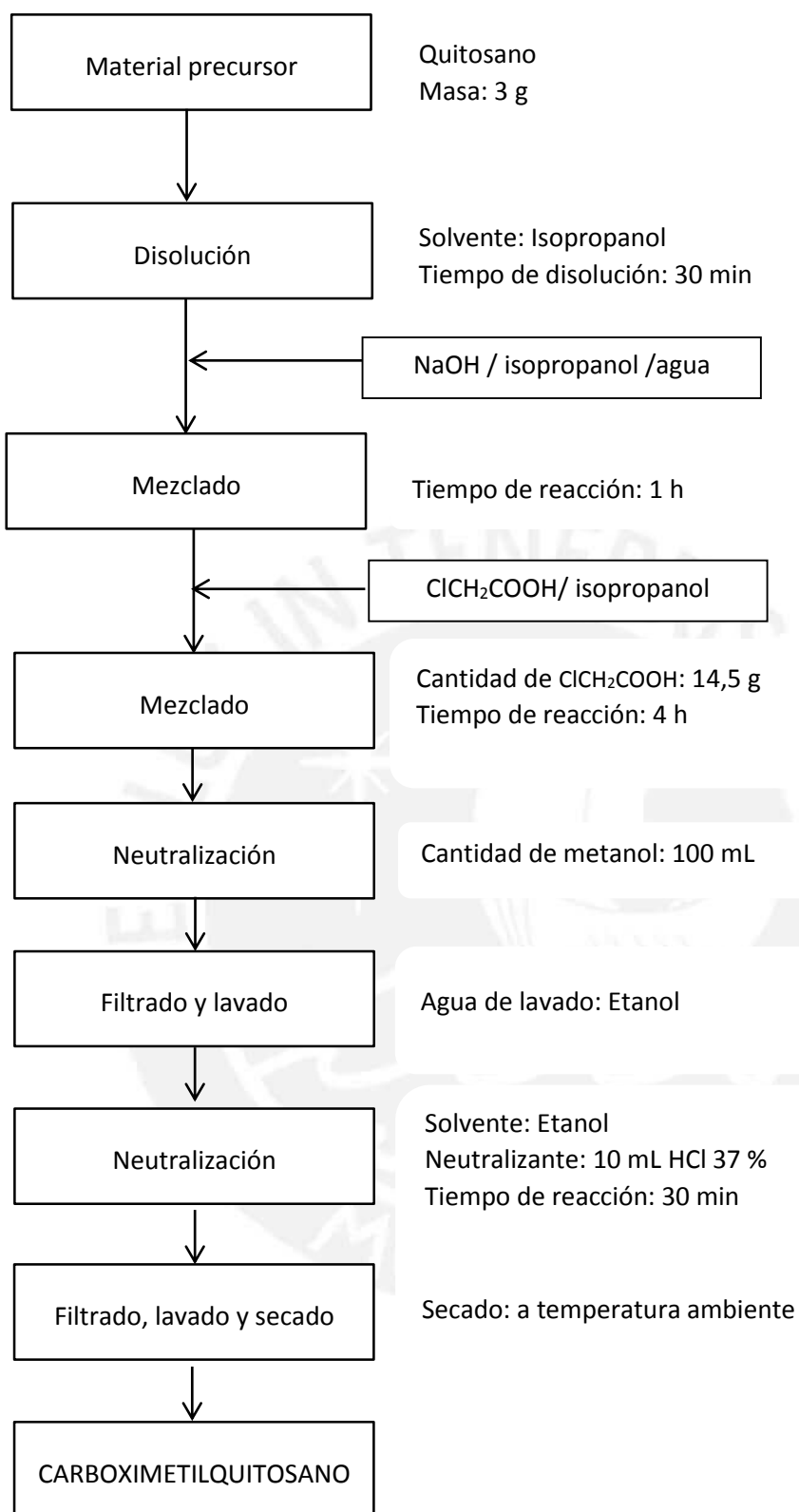
- Agitador magnético orbital Innova-2000
- Agitador magnético simple (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164)
- Potenciómetro (SI analytics, modelo 850)
- Electrodo (SI analytics, modelo BlueLine 14pH)
- Estufa de secado (Ecocell MM group)
- Espectrómetro Infrarrojo (Perkin Elmer Spectrum, modelo 100 FT-IR)
- Balanza analítica (NAPCO, modelo ESJ200-4)
- Espectrómetro de absorción Perkin Elmer 3100 (FIAAS)
- Equipo de resonancia magnética nuclear (Bruker-mod. Avance 500 MHz)

## 5.2. PREPARACIÓN DE LOS ADSORBENTES A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO:

Se prepararon varios adsorbentes a base de quitosano modificado: carboximetilquitosano (CMQ), Fe-quitosano (Fe-QUI) y Fe-carboximetilquitosano (Fe-CMQ), para estos dos últimos materiales se aplicaron el método de oxidación in situ con un post tratamiento, con la finalidad de aumentar los sitios activos e incrementar la afinidad de los adsorbentes con las especies inorgánicas del arsénico.

### 5.2.1. Síntesis del carboximetilquitosano:

La preparación del carboximetil quitosano se realizó en base a los trabajos previos de Hidayah et al. [59], y Medeiros et al. [60]. Se disolvió 3 g de quitosano en 70,8 mL de isopropanol a temperatura ambiente y se mantuvo la mezcla en agitación durante 30 min, posteriormente se añadió NaOH disuelto en agua e isopropanol. La reacción prosiguió durante una hora; después se agregó una solución de 14,5 g de ácido monocloroacético en isopropanol, la reacción continuó por 4 h más, finalmente la reacción finalizó mediante la adición de 100 mL de metanol. La suspensión se filtró y se lavó con etanol. El sólido obtenido se disolvió en etanol y se neutralizó mediante la adición de 10 mL de HCl, en agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación, la suspensión se filtró y se secó a temperatura ambiente. Luego, el sólido fue molido en un mortero y tamizado usando mallas número 60 y 80. En la Figura 5 se muestra el diagrama de flujo del proceso realizado.



**Figura 5.** Diagrama de flujo del proceso de preparación de carboximetilqitosano

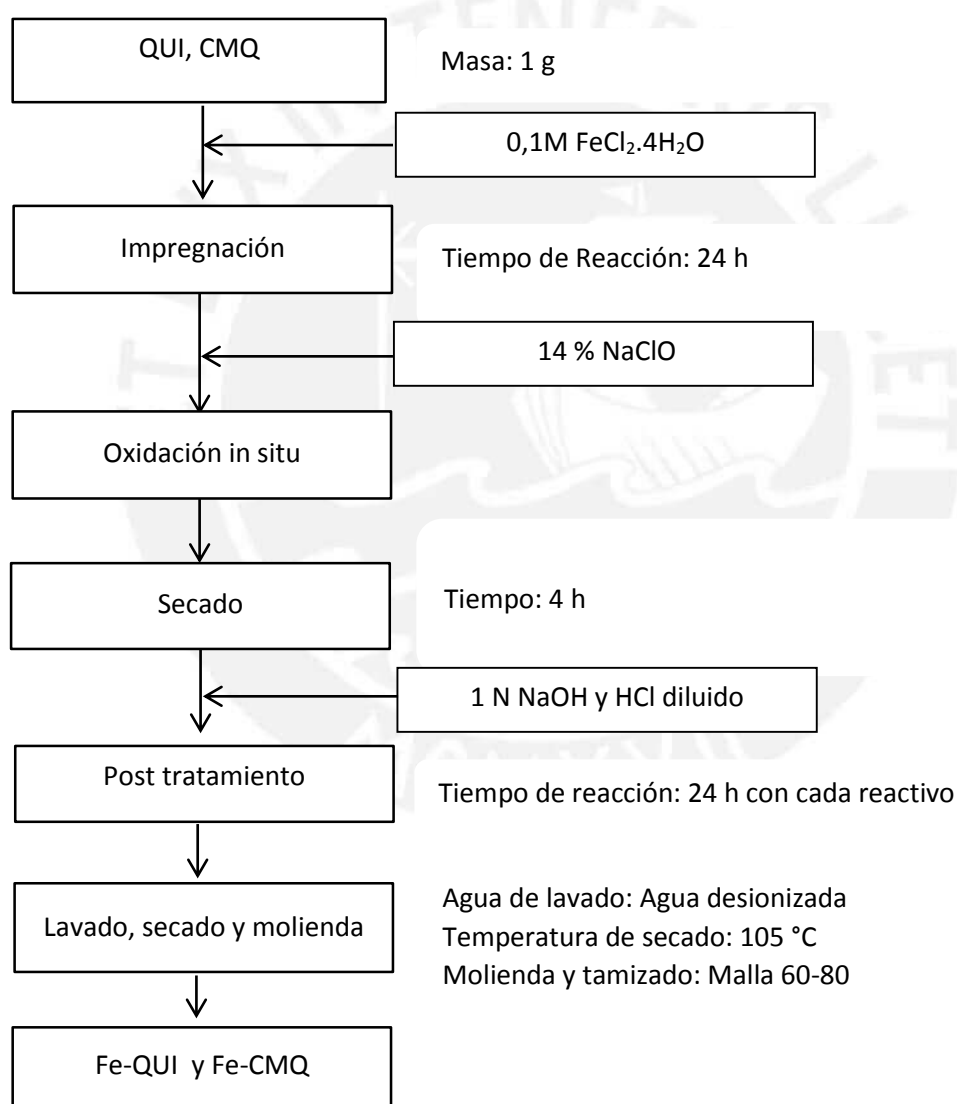
Se utilizó la siguiente nomenclatura:

- QUI (Para el precursor qitosano) y CMQ (Carboximetil qitosano).



### 5.2.2. Síntesis de Fe-quitosano y Fe-carboximetilquitosano mediante oxidación in situ:

Se realizó el experimento tomando como base la metodología propuesta por Zhimang et al. [31] y Chang et al. [32]. Se utilizó 1 g de CMQ y QUI que reaccionó con una solución de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  al 0,1 M por 24 h, para asegurar la impregnación de  $\text{Fe}^{2+}$ , los sólidos obtenidos fueron oxidados progresivamente a  $\text{Fe}^{3+}$ , mediante la técnica de oxidación in situ, para lo que se añadió NaClO a la suspensión. Los sólidos obtenidos (Fe-CMQ y Fe-QUI) se secaron por 4 h. Al final de la síntesis se realizó un post-tratamiento donde los sólidos obtenidos reaccionaron con 1 M NaOH durante 24 h seguido de una solución de HCl diluido al 10 % durante 24 h más, con la finalidad de eliminar el hidróxido residual. El sólido se lavó a fondo con agua desionizada y se secó a 105 °C. El procedimiento se ilustra en la figura 6.



**Figura 6.** Diagrama de flujo del proceso de preparación de Fe-quitosano y Fe-carboximetilquitosano

### 5.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PRECURSOR:

La caracterización del material precursor se realizó mediante técnicas electroquímicas, gravimétricas e instrumentales tales como  $^1\text{H}$  RMN, titulación potenciométrica, etc., con la finalidad de obtener las características físico-químicas del material y relacionarlas con los resultados de la síntesis de sus modificados y el estudio de adsorción.

#### 5.3.1. Determinación de humedad y contenido de cenizas:

Se empleó el método gravimétrico en ambos casos, para lo cual se utilizó la norma ASTM F2103-01 [61]. Para el cálculo de la humedad se pesó 0,5 g de muestra la cual fue secada en estufa a  $105 \pm 2$  °C, hasta obtener peso constante. Con respecto a la determinación del contenido de cenizas, se utilizó la muestra seca y se le sometió a combustión a 800°C durante 6 h, los residuos se enfriaron y se pesaron. Los resultados se obtuvieron mediante una diferencia entre el peso final e inicial.

#### 5.3.2. Determinación del grado de desacetilación mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ RMN):

Se determinó el grado de desacetilación (GD) de quitosano por espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN, para lo cual se empleó la metodología propuesta por Labertu et al. [62], utilizando la Ec. 16. Una muestra de 10 mg de quitosano se disolvió en 1,96 mL de  $\text{D}_2\text{O}$  y 0,04 mL de  $\text{DCl}$ , con un tiempo de contacto de 30 min para completar la disolución del polímero. El análisis se realizó en el equipo  $^1\text{H}$ -RMN a 70 °C y 500 MHz, según lo recomendado por Fernández et al. [47]. Se obtuvieron los espectros y se identificaron las señales requeridas en la Ec. 16.

#### 5.3.3. Determinación de la viscosidad intrínseca y peso molecular promedio:

Se empleó el método viscosimétrico desarrollado por Kassai [52], por ser de amplia aplicación y por la ventaja de ser una técnica absoluta. La metodología se basa en la determinación de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , que a su vez se relaciona con la masa molecular según la Ec. 17.

Para determinar la viscosidad intrínseca fue necesario determinar las viscosidades relativa, específica e inherente, las que se desarrollaron y explicaron en el apartado 4.2.1. d. La metodología desarrollada siguió pautas explicadas por Jáuregui [33]; se preparó una solución 0,1 M de acetato de sodio en 0,2 M de ácido acético, que se utilizó como disolvente (buffer), con el cual se preparó una solución inicial de 5 mg/mL de quitosano, a partir de ella se obtuvieron diferentes concentraciones de quitosano por dilución progresiva hasta un total de 5 diluciones.

Se armó un sistema de baño de agua para mantener la temperatura constante a 30 °C y se utilizó un viscosímetro capilar tipo Ostwald, se midió el tiempo de descenso entre dos marcas del viscosímetro tanto del buffer como de las diluciones por triplicado y se usó el valor promedio de estos para determinar la viscosidad cinemática del disolvente y de la solución de quitosano.

#### 5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES:

La caracterización de los materiales se realizó mediante el uso de varias técnicas instrumentales para conocer las características estructurales, superficiales y morfológicas de cada adsorbente.

##### 5.4.1. Valoración potenciométrica:

El análisis potenciométrico se realizó en base a la metodología descrita por Abreu et al. [63]. Se pesó 0,10 g de CMQ y se disolvió en 100 mL de 0,10 M HCl bajo agitación constante durante 12 h. La valoración se realizó añadiendo volúmenes de 0,10 M NaOH y registrando el pH en cada punto hasta alcanzar el equilibrio, se utilizó un potenciómetro (SI analytics, modelo 850) con electrodo de KCl (SI analytics, modelo BlueLine 14pH). Esta secuencia se repitió hasta neutralizar el HCl y por ende también se neutralizaron los grupos carboxilo del CMQ. Este procedimiento se realizó con la finalidad de obtener el grado de sustitución (GS) del carboximetilquitosano, el cual fue calculado usando la Ec. 24.

$$GS = \left( \frac{M \times (V_2 - V_1) \times \frac{[NaOH]}{100}}{m} - 80 \times [NaOH] \times (V_2 - V_1) \right) \quad \text{Ec. 24}$$

Donde: M es 161 g.mol<sup>-1</sup>, que corresponde al peso molecular de la glucosamina (unidad básica del quitosano), [NaOH] es la concentración del NaOH (mol.L<sup>-1</sup>), V<sub>1</sub> es el volumen de NaOH requerido para neutralizar el exceso de HCl, V<sub>2</sub> es el volumen de NaOH que se necesita para neutralizar los grupos carboxilo del CMQ y m es la masa de CMQ.

##### 5.4.2. Análisis por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN):

Se realizó el análisis por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN), los espectros fueron obtenidos a 500 MHz y a 70 °C de temperatura, en el equipo Bruker-modelo Avance 500 MHz. Las muestras de quitosano y carboximetilquitosano se solubilizaron en HCl/D<sub>2</sub>O al 1 % v/v, usando 2 mL del solvente por cada 20 mg de muestra, en ambas muestras para el análisis <sup>1</sup>H-RMN, esto de acuerdo a la metodología descrita por Mouryaa et al. [43]. Con este análisis se pudo identificar el grado de sustitución de los grupos carboxilo y la ubicación del mismo en la estructura del quitosano.

#### **5.4.3. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):**

Se utilizó esta técnica para determinar los grupos funcionales presentes en la estructura de los materiales adsorbentes y comparar sus señales. Las muestras fueron pulverizadas y mezcladas con 200 mg de KBr, usando un mortero de ágata. Las mezclas fueron comprimidas en una prensa hidráulica ( $127 \text{ Kg.cm}^{-2}$ ) hasta obtener una pastilla fina, la cual fue colocada en el espectrómetro y analizada en el rango espectral de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ . Los ensayos se realizaron en un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer Spectrum, modelo 100 FT-IR.

#### **5.4.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX):**

Se realizó el análisis mediante difracción de rayos X, lo que permitió analizar la estructura de los materiales con referencia a la presencia de diferentes componentes o fases cristalinas en sus estructuras. El análisis por difracción de rayos X (DRX) fue realizado en un difractómetro BRUKER modelo D8-FOCUS (detector tipo PSD Lynxeye) ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). Se utilizó un tubo de Cu con una longitud de onda  $\text{Cu K}\alpha = 1,54187 \text{ \AA}$ , con un rango angular de análisis ( $2\theta$ ) entre  $2^\circ$  a  $50^\circ$ , con una velocidad del goniómetro de  $1^\circ.\text{min}^{-1}$ . Se utilizó un generador de rayos X de 40 kV y 40 mA.

#### **5.4.5. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX):**

El análisis químico de los adsorbentes (determinación de la composición elemental de las muestras) QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ, se realizó mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y el morfológico (forma superficial de los materiales) a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Los ensayos se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650, ubicado en el Laboratorio de Microanálisis de la PUCP. Las micrografías SEM fueron tomadas con tres sistemas de detección: electrones secundarios (secondary electrons, ETD), electrones retrodispersados (backscattered electrons, CBS) y detección mixta (MIX) a distintas magnificaciones. El análisis EDX se realizó sin calibración ya que la determinación de la composición elemental de las muestras por este método solo fue referencial.

#### **5.4.6. Determinación del punto de carga cero:**

Se determinó el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) utilizando soluciones ácidas y básicas en el rango de pH de 1-12 (ajustado con soluciones de NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M). Se mezcló 0,05 g de cada

adsorbato con 20 mL de cada solución preparada anteriormente, se mantuvieron las mezclas en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. Finalizado ese tiempo se filtró y se midió el pH de cada solución. El  $pH_{PZC}$  se obtuvo al graficar los valores de pH final versus pH inicial. Con este análisis se pudo evaluar el valor del pH donde la superficie de cada adsorbente tiene una carga superficial igual a cero.

#### **5.4.7. Determinación de la acidez y basicidad superficial total:**

Se realizó el análisis de la acidez y basicidad superficial total mediante el método de titulación Boehm. Para los análisis se utilizaron muestras de 20 mg de cada material y se colocaron en 20 mL de 0,01 M NaOH y 0,01 M HCl, se mantuvieron las soluciones en agitación constante por 24 h, se filtraron y se tomaron alícuotas de 2,5 mL, 5 mL y 10 mL de las soluciones para valorarlas por titulación empleando el método de valoración potenciométrica.

#### **5.4.8. Análisis de estabilidad y porcentaje de impregnación:**

Los sólidos obtenidos fueron evaluados de acuerdo al porcentaje de hierro impregnado y su estabilidad de impregnación. Para el análisis de porcentaje de impregnación se utilizó el método de extracción ácida, para lo cual se pesó 0,1 g de Fe-QUI y Fe-CMQ y se le agregó 10 mL de una solución de 1:1 HCl/H<sub>2</sub>O, la mezcla se sometió a agitación constante durante 10 h, luego las muestras se dejaron en un baño de agua a 70-80 °C por 4 h. Finalizado el tiempo previsto para cada muestra, se filtró y se midió la concentración de hierro en el filtrado mediante absorción atómica, utilizando un espectrómetro Perkin Elmer 3100. Para generar la curva de calibración, se prepararon estándares de hierro a 0,5; 1; 2; 2,5 y 3 ppm. Los resultados se obtuvieron al reemplazar los datos de masa de Fe en la Ec. 25.

$$\%Fe = \frac{\text{masa de Fe}}{\text{masa total de sólido}} \times 100 \quad \text{Ec. 25}$$

Para la evaluación de estabilidad de impregnación se utilizó 0,05 g de los sólidos y se mezcló con 40 mL agua desionizada en agitación constante por 48 h. Se filtró la solución y la concentración de hierro se determinó usando el mismo método de determinación del porcentaje de impregnación. La desorción de hierro fue evaluada de acuerdo a la masa de Fe disuelta en el agua desionizada.

## 5.5. ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN POR MEDIO DE CURVAS CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN:

Se evaluó la solución remanente de arsénico en las muestras mediante espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros (FIAS) utilizando un espectrómetro Perkin Elmer 3100 (FIAS 100), ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química. Se utilizó soluciones de 0,2 % NaHBO<sub>4</sub> y 10 % HCl como reactivos reductores y de arrastre, respectivamente. Las lecturas del arsénico se realizaron a 193,7 nm y se determinó la concentración del As remanente en cada solución utilizando las curvas de calibración. Para generar la curva de calibración, se usaron los siguientes puntos: 10, 20, 30, 40 y 50 µg.L<sup>-1</sup>, estas se prepararon a partir de la solución madre de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de As.

### 5.5.1. Análisis del efecto del pH de la solución y masa de adsorbente:

El proceso de adsorción puede verse afectado por distintos parámetros, como el pH de la solución y la masa del adsorbente. Para comprobarlo se realizó un estudio previo del efecto de estos parámetros en la capacidad de adsorción.

**Para estudiar el efecto del pH** se realizaron ensayos en el rango de pH de 3 a 10 manteniendo los otros parámetros constantes (concentración inicial de adsorbente, concentración del adsorbato, tiempo de contacto y volumen de la solución). El pH puede influir en la forma iónica de las especies inorgánicas del arsénico, por lo que este parámetro fue determinante para evaluar la capacidad de adsorción.

**Para evaluar el efecto de la masa del adsorbente** se varió la masa del adsorbente entre 5 y 100 mg, manteniendo los otros parámetros constantes, con la finalidad de determinar la masa con la que se obtuviera la mayor eficiencia en la adsorción; el análisis de este parámetro se centró en el cálculo del porcentaje de adsorción, que fue calculado mediante la Ec.1.

$$\% \text{Adsorción} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad \text{Ec. 1}$$

### 5.5.2. Cinética de adsorción:

Para realizar este estudio se trabajó con soluciones patrón de arsénico a 200 µg.L<sup>-1</sup> de concentración inicial, utilizando volúmenes iguales de solución. Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema batch, para ello se utilizó la masa de adsorbente y pH de solución óptimos determinados previamente. Se emplearon una serie de viales y en cada vial se mezcló cada

adsorbente con 20 mL de la solución conteniendo el adsorbato, se mantuvo la mezcla en agitación constante a 380 RPM y a distintos tiempos de contacto: 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 y 600 min. En los ensayos, para cada tiempo  $t$  se evaluó la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) mediante la Ec. 26.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad \text{Ec. 26}$$

Donde:  $q_t$  es la capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_o$  es la concentración inicial del adsorbato ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_t$  es la concentración del adsorbato en el tiempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $m$  es la masa del adsorbente (g). Posteriormente los resultados cinéticos fueron correlacionados con los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

### 5.5.3. Isotermas de adsorción:

Las isotermas de adsorción se obtuvieron graficando la capacidad de adsorción en equilibrio ( $q_e$ ) vs. ( $C_e$ ) que es la concentración del adsorbato remanente en la solución en equilibrio, mediante la Ec. 2. Para obtener estos valores, se utilizó los tiempos de equilibrio determinados mediante la cinética de adsorción, se varió la concentración inicial del adsorbato entre 50 – 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  manteniendo las otras condiciones constantes.

Para realizar la correlación de los resultados experimentales, se emplearon los modelos de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Elovich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, siendo los dos primeros los más ampliamente reportados en la bibliografía [41].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Ec. 2}$$

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

### 6.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PRECURSOR (QUITOSANO):

#### 6.1.1. Humedad y contenido de cenizas:

En la tabla 1 se presenta los resultados del contenido de humedad y cenizas que se le realizó al material precursor.

**Tabla 1.** Contenido de humedad y cenizas del quitosano.

% Humedad	% Cenizas
10,31 ± 0,21	0,33 ± 0,05

Se observa que el quitosano utilizado contiene poca humedad, este dato sirvió para la corrección del peso de muestra a utilizar en el estudio de adsorción. Por otro lado, el precursor tiene un contenido bajo de cenizas (0,33 %), lo que sería un signo de la alta pureza del material [64]. Cabe indicar que en las especificaciones de calidad del quitosano, se establece alta pureza de este con un contenido menor del 1 % en cenizas [65]. Dicho valor es influenciado por la presencia de impurezas de tipo mineral (calcio), resultado acorde con el contenido calcáreo característico del exoesqueleto de los crustáceos de donde proviene el precursor. El contenido de cenizas, depende también de las propiedades y condiciones de obtención del quitosano.

#### 6.1.2. Resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN):

La resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN), se utilizó para la determinación del grado de desacetilación del quitosano. En la figura 7 se presenta el espectro <sup>1</sup>H-RMN donde se observan los picos correspondientes a H1-D a 5,24 ppm y H-Ac a 2,38 ppm. Los otros picos se asocian a los protones de otros grupos funcionales del polímero, y el pico muy intenso corresponde al solvente (D<sub>2</sub>O).



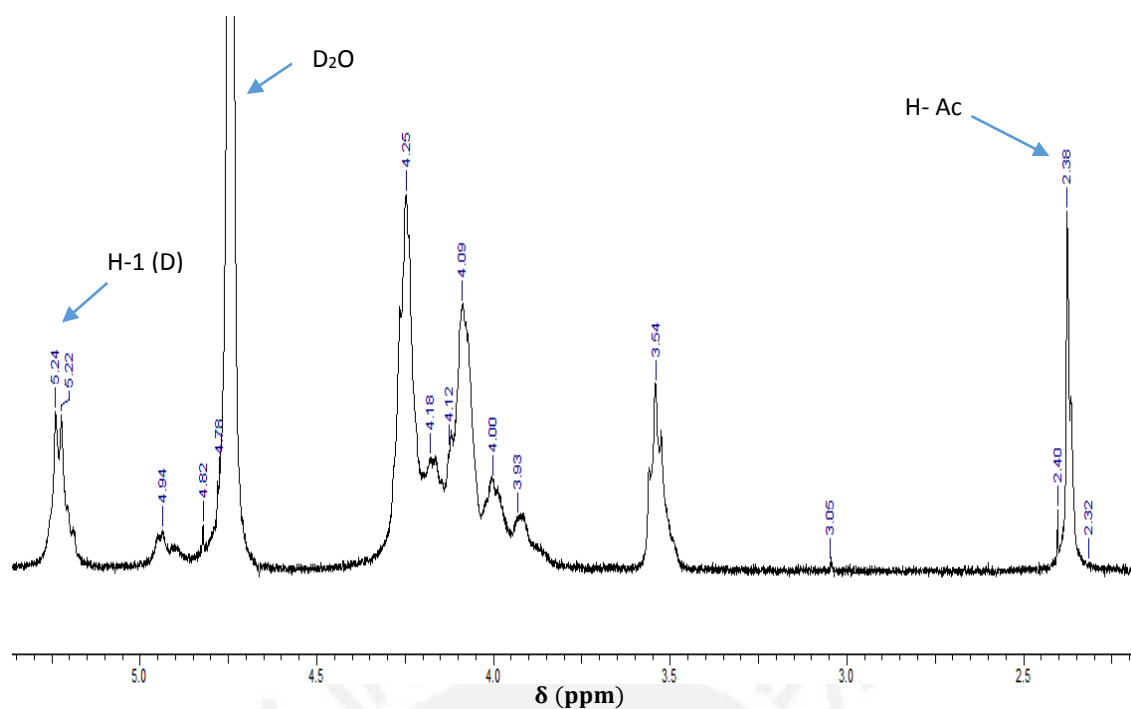


Figura 7. Espectro  $^1\text{H}$  RMN del quitosano en  $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Reemplazando dichos valores en la Ec. 16 se determinó que el quitosano tiene un grado de desacetilación (GD) igual a  $86,82\% \pm 0,03$ ; lo que indica que el polímero natural utilizado en los experimentos es de alta pureza ( $>75\%$  GD), lo que está en concordancia con lo reportado por Sierra et al. [66].

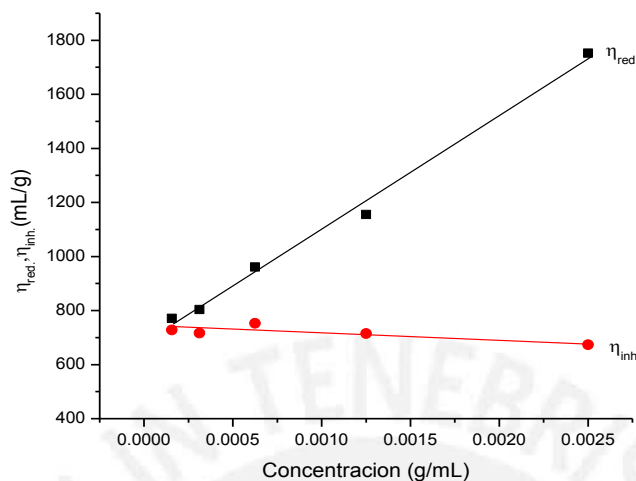
### 6.1.3. Viscosidad y peso molecular promedio:

En la tabla 2 se muestran los resultados de los tiempos a diferentes concentraciones y las viscosidades reducida e inherente determinadas mediante el método viscosimétrico descrito en el apartado 4.2.1.

**Tabla 2.** Relación de tiempos medidos en el viscosímetro de Ostwald para diferentes concentraciones de quitosano, viscosidades reducida ( $\eta_{\text{red}}$ ) y viscosidad inherente ( $\eta_{\text{inh}}$ ).

C (g/mL)	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	$t_3$ (s)	t prom. (s)	$\eta_{\text{red}}$ ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\eta_{\text{inh}}$ ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Buffer	17,59	17,02	17,07	17,20		
0,005	336,14	332,23	324,52	328,66	3620,72	589,98
0,0025	91,39	92,78	93,22	92,59	1752,71	673,21
0,00125	42,11	41,92	42,05	42,05	1155,17	714,90
0,000625	27,48	27,46	27,45	27,54	961,08	752,68
0,0003125	21,59	21,65	21,58	21,52	803,16	716,59
0,00015625	19,56	19,26	19,27	19,28	770,80	727,80

Con los datos de viscosidad inherente y reducida se obtuvo una gráfica de la cual se determinó la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  en el punto de intersección de las rectas  $\eta_{red}$  vs C y  $\eta_{inh}$  vs C, como se muestra en la figura 8.



**Figura 8.** Gráficas de  $\eta_{red}$  vs C y  $\eta_{inh}$  vs C, para el cálculo de  $[\eta]$ .

Realizando la regresión lineal de ambas curvas se obtuvo:

$$\eta_{red} = 584059C + 552,38 \quad R^2 = 0,994$$

$$\eta_{inh} = -30000C + 745,08 \quad R^2 = 0,922$$

Del intercepto entre ambas curvas se obtuvo:

$C = 0,000134 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , por lo que el valor de la viscosidad intrínseca es:  $[\eta] = 735,67 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$

Reemplazando este valor en la Ec. 17 sabiendo que los valores de K y a son  $1,74 \times 10^{-3}$  y 0,934 respectivamente (determinados mediante las ecuaciones 18 y 19), se obtiene la Ec. 27.

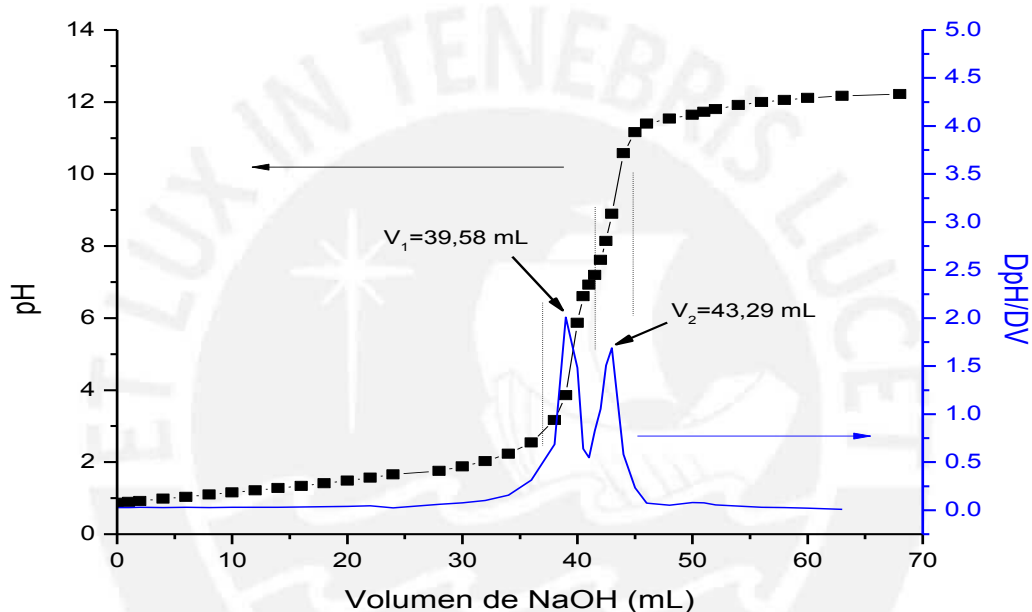
$$[\eta] = 1,74 \times 10^{-3} M^{0,934} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \quad \text{Ec. 27}$$

A partir de esta ecuación, propuesta por Mark-Houwink [52], se calculó un peso molecular promedio de  $1056,08 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , este dato es comparable con los datos reportados por Wang et al. [67], quien estableció rangos de peso molecular de acuerdo al grado de desacetilación del quitosano y que Kasaai [52] comparó con otros resultados (dichos rangos de peso molecular se pueden apreciar en el anexo 2). El peso molecular promedio proporciona una información aproximada de la distribución del tamaño de las cadenas del polímero en solución [68]. Un peso molecular alto como el que se obtuvo confirma la presencia de cadenas de polímero relativamente largas, lo cual justifica su viscosidad por una posible generación de entrecruzamientos entre dichas cadenas.

## 6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES:

### 6.2.1. Valoración potenciométrica:

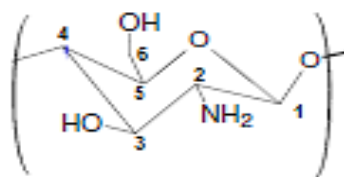
La curva de valoración potenciométrica del carboximetilquitosano (CMQ) muestra un perfil con dos inflexiones (Figura 9), en las cuales se determinó los valores de  $V_1$  y  $V_2$  que fueron reemplazados en la Ec. 24, para determinar el grado de sustitución del grupo carboximetil en la estructura del quitosano. La titulación del carboximetilquitosano presentó complejas características debido a la presencia de diferentes grupos ácidos en la solución (el HCl que se utilizó para disolver el CMQ y los grupos carboxilo presentes en el material), los que poseen cercanos valores de constantes de acidez.



**Figura 9:** Curva de la valoración potenciométrica y de la primera derivada para el carboximetilquitosano.

En la figura 9 se observa que la curva de titulación del carboximetilquitosano se incrementa y cambia de dirección en el rango entre 39-44 mL, lo que hace difícil determinar el punto de equivalencia. La primera rama lineal de la curva, correspondiente al intervalo de  $V = 0,00$  mL a  $V_1 = 39,58$  mL, representa el volumen de base añadido para la neutralización del ácido más fuerte ( $H_3O^+$ ) presente en la solución. El segundo punto de equivalencia se obtuvo en  $V_2 = 43,29$  mL y la diferencia  $V_2 - V_1$  es el volumen de NaOH necesario para neutralizar los grupos carboximetil ( $-CH_2COOH$ ). Los datos exactos de volumen se obtuvieron al graficar la segunda derivada de los valores de pH y volumen de NaOH, los que se observaron en el anexo 1 (Tabla 17). De acuerdo a la Ec. 24, se obtuvo un grado de sustitución de 0,34 que, en base a lo descrito

en las referencias [69, 70], este valor depende del grado de desacetilación del quitosano precursor y a la vez de las condiciones de síntesis.



**Figura 10:** Unidad básica del quitosano (glucosamina), enumerada en la posición de los carbonos que conforman su estructura.

Como el grado de sustitución (GS) es un promedio, un valor menor que 1 indica que no todas las unidades monoméricas se sustituyeron, y de acuerdo a la referencia antes mencionada, el valor de 0,34 indicaría en una primera aproximación que la sustitución se realizó en la posición 6 O- o en 2 N- (Figura 10), sin embargo, no se precisa la ubicación de la incorporación ni el grado de la misma, lo que obligó a realizar un análisis más preciso (análisis por RMN). Otras características observadas en el material obtenido (CMQ) fueron: polvo de color blanco, que es insoluble en agua en todo el rango de pH; propiedades muy diferentes al del material precursor (quitosano).

### 6.2.2. Análisis por Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN):

Se obtuvieron los espectros  $^1\text{H}$ -RMN del CMQ y se identificaron las señales a partir de las cuales se calculó el grado de sustitución en el carboximetilquitosano, y se identificaron las posiciones de sustitución utilizando la referencia citada en el apartado 5.4.2. Para tal análisis se utilizó las Ec. 28-31.

$$f_6 = \frac{I_d - I_c}{2(I_b + I_g)} \quad \text{Ec. 28}$$

$$f_3 = \frac{I_c}{I_b + I_g} \quad \text{Ec. 29}$$

$$f_2 = \frac{I_f}{2(I_b + I_g)} \quad \text{Ec.30}$$

$$F = f_6 + f_3 + f_2 \quad \text{Ec. 31}$$

Donde,  $f_6$ ,  $f_3$  y  $f_2$  son las fracciones del carboximetilquitosano en las posiciones 6-O-, 3-O- y 2-N-, respectivamente. F es el grado de sustitución total del carboximetilquitosano.  $I_n$ , son las señales de cada pico mostrado en la figura 11.

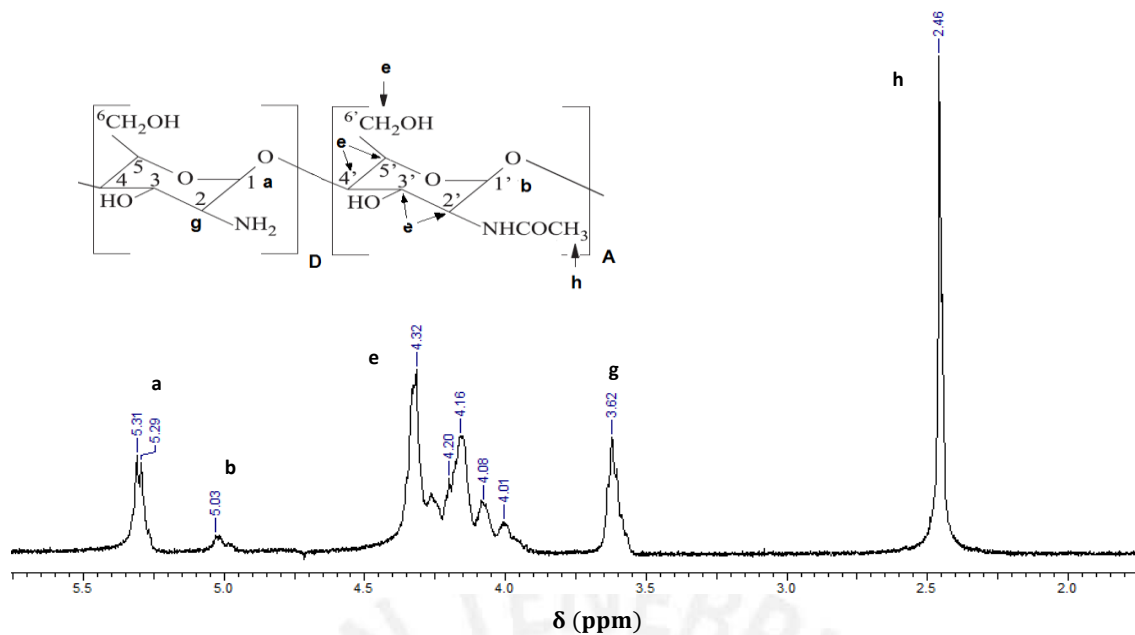


Figura 11: Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del quitosano en  $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$  (1%v/v) a  $70^\circ\text{C}$ .

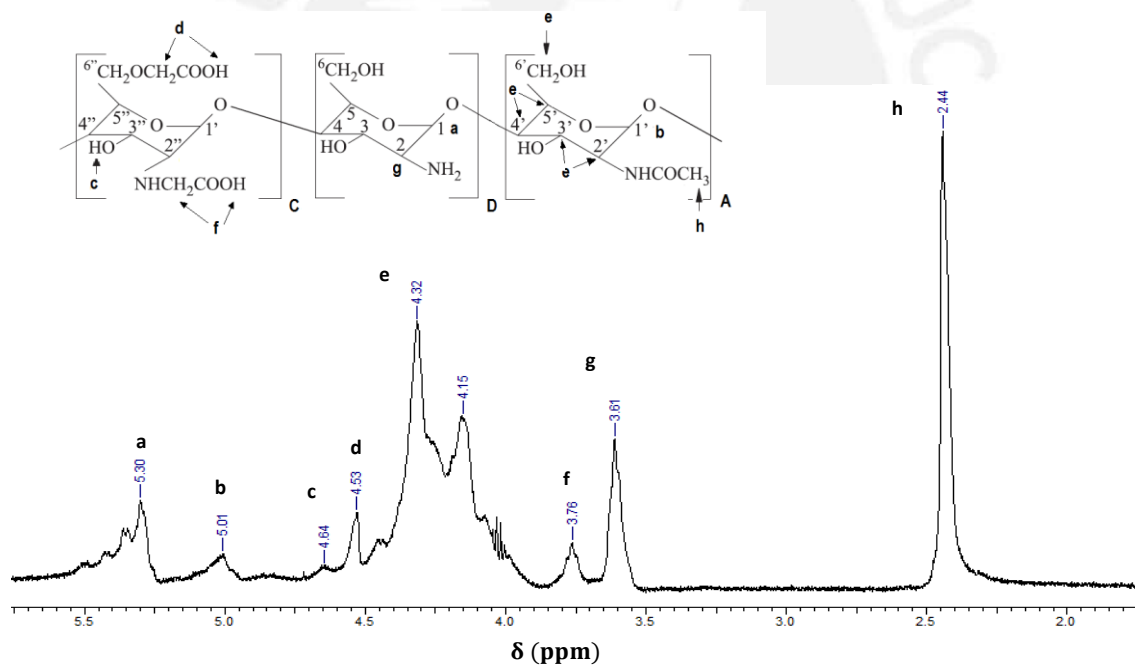


Figura 12: Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del carboximetilquitosano en  $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$  (1%v/v) a  $70^\circ\text{C}$ .

En la Figura 11, se han identificado mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -NMR las señales correspondientes a los protones del quitosano, señaladas como: **a** es la resonancia de H-1D, el protón del carbono C1 en la glucosamina (5,31 ppm), **b** es la señal del H-1A, protón ligado al carbono C1' de la estructura de la acetilglucosamina (5,03 ppm), **h** es la resonancia de 3 protones, hidrógenos de los restos metilo pertenecientes a los grupos acetamido (2,46 ppm),

**e** representa a los protones H3-6 que corresponden a los hidrógenos unidos a los átomos de carbono C3, C4, C5 y C6 de la glucopiranososa (4,01 a 4,32 ppm), **g** es la señal del H-2D del anillo de glucosamina (3,62 ppm). Estas resonancias también se encuentran identificadas en el espectro <sup>1</sup>H-RMN de quitosano descrito por Abreu et al. [63].

En la Figura 12, se presenta el espectro <sup>1</sup>H-RMN del carboximetilquitosano, en el que se identificaron tres señales adicionales a los presentados en el espectro del quitosano, para la región entre 4,53 y 4,64 ppm, las resonancias corresponden a los protones del carboximetil ligados a los carbonos sustituidos C3- y C6- (-O-CH<sub>2</sub>-COOH), **d** es la resonancia de 3 protones de H-O-C6'' (2 protones) y H-O-C3 (1 protón), **c** es la resonancia de 1 protón del H-O-C3'', también reportado por Mouryaa et al. [43]. La señal de resonancia de los protones del grupo N-CH<sub>2</sub>-COOH fue encontrada en **f** (3,76 ppm). Las señales que coinciden con las encontradas en el espectro de resonancia del quitosano se desplazaron a campo alto y están levemente apantalladas por la inserción del grupo carboximetil (señales **a**, **b**, **e** y **h**), las señales encontradas para el carboximetilquitosano coinciden con lo descrito en otro trabajo de Abreu et al. [71].

La evaluación del grado de sustitución (GS) se realizó utilizando los datos de las intensidades de las señales. Las señales de interés son las que se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Valores de las intensidades de las resonancias encontradas para los protones ligados a las posiciones 6-O-, 3-O- y 2-N-, para la determinación del grado de sustitución.

Señal	ppm	I
b	5,01	0,0864
c	4,64	0,0609
d	4,53	0,1767
f	3,76	0,1094
g	3,61	0,3337

Reemplazando los valores de intensidad en las Ec. 28-31; se obtuvo el grado de sustitución en cada posición en la estructura del quitosano, los resultados se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Valores de las fracciones de carboximetil (-CH<sub>2</sub>-COOH) en las posiciones 6-O-, 3-O- y 2-N-, para la determinación del grado de sustitución.

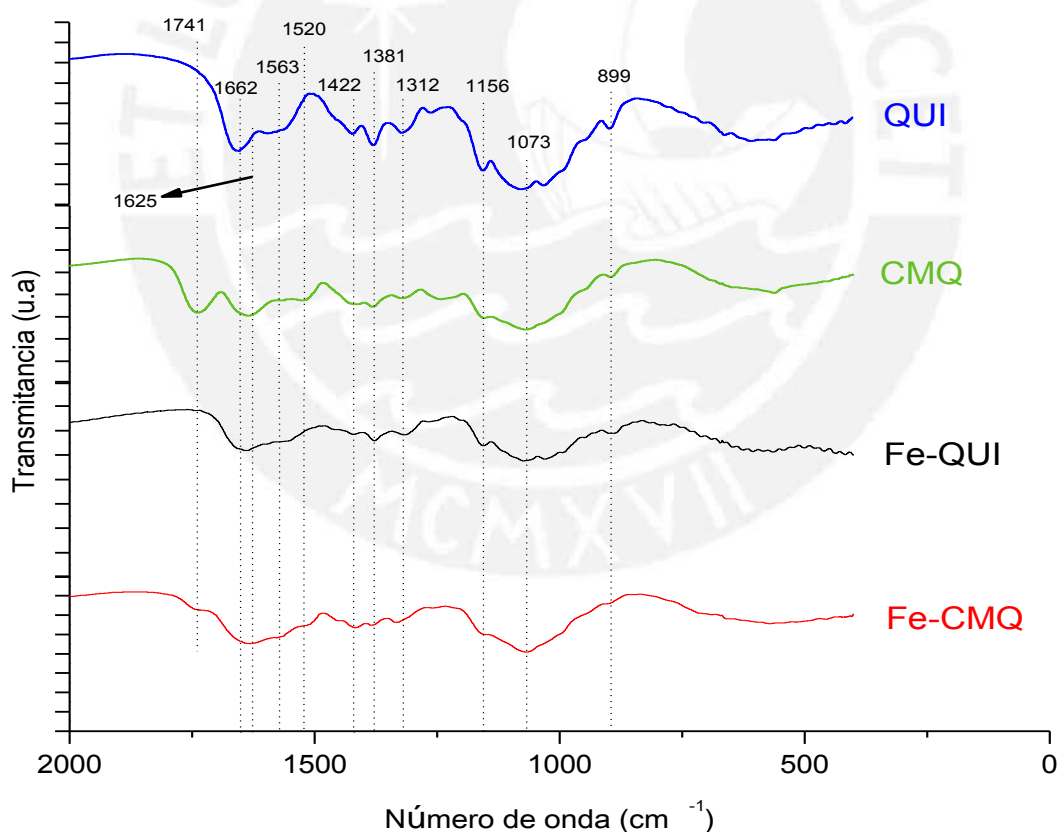
f6	0,138
f3	0,145
f2	0,130
F	0,413

Se obtuvo un F igual a 0,41, valor muy cercano a lo obtenido por el método de valoración potenciométrica (0,34), pero a pesar de la cercanía de dichos valores, ambos difieren en cuanto a la localización de la sustitución del grupo carboximetilo en la estructura del quitosano.

A diferencia del método potenciométrico, lo obtenido por el análisis  $^1\text{H-RMN}$  demostró y precisó que la carboximetilación se realizó gradualmente y en forma casi equitativa en las posiciones 6-O-, 3-O- y 2-N-, por lo que según lo citado por Miranda et al. [72], el tipo de adsorbente obtenido correspondería a un N, O-Carboximetilquitosano por la sustitución del grupo carboximetil tanto en los grupos hidroxilo y amino de la estructura del quitosano. El método potenciométrico no pudo precisar tales detalles debido a que la interpretación de los resultados se fundamenta en lo establecido por Galindo et al [69] y Hayes [70], en base a una correlación entre dichos resultados y los obtenidos por FTIR (valores del GS y una posible ubicación de la sustitución), resultados que no son determinantes ni precisos como los obtenidos por  $^1\text{H-RMN}$ .

### 6.2.3. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

Se realizó el análisis por FTIR para determinar los grupos funcionales presentes en la estructura de los materiales adsorbentes. En la figura 13 se presentan los espectros FTIR de todos los materiales.



**Figura 13.** Espectros FTIR del quitosano (QUI), carboximetilquitosano (CMQ), Fe-quitosano (Fe-QUI) y del Fe-carboximetilquitosano (Fe-CMQ).

En la tabla 5 se presentan todos los grupos funcionales identificados, los cuales coinciden con otros resultados FTIR reportados en la bibliografía [73-76]. También se indican las diferencias de las señales entre los materiales analizados.

**Tabla 5.** Bandas identificadas en los espectros FTIR para el quitosano, carboximetilquitosano, Fe-quitosano y el Fe-carboximetilquitosano.

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Bandas asignadas	Materiales	Comparación
1741	-COOH estiramiento	CMQ, Fe-CMQ	Señal característica del CMQ, señal de intensidad media, bastante definida. La señal decrece bruscamente en el modificado Fe-CMQ, debido a la incorporación del Fe.
1662	-CO (Amida I)	Todos	La señal está presente en todos los materiales y corresponde al C1.
1625-1662	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> banda anti simétrica	Todos	La señal es más intensa en QUI que en sus modificados, debido a la presencia de los grupos carboxilo y de su complejo con Fe.
1563	-COO- banda simétrica	Na-CMQ	Señal muy pequeña por lo que se podría deducir una mínima presencia de Na-CMQ.
1520	-NH curva (NH <sub>2</sub> y Amida II)	CMQ y Fe-CMQ	Banda poco intensa solo presente en el CMQ y Fe-CMQ, corresponde a una amida asociada al C2.
1422	-CH <sub>3</sub> deformación anti simétrica	Todos	Bandas más pronunciadas en el QUI, debido a la existencia de la acetilglucosamina y en el CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ, dichas señales se asocian a una incompleta desacetilación.
1381	-CH <sub>3</sub> deformación simétrica	Todos	
1312	-CN (amida III) estiramiento	Todos	Banda de intensidad media en el QUI y más ancha y menos intensa en los materiales modificados.



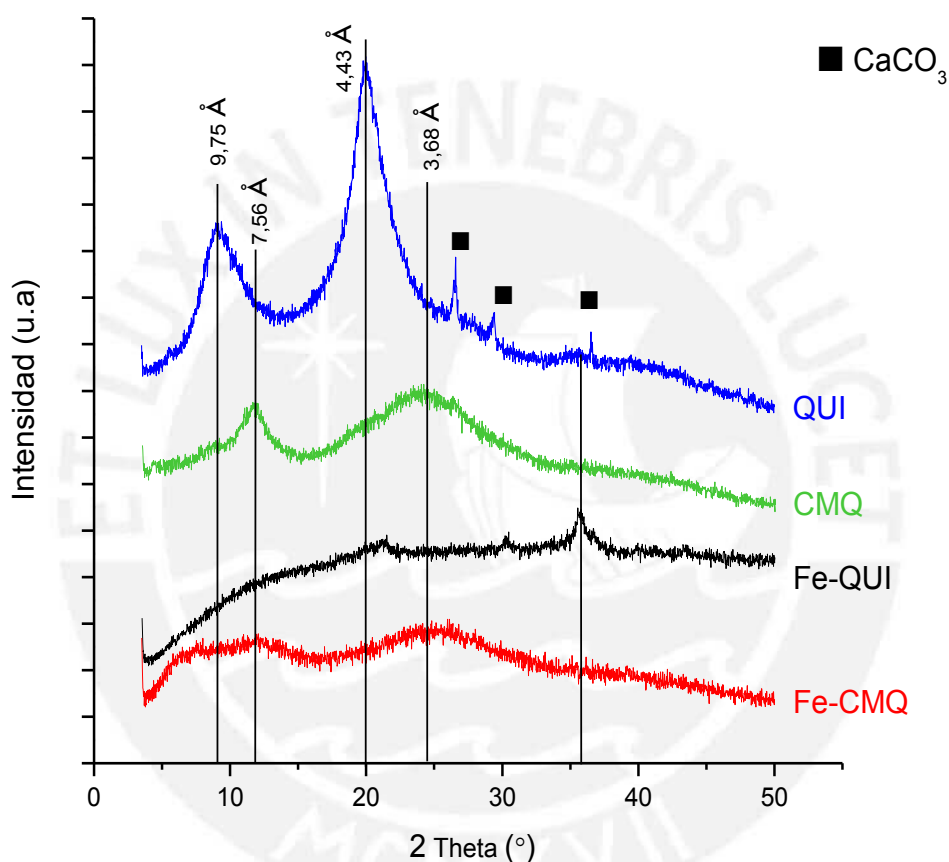
1156	-C-O-C, estiramiento (C3-OH alcohol secundario)	Todos	Las señales del QUI y Fe-QUI se encuentran mejor definidas que en el CMQ y Fe-CMQ, debido a que estos últimos se presenta la incorporación del grupo carboxilo.
1073	-C-O-C, estiramiento (C6-OH alcohol primario)	Todos	La señal del QUI es más intensa y presenta un pequeño hombro a una longitud de onda menor; mejor definida que en sus modificados.
899	-CH deformación (estructura $\beta$ -glucosídica)	Todos	Señal más definida en el QUI.

Analizando los espectros FTIR de quitosano y carboximetilquitosano mostrados en la Figura 13, se identificó las bandas vibracionales relacionadas con los principales grupos funcionales, y se aprecia que los cambios en la macromolécula de quitosano (QUI) después de la reacción de carboximetilación, se presentan en la banda ubicada aproximadamente a  $1741\text{ cm}^{-1}$  (CMQ), que es asignada al grupo carboxilo (-COOH) introducido en el derivado del QUI y es consistente con la forma H-CMQ. La banda vibracional en  $1563\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la deformación axial simétrica de COO-, y es característica del carboximetilquitosano de sodio (Na-CMQ), el compuesto que se genera como consecuencia de una incompleta protonación del CMQ. Basándose en estos resultados, se evidencia la formación del ácido H-CMQ y mínimamente la sal Na-CMQ (banda poco intensa). La comparación entre los espectros FTIR de QUI y CMQ indica claramente una significativa reducción en las bandas de absorción a  $1520$ ,  $1156$  y  $1073\text{ cm}^{-1}$  asociados con el grupo C2-NH, C3-OH y C6-OH, respectivamente, que es una fuerte evidencia de que la carboximetilación se produjo tanto en el alcohol primario, alcohol secundario y en la amida del quitosano. Con respecto a los materiales modificados Fe-QUI y Fe-CMQ, no se pudo identificar las bandas vibracionales correspondientes a Fe-O o Fe-N (cercano a  $600\text{ cm}^{-1}$ ), los que podrían explicar cómo se realiza la complejación del Fe, solo se observó la disminución en las señales características de sus precursores (QUI y CMQ respectivamente), lo que podría presumir la formación en ambos del complejo con el Fe. La banda vibracional a  $1741\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico C=O del CMQ, decrece bruscamente en su modificado Fe-CMQ lo que indicaría que el grupo carboxilo participa en la coordinación del Fe. Por otro lado,

las bandas de estiramiento C-N a  $1312\text{ cm}^{-1}$  se debilitan en las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ respecto a sus precursores, lo que indicaría la formación Fe-N (el grupo amino participaría en la coordinación del metal).

#### 6.2.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX):

La difracción de rayos X de los materiales adsorbentes permitió comprobar la estructura cristalina y la pureza de los mismos. Los difractogramas DRX de las muestras QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ se presentan en forma comparativa en la figura 14.



**Figura 14.** Difractogramas DRX de los adsorbentes: QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ.

Se realizó la atribución de los planos en base a la distancia interlaminar ( $d$ ), los cuales se calcularon aplicando la ecuación de la Ley de Bragg (Ec. 32):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ec. 32}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente en  $\text{\AA}$  y  $\theta$  el ángulo de difracción (calculado a partir del difractograma). El valor de  $\lambda$  es  $1,54187\text{ \AA}$  correspondiente a la fuente de  $\text{Cu K}\alpha$ .

**Tabla 6.** Espaciados basales de los difractogramas característicos del QUI y CMQ.

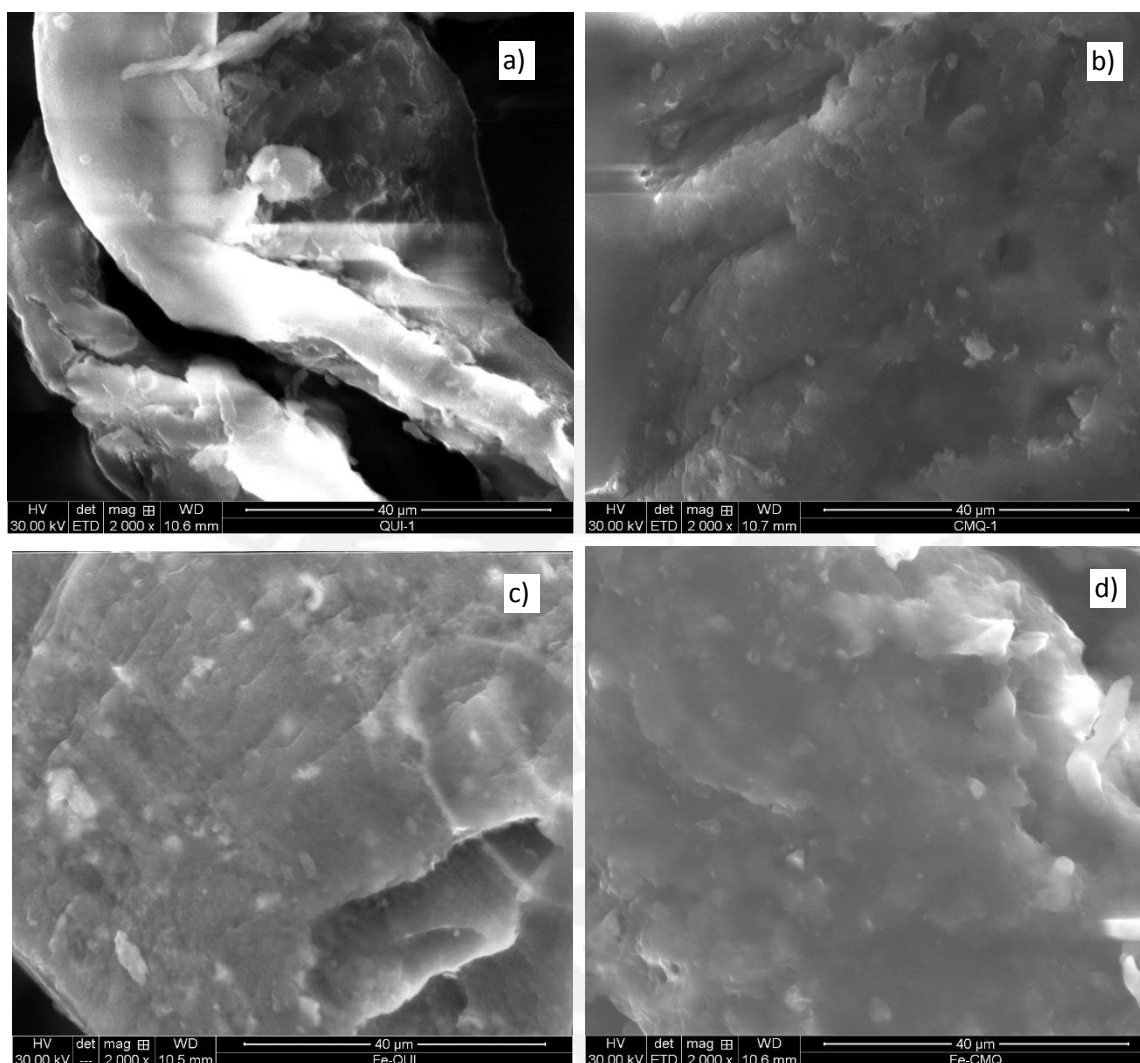
Material	2 $\theta$ (°)	d (Å)
Quitosano	9,07	9,75
	20,04	4,43
Carboximetilquitosano	11,70	7,56
	24,19	3,68

En la Figura 14 se observa que el difractograma de rayos X (DRX) de la muestra QUI presenta dos señales, la segunda de mayor intensidad que la primera a  $2\theta = 9,07^\circ$  y  $20,04^\circ$ , correspondientes a los espaciados basales a 9,75 Å y 4,43 Å (asociado al espaciamiento entre cadenas) y que representan los dos picos más característicos e intensos del  $\beta$ - quitosano, los que le confieren una cristalinidad relativa [44, 45]. También se puede apreciar dos picos entre  $2\theta=25-30^\circ$ , que de acuerdo a lo reportado por Pastor [46] estarían asociados a la posible presencia de residuos de carbonato de calcio debido a una mala desproteización y desmineralización del material precursor (quitina). Asimismo, en el CMQ se observa la existencia de dos picos anchos a  $2\theta = 11,70^\circ$  y  $24,19^\circ$  de menor intensidad comparado con el QUI, los cuales pueden ser debidos al corrimiento de los principales picos presentes en el QUI, mostrando una reducción del espaciado basal a 7,56 Å y 3,68 Å respectivamente, lo que según Dumont et al. [73] se debería a los ligandos poliméricos amorfos originados debido a los grupos -COOH incorporados, los que al ser más activos podrían formar interacciones de mayor intensidad entre las cadenas reduciendo el espaciado basal.

El CMQ presenta en general menor cristalinidad y no se evidencia la presencia de residuos similar a lo obtenido por Sun et al. [77]. En la estructura cristalina de los materiales modificados Fe-QUI y Fe-CMQ se observa que la complejación de  $Fe^{3+}$ , disminuyó bruscamente la naturaleza cristalina del QUI y el CMQ. Se logra apreciar una señal ancha y de baja intensidad en el punto donde se ubicaban los picos más intensos de los materiales precursores respectivos. En el DRX del material Fe-QUI se observan picos de muy poca intensidad a valores de  $2\theta=31-36^\circ$ , no se tiene una evidencia clara a que puede estar asociado. Así mismo, el DRX del Fe-CMQ mostró una disminución en la intensidad de los picos a los mismos valores de  $2\theta$  que su precursor carboximetilquitosano, pero no se observó presencia de nuevos picos como en el caso del Fe-QUI. Esto sugiere que la introducción de  $Fe^{3+}$  tanto en el QUI y CMQ, altera sus estructuras volviéndolas más amorfas.

### 6.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX):

En la figura 15, se presentan las micrografías SEM de los materiales adsorbentes (QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ), con un aumento de 2000X. 12



**Figura 15.** Micrografías SEM de a) QUI, b) CMQ, c) Fe-QUI y d) Fe-CMQ, con aumento de 2000X.

En la Figura 15.a se puede apreciar que la superficie del quitosano es más rugosa comparada con los otros materiales modificados, similar a lo obtenido por Jauregui [33] quien trabajó con quitina y quitosano para la adsorción de plata. En los materiales modificados CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ (Figuras 15.b, 15.c y 15.d, respectivamente), se aprecia que tanto la carboximetilación como la incorporación de hierro y la formación de hidróxidos han unido aún más la estructura, en una forma más compacta, desordenada y heterogénea.

El análisis elemental EDX realizado a los materiales adsorbentes permitió conocer una composición química (% peso) referencial, que se presentan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Análisis EDX de la composición química del quitosano y sus modificados.

	%Na	%Cl	%Fe	%O	%C	%N
<b>QUI</b>	--	--	--	36,2 ± 1,2	53,6 ± 0,9	10,2 ± 0,5
<b>CMQ</b>	0,3 ± 0,1	8,3 ± 1,2	--	41,4 ± 2,5	56,8 ± 4,4	6,4 ± 0,6
<b>Fe-QUI</b>	1,9 ± 0,5	11,0 ± 1,4	4,9 ± 0,4	33,4 ± 2,4	45,2 ± 3,9	7,9 ± 0,8
<b>Fe-CMQ</b>	3,6 ± 0,3	2,3 ± 0,1	16,7 ± 2,8	39,6 ± 2,0	30,9 ± 0,8	6,9 ± 0,2

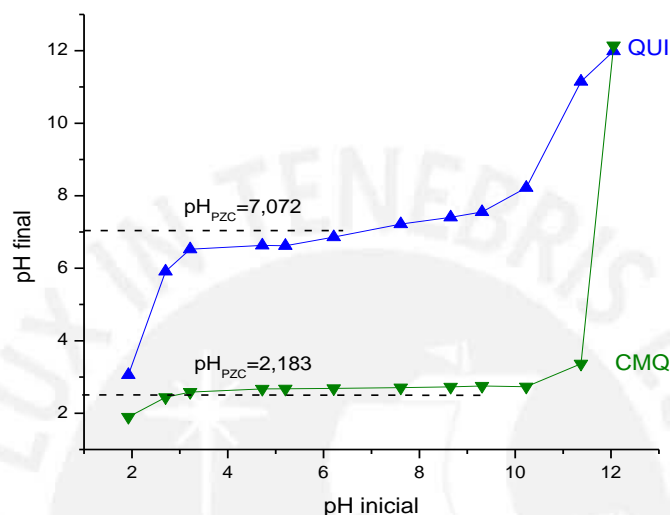
Los resultados presentados en la tabla 7 permitieron extraer información parcial acerca de los materiales adsorbentes obtenidos y de posibles resultados de las modificaciones realizadas al material precursor.

El quitosano como se esperaba, solo contiene en su estructura C, N y O. En el material modificado mediante la carboximetilación se incrementó el porcentaje en peso de O y C, aproximadamente en un 5 % y 3 %, respectivamente, por la incorporación del grupo carboxilo (-COOH). En los modificados por impregnación con hierro, se aprecia la presencia de Fe en distintas proporciones, en un 4,95 % en el Fe-QUI y en un 16,65 % en el Fe-CMQ, estos resultados indican que la carboximetilación, incrementó los sitios activos para la quelación del ion  $Fe^{3+}$ , por lo que se justifica la diferencia de impregnación de hierro en el Fe-CMQ comparado con el Fe-QUI. La presencia de Na en los modificados del quitosano, se debe a la síntesis y al tratamiento que se dio para cada material; en el caso del CMQ el 0,28 % Na se debe a la formación de (-COONa) en el proceso de carboximetilación (dado por una desprotonación del grupo COOH y a un ataque nucleofílico con el Na del medio). El 1,85 y 3,64 % de Na en el Fe-CMQ y Fe-QUI, respectivamente, corresponde al remanente del post tratamiento con NaOH. La presencia de cloro en el CMQ se debe al remanente del HCl, utilizado en la neutralización del grupo -COONa. La cantidad de cloro disminuye de 8,31 a 2,28 % en el Fe-CMQ debido al post tratamiento que se le dio posterior a la impregnación. El porcentaje remanente de cloro tanto en el Fe-CMQ como en el Fe-QUI (2,28 y 11,02 %, respectivamente) podría deberse a la formación de clústers de cloruro ferroso y férrico (no complejados), adheridos a la superficie de los materiales.

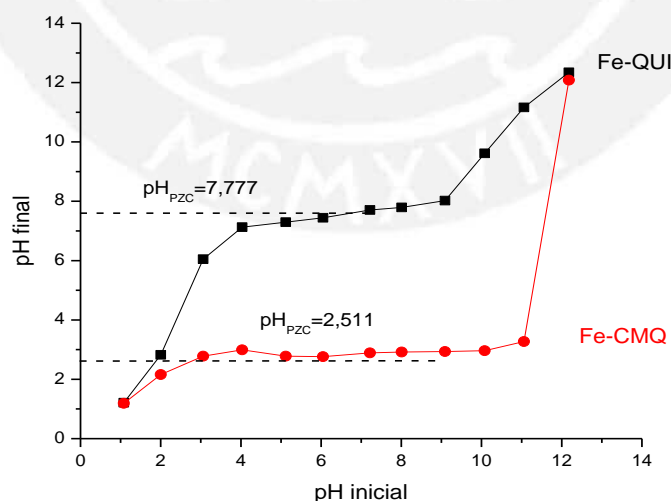
#### 6.2.6. Determinación del punto de carga cero ( $pH_{PZC}$ ):

Se determinó el punto de carga cero ( $pH_{PZC}$ ) siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.4.6. Las tablas 18-21 del anexo 3, muestran los valores de pH inicial, pH final y la diferencia de

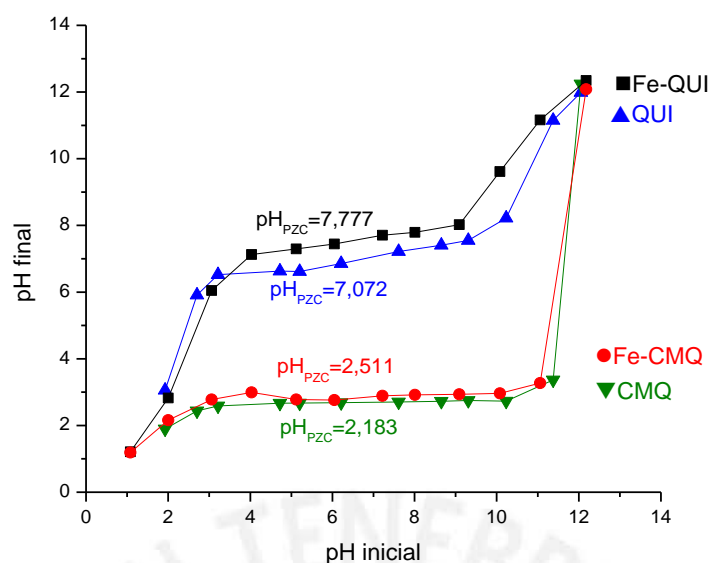
pH de las soluciones del QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ. En las figuras 16-18 se muestran las gráficas de pH final vs. pH inicial, del que se obtiene el pH al cual la superficie de los sólidos posee una carga superficial igual a cero. El valor de  $pH_{PZC}$  se determinó en forma analítica, al graficar la diferencia de pH ( $pH_{final} - pH_{inicial}$ ) vs.  $pH_{inicial}$ , a partir del gráfico se determinó el valor del  $pH_{PZC}$  como el punto de cruce de la regresión lineal de los puntos sobre el eje de las abscisas, estos cálculos se muestran en el anexo 3.



**Figura 16.** Variación del pH final vs pH inicial, en la determinación del  $pH_{PZC}$  en las muestras QUI y CMQ.



**Figura 17.** Variación del pH final vs pH inicial, en la determinación del  $pH_{PZC}$  en las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ.



**Figura 18.** Comparación del  $pH_{PZC}$  en todos los materiales adsorbentes.

En la figura 18, se observa que el punto de carga cero del quitosano (QUI) es  $pH_{PZC-QUI} = 7,072$ , valor cercano al reportado por Boddu et al. [55], este valor cambia en el carboximetilquitosano (CMQ) a  $pH_{PZC-CMQ} = 2,183$ . Estos valores se incrementan en los modificados por impregnación con hierro, donde se obtiene  $pH_{PZC-Fe-QUI} = 7,777$  y para Fe-CMQ un valor de  $pH_{PZC-Fe-CMQ} = 2,511$ . Esto indica que las superficies del CMQ y Fe-CMQ son muy ácidas (lo que evidencia la presencia del grupo carboxilo), por tanto, cuando el  $pH = pH_{PZC}$ , la densidad de carga en ambos materiales es cero, por lo que se espera que cuando  $pH < pH_{PZC}$  se produzca la protonación y la superficie del CMQ y Fe-CMQ posean una carga positiva, lo que favorece su accionar con aniones en un proceso de adsorción. Cuando  $pH > pH_{PZC}$ , se incrementaría la atracción de los materiales por los cationes en un amplio rango de pH.

Por otro lado, el QUI y Fe-QUI, al poseer puntos de carga cero cercano a un pH neutro, tiene afinidades similares tanto con cationes y aniones, a diferencia del CMQ y Fe-CMQ donde la interacción con aniones se dificulta debido a que se debería trabajar a un pH muy ácido ( $pH \sim 2$ ). Sin embargo, cabe recalcar que la interacción de los materiales Fe-QUI y Fe-CMQ con los iones inorgánicos del arsénico (aniones), no se debe únicamente a la interacción electrostática, como se analizará más adelante.

### 6.2.7. Acidez y basicidad total de la superficie de los materiales adsorbentes:

La determinación de la acidez y basicidad total de los materiales se realizó siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.4.7. En la tabla 8 se observa los resultados de acidez y basicidad total del QUI, CMQ, Fe-QUI y del Fe-CMQ; y en la Tabla 9 se muestra la variación de la acidez y basicidad que se obtuvo después del proceso de modificación del material precursor QUI. En general, los valores presentan una mínima desviación estándar. El CMQ con respecto al QUI incrementó su acidez total en 0,405 mmol H<sup>+</sup>/g y redujo bruscamente su basicidad total en 1,186 mmol OH<sup>-</sup>/g, lo que corrobora la incorporación del grupo carboxilo a la estructura del quitosano, provocando un incremento de su acidez y disminución de su basicidad. Con respecto a su modificado Fe-QUI se observa que se redujo levemente la acidez total en 0,007 mmol H<sup>+</sup>/g y se incrementó la basicidad total en 0,121 mmol OH<sup>-</sup>/g, lo que hace suponer la formación de hidróxidos (FeOOH), por la hidrolización del Fe<sup>2+</sup> después de la formación del complejo y su posterior oxidación in situ. Así mismo, la modificación que se le realizó al material CMQ para obtener Fe-CMQ dio lugar a una leve reducción de su acidez total en 0,033 mmol H<sup>+</sup>/g y a un incremento de la basicidad total en 0,159 mmol OH<sup>-</sup>/g, esto indicaría que la formación de FeOOH en este material es superior al de Fe-QUI, debido a la presencia del grupo carboxilo, lo cual indicarían una mayor presencia de sitios activos en el material lo que favorece una mayor incorporación de Fe en su estructura.

**Tabla 8.** Acidez y basicidad total de los materiales.

Material	Acidez (mmol H <sup>+</sup> /g)	Basicidad (mmol OH <sup>-</sup> /g)
QUI	0,008 ± 0,002	1,393 ± 0,169
CMQ	0,413 ± 0,054	0,207 ± 0,012
Fe-QUI	0,001 ± 0,001	1,514 ± 0,108
Fe-CMQ	0,380 ± 0,048	1,066 ± 0,098

**Tabla 9.** Variación de la acidez y basicidad total de los materiales modificados después del proceso.

Material	Δ Acidez (mmol H <sup>+</sup> /g)	Δ Basicidad (mmol OH <sup>-</sup> /g)
CMQ	0,405	-1,186
Fe-QUI	-0,007	0,121
Fe-CMQ	-0,033	0,159



### 6.2.8. Análisis de porcentaje y estabilidad de impregnación de hierro en el quitosano (Fe-QUI) y en el carboximetilquitosano (Fe-CMQ):

En la síntesis de los materiales modificados, se utilizó cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) como sal de impregnación debido a su solubilidad en una amplia gama de pH y por su facilidad para difundirse en el interior de los poros de cualquier material [78]. Sin embargo, el ion ferroso impregnado en el quitosano y en el carboximetilquitosano no era estable pues se encontró que este se disuelve con facilidad, por lo que podía producirse pérdida de hierro por desorción. Teniendo en cuenta esto, en la síntesis de Fe-QUI y Fe-CMQ se consideró realizar una oxidación in situ, que consistió en realizar una oxidación del  $\text{Fe}^{2+}_{\text{impregnado}}$  a  $\text{Fe}^{3+}_{\text{impregnado}}$  formando de esta manera un complejo más estable según Hristovski et al. [79]. Las reacciones de esta síntesis se presentan en el anexo 4.

Adicionalmente como indica Muniz et al. [80], la transformación del cloruro ferroso a óxido férrico y finalmente a hidróxido férrico, produce un taponamiento de los poros y de los sitios activos, debido a un exceso de hidróxidos en la superficie de los materiales, para aliviar este problema se realizó un post tratamiento, en el cual en un primer contacto con un hidróxido fuerte (NaOH) se precipitó los iones no impregnados, luego en contacto con HCl diluido, se removió todo el hidróxido residual. Para estabilizar el hierro impregnado, los sólidos fueron secados a 80 °C por 10 h. Finalmente se determinaron las cantidades de hierro impregnado mediante la metodología descrita en el ítem 5.4.8. Se obtuvieron cantidades de hierro relativamente mayores a los reportados por Zhimang et al. [31] (7,89 % Fe) y Chang et al. [32] (9,29 % Fe), en el modificado Fe-CMQ. Los valores se presentan en la tabla 10.

**Tabla 10.** Cantidad de hierro impregnado en quitosano y carboximetilquitosano, expresado en porcentaje en peso y contenido de Fe en el sólido.

Muestra	% Fe	Contenido de Fe en el sólido (mg Fe.g <sup>-1</sup> sólido)
Fe-QUI	5,10 ± 0,58	51,00
Fe-CMQ	13,96 ± 0,86	139,63

Comparando los resultados de la tabla 10 con los resultados obtenidos por EDX (tabla 7) se apreció que la primera aproximación del porcentaje de Fe en los materiales Fe-QUI y Fe-CMQ brindada por el análisis EDX fue muy cercana a lo obtenido por adsorción atómica (método más fiable) evidenciando errores de 3,03 % (Fe-QUI) y 16,16 % (Fe-CMQ), en los resultados obtenidos por EDX frente a los de adsorción atómica.

Así mismo, se examinó la estabilidad del Fe retenido en las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ con pruebas de desorción, antes y después del post tratamiento, para evidenciar la efectividad del método (Apartado 5.4.8). En la tabla 11 se presenta los valores de Fe encontrados en la solución remanente, después del tratamiento y con un tiempo de contacto de 48 h.

**Tabla 11.** Cantidad de hierro desorbido en las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ.

Muestra	Condición	Cantidad de Fe desorbido (mg Fe.L <sup>-1</sup> )
Fe-QUI	Sin post tratamiento	0,2477
	Con post tratamiento	0,0073
Fe-CMQ	Sin post tratamiento	0,9746
	Con post tratamiento	0,0027

Como se observa en la tabla 11, se obtuvo óptimos resultados al realizar el post tratamiento debido a que los porcentajes de desorción de Fe obtenidos fueron mínimos, comparado con los resultados logrados sin dicho tratamiento, lo que confirma que la metodología utilizada para la incorporación de Fe era la adecuada. Se puede agregar además que ambos resultados con tratamiento fueron menores a 0,1 mg.L<sup>-1</sup> reportada por Qi et al. [21], aplicando un tratamiento similar y están muy por debajo de los estándares ambientales ( $ECA_{Fe} = 2,5 \text{ mg/L}$ ) estipulado en el Decreto Supremo del Ministerio del Ambiente DS N° 015-2015-MINAM para el contenido de hierro en aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable [5]. Las cantidades desorbidas de Fe (Tabla 11), se podrían asociar con la posible existencia de  $FeCl_2$  o  $FeCl_3$  en los materiales Fe-QUI y Fe-CMQ después del post tratamiento, corroborado por el análisis EDX (tabla 7), lo que implicaría una mínima existencia de sales cloradas que pueden disolverse en solución. Cabe indicar que, el cloruro férrico y ferroso tienen una solubilidad de 92 g/100 mL y 68,5 g/100 mL en agua a 20 °C, respectivamente.

### 6.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN:

#### 6.3.1. Evaluación de los parámetros de adsorción:

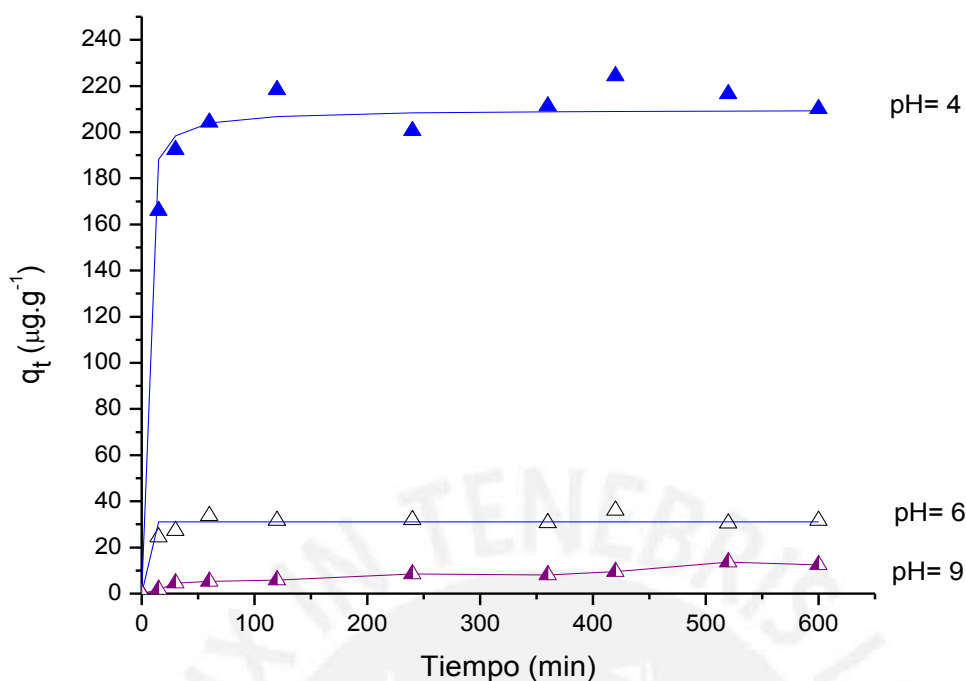
##### a. Efecto de pH de la solución:

Se evaluó el efecto del pH en la capacidad de adsorción de los materiales QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ, debido a que la relación de las especies As (III) y As (V) depende directamente del pH del medio (capacidad que tienen para ionizarse).

Las especies inorgánicas del arsénico existen principalmente como  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  (arsenito) y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (arseniato), como se puede apreciar en el diagrama de especiación (figura 4). De acuerdo con Boddu et al. [55] y Litter et al. [58], entre pH 4 y 10 la especiación de arseniato se rige por:  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$  ( $\text{pK}_a = 7$ ), a pH más básicos el porcentaje de especies arseniatos disminuye drásticamente, y a pH neutro disminuye levemente. Mientras que la especiación del arsenito en el intervalo de pH entre 3 a 11, se controla mediante:  $\text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ ), el arsenito a pH= 4 se presenta sin carga, lo que imposibilita la interacción electrostática, sin embargo, tales especies pueden interactuar con los grupos amino no protonados de los materiales adsorbentes. A partir de pH 6 a 11 el porcentaje de especies arsenito se incrementa, lo que se evidenció experimentalmente por una mayor interacción con los materiales adsorbentes.

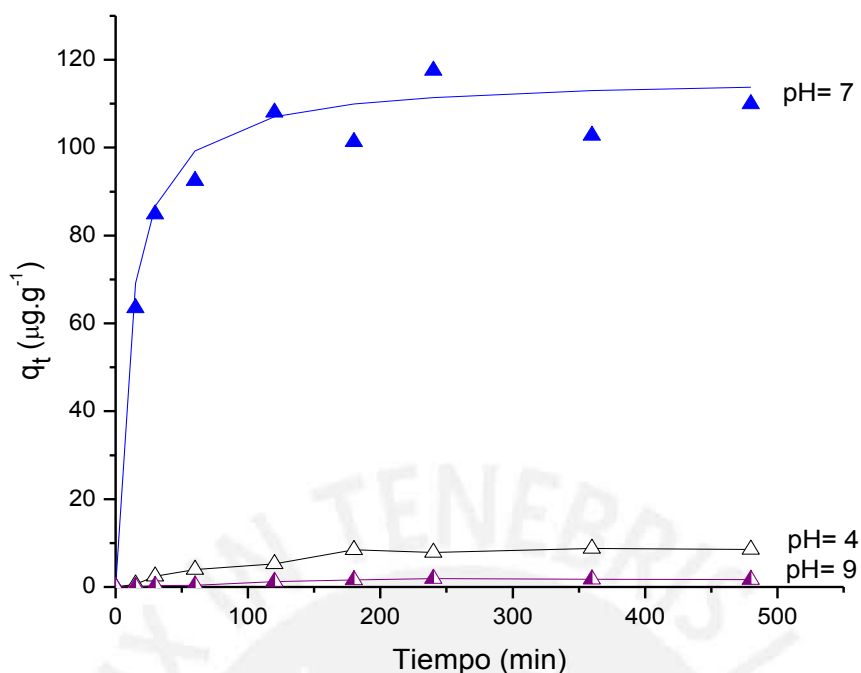
➤ **Efecto del pH de la solución en la adsorción utilizando QUI:**

En la figura 19 se observa la adsorción de As (V) a 3 distintos pH iniciales (pH 4, 6, 9) empleando QUI. Se evidencia que la adsorción se incrementa a pH ácidos ( $\text{pH} = 4 \pm 0,2$ ) pero disminuye a pH superiores ( $\text{pH} = 6 \pm 0,4$  y  $9 \pm 0,1$ ), debido posiblemente a que el grupo amino libre del quitosano ( $-\text{NH}_2$ , responsable de la adsorción) se protona a  $-\text{NH}_3^+$  en un medio ácido por ser de naturaleza protofílico y sufre 99% de protonación a  $\text{pH} = 4,3$  [55]. Considerando además que con el aumento del pH, la carga superficial del adsorbente se vuelve menos positiva, debido a que el  $\text{pH}_{\text{PZC-QUI}} = 7,072$  y a  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la carga superficial neta se vuelve negativa, resultando en una débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato aniónico a pH básicos, esto sumado a la especiación que experimenta el arseniato en el rango entre pH 4 a 10, explican el comportamiento señalado, razón por la cual se logró altos % de adsorción a  $\text{pH} = 4$  ( $78,2 \% \pm 1,56$ ).



**Figura 19.** Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando QUI como adsorbente.

Por otro lado, en la figura 20 se presenta las curvas de adsorción del As (III), con el mismo adsorbente, como se puede apreciar la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) se favorece a  $\text{pH} = 7 \pm 0,05$  comparado con los resultados obtenidos a  $\text{pH} = 4 \pm 0,3$  y  $9 \pm 0,2$ . Este comportamiento puede asociarse más a la especiación sufrida por los iones arsenito y al  $\text{pH}_{\text{PZC-QUI}}$ . La adsorción de As (III) es menor comparada con el As (V), debido al estrecho rango de aplicabilidad (rango entre  $\text{pH} 6-7$ ) esto se debe a que la ionización del As (III) se da a  $\text{pH}$  mayores a 6, y el punto de carga cero del QUI es de 7,072. A  $\text{pH} = 4$  la capacidad de adsorción es muy baja debido a que el arsenito no se logra ionizar, y a  $\text{pH} = 9$  es casi nula, porque la carga superficial del material es negativa, dando lugar a una repulsión de cargas entre adsorbato-adsorbente. El porcentaje de adsorción de As (III) logrado fue de  $40,9 \% \pm 0,26$ , el cual es menor al obtenido en la adsorción del As (V).



**Figura 20.** Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando QUI como adsorbente.

➤ **Efecto del pH de la solución en la adsorción utilizando CMQ:**

En la figura 21 se observa que la adsorción de As (V) se ve favorecida a  $\text{pH} = 4 \pm 0,3$  frente a otros valores de pH ( $\text{pH} = 6 \pm 0,1$ ;  $9 \pm 0,3$ ), comportamiento similar al de QUI. En la figura 22 se aprecia que la adsorción de As (III) es mayor a  $\text{pH} = 7 \pm 0,12$  y es mínimo a  $\text{pH} = 4 \pm 0,1$  y  $\text{pH} = 9 \pm 0,2$ , debido a la especiación que experimenta el arsenito. En todos los casos las capacidades de adsorción logradas fueron muy bajas ( $9,4 \% \pm 1,25$  para As (III) y  $15,4 \% \pm 2,18$  para As (V)), este comportamiento también se justifica por el  $\text{pH}_{\text{PZC-CMQ}} = 2,183$  el cual dificulta la interacción del CMQ con las especies aniónicas del arsénico. Asimismo, la adsorción utilizando CMQ también se basa en la formación de  $-\text{NH}_3^+$ , pero al poseer el grupo carboxilo incorporado en muchos sitios amino en la estructura del adsorbente (Tabla 4), el número de sitios activos posiblemente se redujo (quizás debido a un efecto estérico entre los grupos) provocando los bajos porcentajes de adsorción logradas en ambas especies.

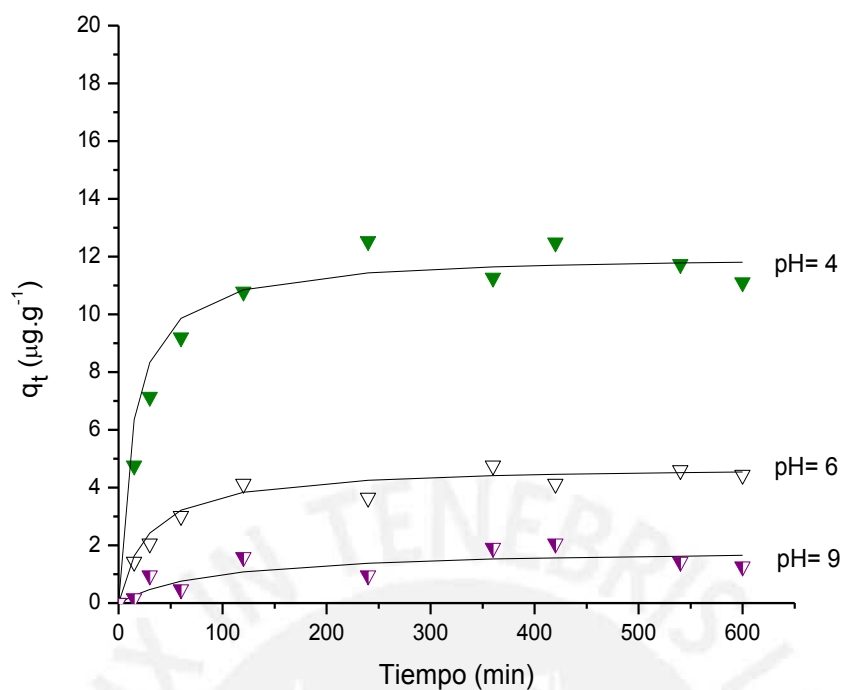


Figura 21. Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando CMQ como adsorbente.

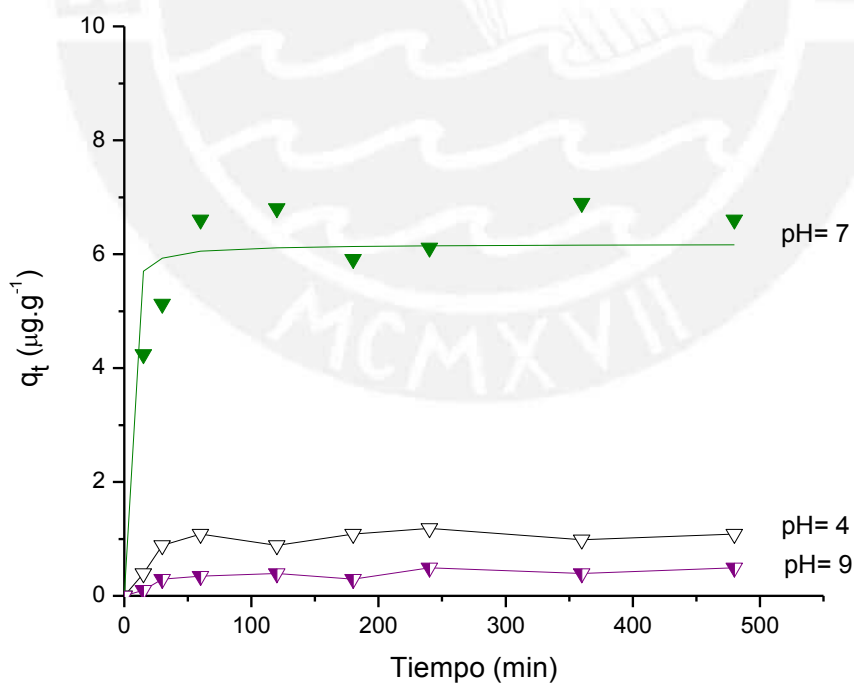
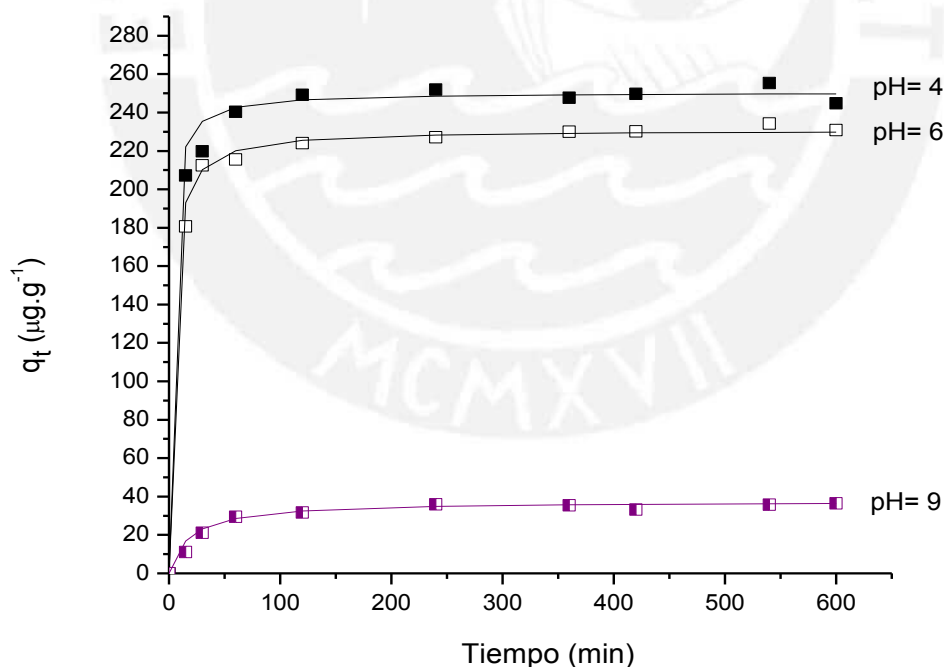


Figura 22. Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando CMQ como adsorbente.

➤ **Efecto del pH de la solución en la adsorción utilizando Fe-QUI:**

Como se indicó anteriormente la interacción entre el Fe-QUI y las especies aniónicas del As, se debería tanto a la interacción electrostática (intercambio iónico por acción del  $-\text{NH}_3^+$ ), como a una interacción ácido/base entre el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -quitosano y los adsorbatos.

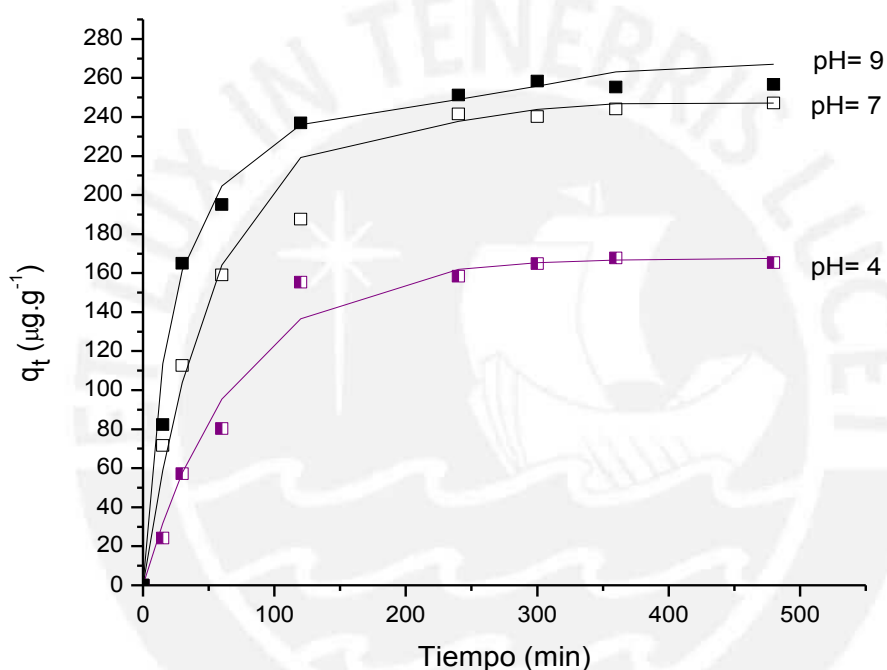
En la figura 23 se observa la adsorción de As (V) a distintos pH iniciales ( $\text{pH}= 4 \pm 0,3$ ;  $6 \pm 0,2$ ;  $9 \pm 0,5$ ) empleando el Fe-QUI, se puede apreciar que a pH ácidos los valores de  $q_t$  son superiores al de  $\text{pH}= 9$ , esto indica que para este material la adsorción a pH ácidos puede deberse tanto a los grupos aminos ionizados del material ( $-\text{NH}_3^+$ ) en combinación con la interacción que se produce con el complejo Fe-quitosano. A  $\text{pH}= 9$  la capacidad de adsorción se reduce drásticamente debido a que los grupos  $-\text{NH}_2$  ya no se logran protonar ( $\text{pH}_{\text{PZC-Fe-QUI}}= 7,777$ ), por lo que se puede asumir que la adsorción solo se debería al complejo con  $\text{Fe}^{3+}$ . Adicionalmente a  $\text{pH}= 9$  es posible que la cantidad de especies de arseniato se reduzca porque su ionización se ve dificultada. En base a los resultados observados se puede establecer que la adsorción del As (V) empleando el Fe-QUI se ve favorecida a  $\text{pH}= 4$  lo que se evidencia por el alto % de adsorción obtenido ( $95 \% \pm 0,32$ ).



**Figura 23.** Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando Fe-QUI como adsorbente.

En el caso de la adsorción del As (III), en la figura 24 se muestra que la adsorción es favorecida a  $\text{pH}= 9 \pm 0,2$  con un porcentaje de adsorción de  $93,6 \% \pm 1,12$ , lo cual está acorde a lo esperado

pues a pH básicos la ionización de los arsenitos se facilita e incrementa. En este caso solo la interacción entre el complejo y el adsorbato sería responsable de la adsorción. A  $\text{pH} = 7 \pm 0,2$  se sumaría la interacción electrostática pues el punto de carga cero es superior ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,777$ ), sin embargo, los resultados a este pH son ligeramente menores al de  $\text{pH} = 9$ , debido a una menor facilidad de ionización del As (III). Por otro lado, a  $\text{pH} = 4 \pm 0,1$  se observa que existe adsorción, aunque menor en comparación a los otros pH, esto se debería básicamente a la presencia del Fe en el material el que es responsable de la adsorción de este adsorbato mediante una interacción ácido/base.



**Figura 24.** Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando Fe-QUI como adsorbente.

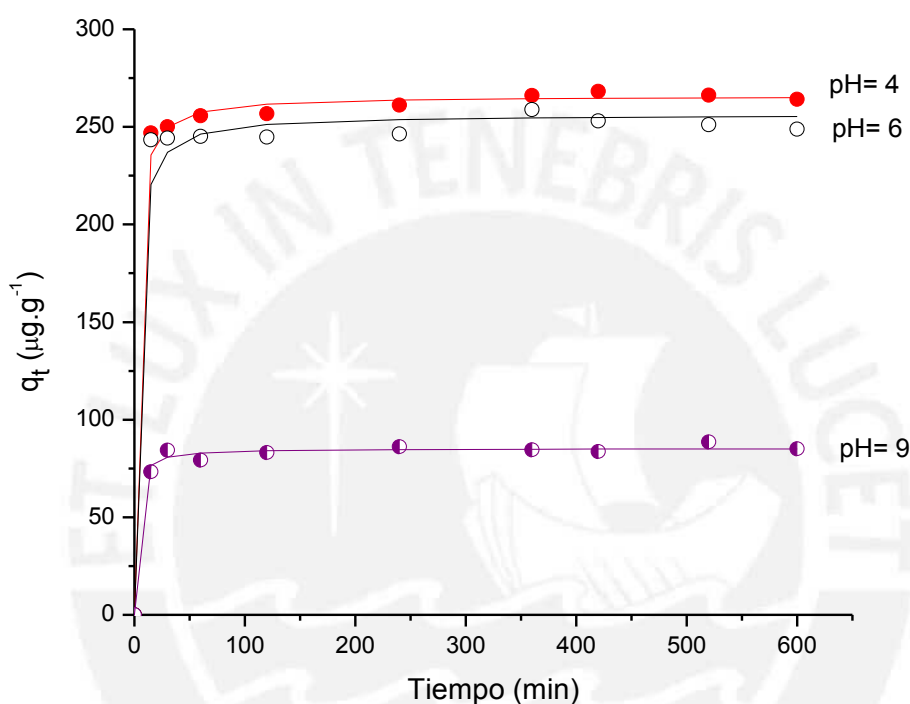
➤ **Efecto del pH de la solución en la adsorción utilizando Fe-CMQ:**

Para este material adsorbente la interacción que primaría sería la interacción ácido/base provocado por el complejo de  $\text{Fe}^{3+}$ , debido a que la interacción electrostática se vería minimizada por el  $\text{pH}_{\text{PZC-Fe-CMQ}} = 2,511$ , además por la presencia de grupos carboxilos incorporados a los grupos amino de su estructura, al igual que sucede con su precursor CMQ, también reduce el número de sitios activos.

En la figura 25 se observa que la adsorción de As (V) utilizando Fe-CMQ es superior a  $\text{pH} = 4 \pm 0,3$ , es ligeramente menor a  $\text{pH} = 6 \pm 0,3$  y se obtiene menor retención a  $\text{pH} = 9 \pm 0,5$ .

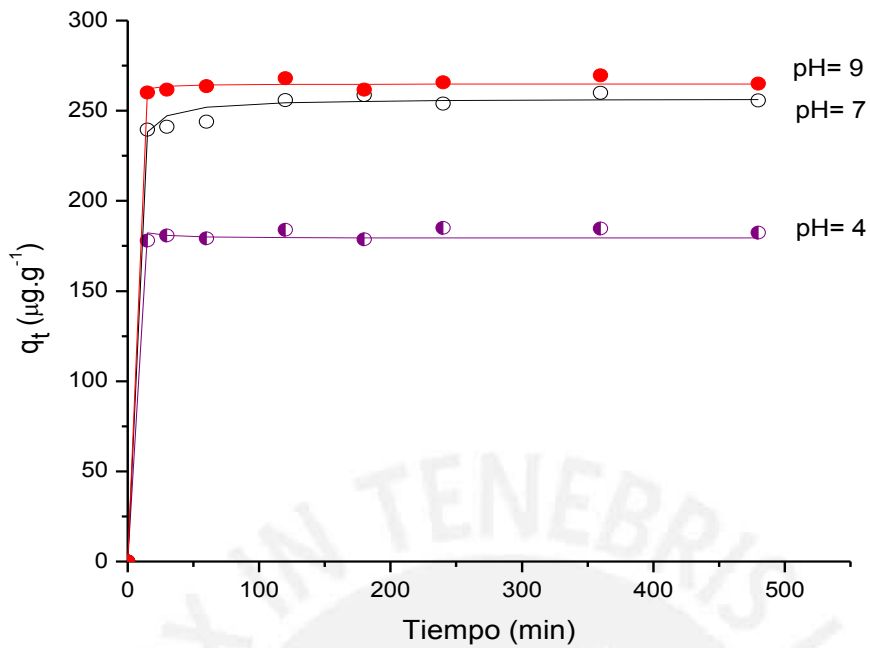


Para este adsorbato este comportamiento se justifica con el mismo principio explicado para el Fe-QUI, aunque se observó una mayor adsorción que puede estar asociada con la naturaleza del precursor utilizado (CMQ), ello es debido a que la incorporación del grupo carboxilo (-COOH) mejoró la actividad del material para la complejación de los iones Fe en concordancia con lo reportado por Sikder et al. [30], lo que incrementó el porcentaje de adsorción de As (V) a pH= 4 ( $99,6 \% \pm 0,12$ ).



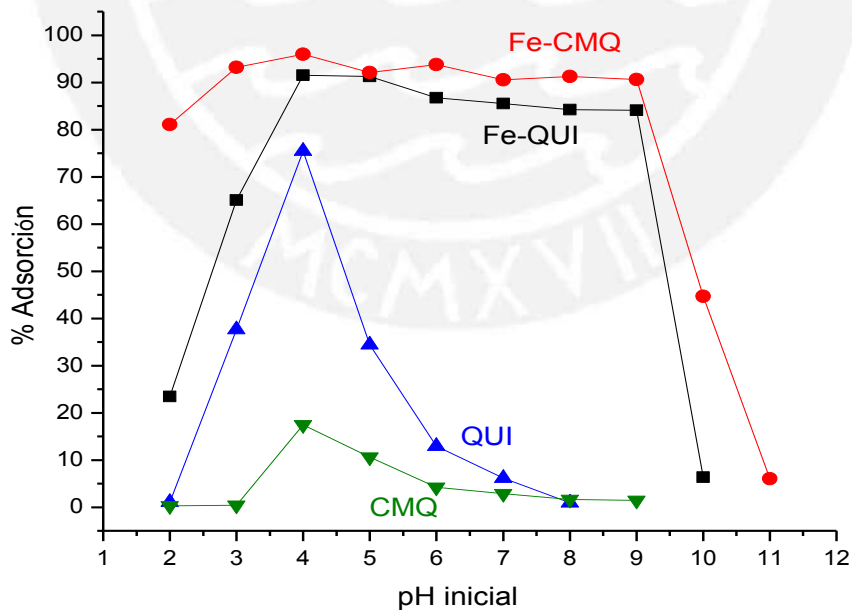
**Figura 25.** Efecto de pH en la adsorción del arsénico (V) utilizando Fe-CMQ como adsorbente.

En la adsorción del As (III) utilizando Fe-CMQ como adsorbente se observó un comportamiento muy similar al de Fe-QUI debido a que la ionización del arsenito sigue el mismo patrón frente a cualquier material. En la figura 26 la diferencia en la capacidad de adsorción obtenida a pH=  $9 \pm 0,3$  frente a pH=  $7 \pm 0,2$  y a pH=  $4 \pm 0,2$ , es evidente. Se observa que la retención del As (III) es favorecida a pH= 9 logrando un alto porcentaje de adsorción ( $99,1 \% \pm 0,04$ ).



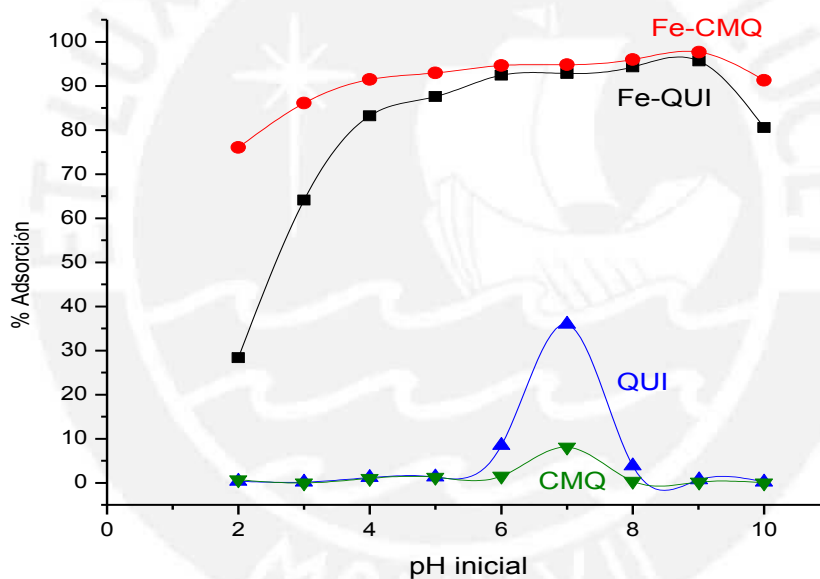
**Figura 26.** Efecto de pH en la adsorción del arsénico (III) utilizando Fe-CMQ como adsorbente.

Para corroborar las observaciones anteriores tanto para As (V) como para As (III), se realizaron mayores ensayos ampliando el rango de pH para todos los materiales adsorbentes.



**Figura 27.** Porcentaje de adsorción de As (V) en un rango de pH de 2-11 para todos los materiales adsorbentes.

En la figura 27, se observa claramente el efecto del pH en todos los materiales para el As (V), donde los mayores % de adsorción logrados fueron a pH 4, en todos los casos. Tanto para el QUI como para el CMQ, la retención del As (V) se ve afectada a pH mayores de 4 llegando a ser casi despreciables a pH > 9, esto es posible que este asociado con los  $pH_{pZC}$ , los cuales limitan la interacción electrostática de ambos materiales. En el caso del QUI y CMQ a pH < 4, el % de adsorción es bajo, por la inestabilidad del material a pH ácidos (por ejemplo, el QUI es soluble a pH < 3), y el Fe-QUI sigue el mismo comportamiento que su precursor QUI. En las curvas correspondientes a Fe-QUI y Fe-CMQ se observa que el % de adsorción es alto en el rango de pH entre 4 a 9, siendo mayor por la muestra Fe-CMQ esto es consecuente con la especiación que sufre el As (V). A pH > 10 la retención del As (V) decrece en forma abrupta posiblemente debido al cambio de la forma de la especie a una menos común de arseniato presente en la solución ( $AsO_4^{3-}$ ).



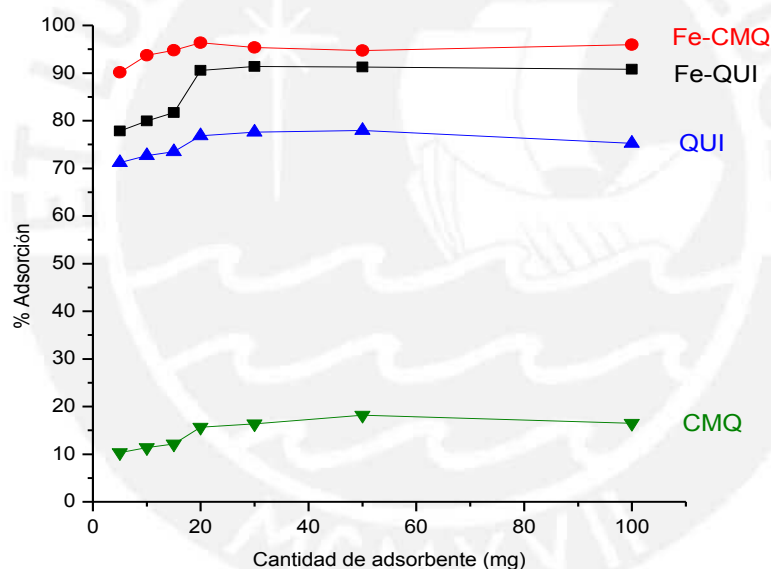
**Figura 28.** Porcentaje de adsorción de As (III) en un rango de pH de 2-11 para todos los materiales adsorbentes.

En la figura 28, se muestra el comportamiento de los materiales en la adsorción de As (III) a diferentes pH, las tendencias de las curvas se ajustan solo a la especiación que sufre el As (III) en el rango de pH respectivo. Se evidencia que solo a pH neutro se logra una mayor retención del adsorbato empleando QUI y CMQ y este efecto puede estar asociado con el  $pH_{pZC}$  y la especiación del As (III). En el caso del Fe-QUI y Fe-CMQ la adsorción es alta en el rango de pH entre 3 a 9; alcanzando los mayores % de adsorción a pH 9. La retención del adsorbato decrece a pH > 9 y pH < 3, debido posiblemente a la especiación del As (III)).

Las figuras 27 y 28 demuestran que la estabilidad del precursor mejora con la incorporación del grupo  $-\text{COOH}$  y se evidencia una mayor estabilidad con la complejación con Fe, lo que concuerda con lo reportado por Sikder et al. [30]. Cabe indicar que se observó incluso adsorción a  $\text{pH} = 2$  empleando Fe-CMQ, lo que puede estar asociado con la disminución drástica del punto de carga cero que sufrió el precursor QUI (de  $\text{pH}_{\text{PZC-QUI}} = 7,072$  a  $\text{pH}_{\text{PZC-Fe-CMQ}} = 2,511$ ).

#### b. Efecto de la masa del adsorbente:

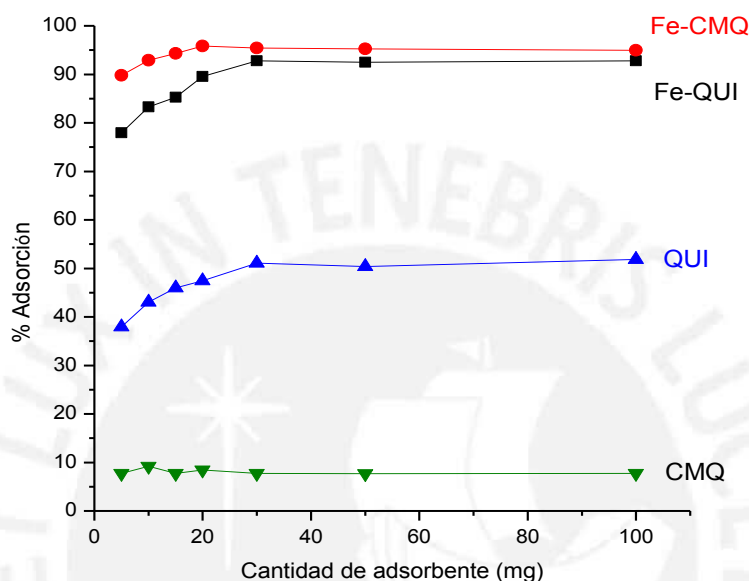
Se analizó el efecto de la masa del adsorbente para determinar la masa óptima necesaria para alcanzar el mayor porcentaje de adsorción en cada material. Se realizaron los ensayos teniendo en cuenta los siguientes parámetros: masa entre 5 a 100 mg, concentración inicial de cada adsorbato de  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ , tiempo de contacto de 8 h y los  $\text{pH}$  más óptimos determinados en el análisis anterior. En las figuras 29 y 30 se muestra el efecto de la masa del adsorbente en la adsorción de As (V) y As (III), respectivamente.



**Figura 29.** Efecto de la masa del adsorbente en el porcentaje de adsorción de As (V) a  $\text{pH} 4$ .

En la figura 29 se aprecia que el porcentaje de adsorción de As (V) se incrementa conforme aumenta la cantidad de adsorbente, hasta alcanzar un equilibrio. Los más altos porcentajes de adsorción en todos los materiales fueron: QUI (79,2 %); CMQ (15,8 %); Fe-QUI (95,3 %) y Fe-CMQ (99,2 %), y se logró utilizando 20 mg de cada uno de ellos. Como se observa en la figura 29, a partir de 20 mg el % de adsorción se empieza a tornar estable y la elección de esta masa se justifica debido a que se alcanzó un % de adsorción similar a cuando se utilizó mayores masas.

Por otro lado, en la figura 30 se observa que, con 30 mg de adsorbente, se obtienen los más altos porcentajes de adsorción de As (III) los cuales fueron: QUI (51,1 %); CMQ (9,1 %); Fe-QUI (94,8 %) y Fe-CMQ (95,8 %). La tendencia fue similar a la observada con el As (V), el porcentaje de adsorción se incrementó conforme aumentó la cantidad de adsorbente, hasta alcanzar un equilibrio a partir de 30 mg. En todos los casos con las muestras Fe-CMQ y Fe-QUI se alcanzó la mayor retención de los adsorbatos.



**Figura 30.** Efecto de la masa del adsorbente en el porcentaje de adsorción de As (III) a pH 7.

### 6.3.2. Cinética de adsorción y modelamiento:

Mediante los ensayos cinéticos realizados tanto para arsénico (V) como para arsénico (III) se pudo determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio. Se trabajó utilizando las masas y los pH óptimos determinados previamente y 20 mL de cada adsorbato a una concentración inicial de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , la cual se seleccionó a partir de las concentraciones de As (III) y As (V) encontradas en fuentes de agua [2].

Las Figuras 31 y 32 muestran las curvas cinéticas de adsorción del As (V) y As (III), respectivamente, representadas por la variación de la capacidad de adsorción en el tiempo ( $q_t$ ) versus el tiempo (t), para los materiales QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ.

En las curvas cinéticas del As (V) se puede observar una gran adsorción en los primeros minutos de contacto, lo que evidencia una fuerte interacción adsorbato-adsorbente con todos los materiales (Figura 31). Para las muestras CMQ y Fe-CMQ se alcanzó la condición de equilibrio

después de 2 h de contacto aproximadamente y para los materiales QUI y Fe-QUI la condición de equilibrio se alcanzó después de 3 h aproximadamente. Este efecto también se observa en la curva cinética del As (III), empleando CMQ y Fe-CMQ (Figura 32) en las que se logró alcanzar las condiciones de equilibrio después de aproximadamente 1 h de contacto. En los materiales QUI y Fe-QUI, las condiciones de equilibrio para este adsorbato se alcanzaron después de las 4 h de contacto. Las gráficas comparativas indican claramente que la muestra Fe-CMQ posee una mayor capacidad de adsorción tanto de As (III) como de As (V), comparado con los otros materiales.

Las máximas capacidades de adsorción experimentales logradas, para una concentración de  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cada adsorbato, se muestran en la tabla 12.

**Tabla 12.** Máximas capacidades de adsorción experimental y porcentaje de adsorción de As (III) y de As (V), logradas a una concentración inicial de  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cada adsorbato.

Adsorbente	Capacidad máximas de adsorción ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )		% de Adsorción	
	As (V)	As (III)	As (V)	As (III)
QUI	$210,1 \pm 1,24$	$108,1 \pm 0,87$	$78,2 \pm 1,56$	$40,9 \pm 0,26$
CMQ	$11,3 \pm 0,96$	$6,9 \pm 0,68$	$15,4 \pm 2,18$	$9,4 \pm 1,25$
Fe-QUI	$247,7 \pm 0,11$	$244,1 \pm 0,34$	$95,0 \pm 0,32$	$93,6 \pm 1,12$
Fe-CMQ	$268,2 \pm 0,18$	$259,8 \pm 0,24$	$99,6 \pm 0,12$	$99,1 \pm 0,04$

En todos los casos se observa que la adsorción se incrementa cuando se ha incorporado Fe al material precursor, siendo mayor en el Fe-CMQ. La adsorción para el caso del precursor CMQ resultó ser muy baja, esto posiblemente sea debido a la reducción del número de los sitios activos por la incorporación del grupo carboxilo en la estructura del adsorbente, provocando una baja interacción con los adsorbatos. Se observa también que, en general, hay mayor adsorción de As (V) que de As (III) y esto se justifica por la especiación que sufren ambos adsorbatos a diferentes pH, siendo más dificultoso la ionización del As (III) sobre todo a  $\text{pH} < 6$ . Las muestras Fe-QUI y Fe-CMQ mantienen un alto porcentaje de adsorción con ambos adsorbatos, lo que no sucede con la muestra QUI pues el porcentaje de adsorción de As (III) es menor comparado con el As (V), esto posiblemente puede asociarse al estrecho rango de aplicabilidad debido a la especiación sufrida por los iones arsenito y al  $\text{pH}_{\text{PZC-QUI}}$ .

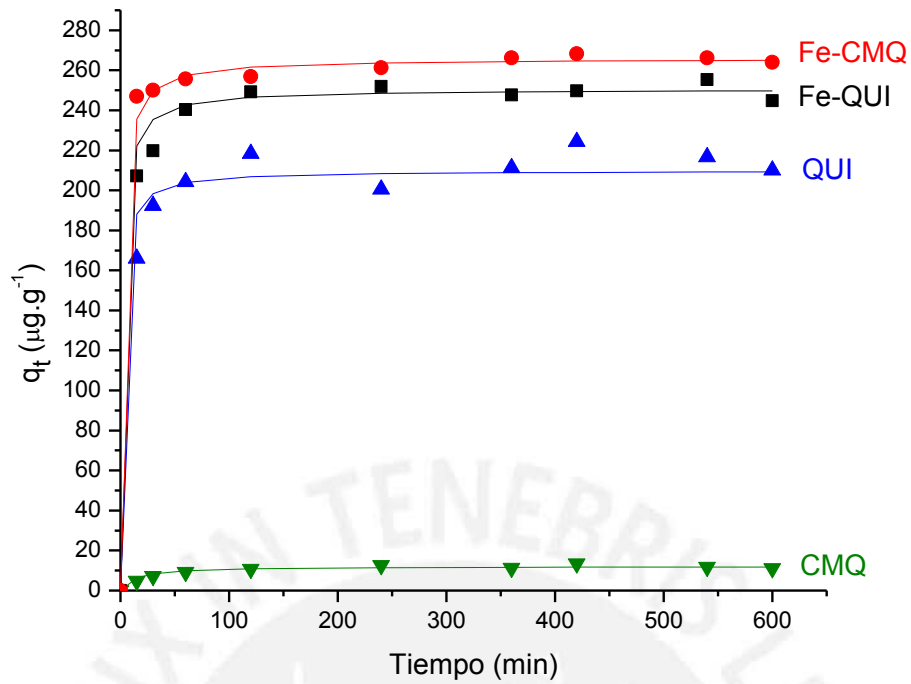


Figura 31: Cinéticas de adsorción de arsénico (V) sobre todos los adsorbentes a pH 4.

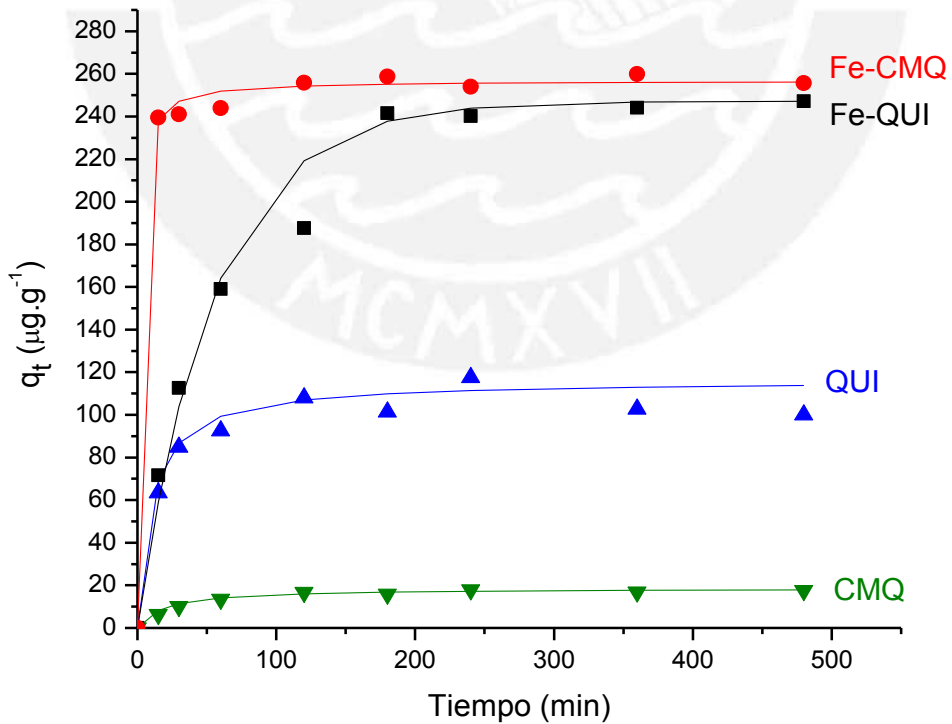


Figura 32: Cinéticas de adsorción de arsénico (III) sobre todos los adsorbentes a pH 7.

Se realizó la correlación de los resultados cinéticos con los modelos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden. En las tablas 13 y 14 se muestra los parámetros cinéticos determinados para cada modelo y cada adsorbato, los coeficientes de correlación  $R^2$ , el % de error y la desviación estándar; adicionalmente se presenta el test de chi cuadrado no lineal ( $\chi^2$ ) el que se utiliza como herramienta estadística para evaluar la precisión de los modelos cinéticos de adsorción y fue determinado con la Ec. 33.

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{teórico})^2}{q_{teórico}} \quad \text{Ec. 33}$$

Donde:  $q_{exp}$  (mg/g) es la capacidad de adsorción experimental y  $q_{teórico}$  (mg/g) es la capacidad de adsorción obtenida aplicando el modelo.

Los valores de  $\chi^2$  de menor magnitud indican una buena aproximación entre el modelo y los resultados obtenidos experimentalmente. De igual manera el porcentaje de error relativo entre los resultados experimentales los calculados se determinó mediante la Ec. 34.

$$\% \text{ error} = \frac{q_{exp} - q_{teórico}}{q_{teórico}} \times 100 \quad \text{Ec. 34}$$

**Tabla 13.** Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden aplicados en la adsorción de arsénico (V).

Pseudo primer orden						
Adsorbente	$q_{exp}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$q_{teórico}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	$R^2$	$\chi^2$	% Error
QUI	210,1 ± 1,24	40,22 ± 1,46	5,77	0,223	2258,67	422,45
CMQ	11,3 ± 0,96	5,77 ± 0,14	4,56	0,265	51,27	92,23
Fe-QUI	247,7 ± 0,11	47,85 ± 0,76	7,63	0,442	1998,72	417,70
Fe-CMQ	268,2 ± 0,18	29,99 ± 0,85	7,50	0,384	2709,91	780,50
Pseudo segundo orden						
Adsorbente	$q_{exp}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$q_{teórico}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	$R^2$	$\chi^2$	% Error
QUI	210,1 ± 1,24	215,30 ± 0,03	1,63	0,999	2,98	1,09
CMQ	11,3 ± 0,95	11,96 ± 0,01	5,77	0,991	1,85	6,11
Fe-QUI	247,7 ± 0,11	250,12 ± 0,04	2,64	1,000	3,54	1,75
Fe-CMQ	268,2 ± 0,18	266,46 ± 0,05	3,91	1,000	0,66	0,75

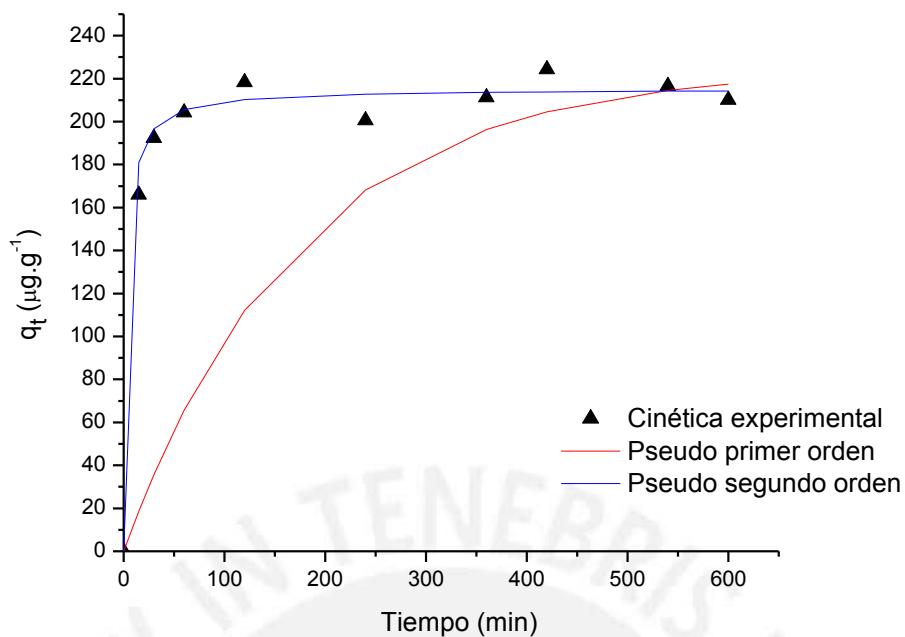


Para la adsorción del As (V), en la tabla 13 se observa que tanto para el QUI, CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ la correlación con el modelo de pseudo primer orden es deficiente pues se obtienen bajos coeficientes de correlación ( $R^2 \ll 1$ ), mayores % de error en comparación con las de pseudo segundo orden y valores de  $X^2$  demasiado grandes lo que indica que la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) obtenida experimentalmente y por el modelo difieren, como se pueden apreciar en las figuras 33-36.

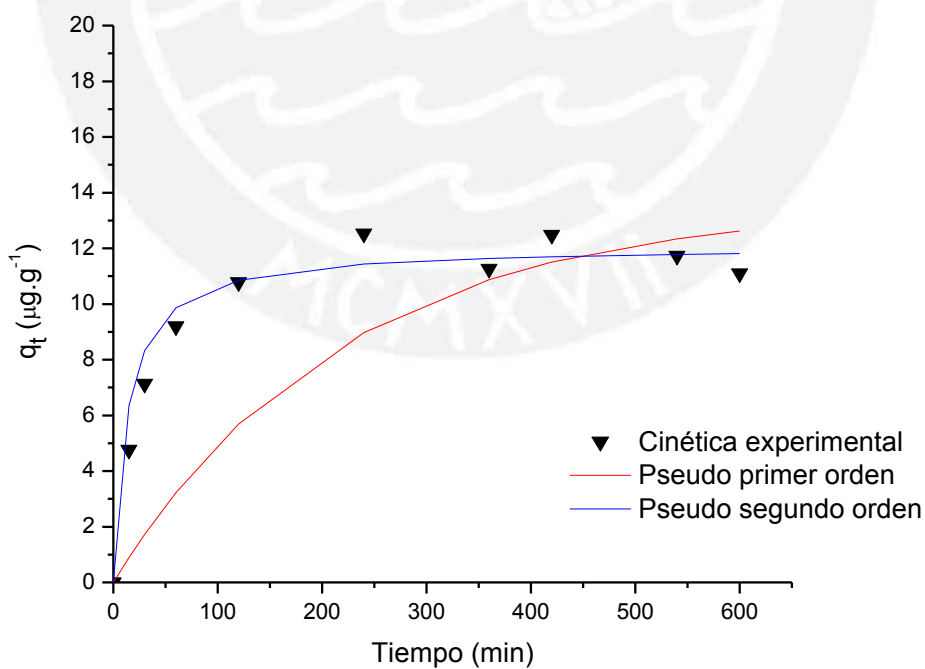
Por otro lado, con el modelo de pseudo segundo orden se obtuvo un mejor ajuste lineal con valores del coeficiente de correlación  $R^2$  cercanos a 1 para todos los adsorbentes y bajos valores de  $X^2$  ( $< 3,6$ ) y % de error ( $< 6,20$  %), lo que indica que el modelo permite predecir con buena exactitud los valores cinéticos experimentales de la adsorción del As (V) (Figuras 33-36). Así por ejemplo, se observa en la tabla 13 que el valor de la capacidad máxima de adsorción que el modelo predecía para el Fe-CMQ ( $266,46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) era muy cercano al encontrado experimentalmente  $268,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (0,65 %).

Analizando los valores de  $k_2$  (constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden) en el caso de las muestras QUI y Fe-QUI se obtuvieron valores menores con respecto a las muestras CMQ y Fe-CMQ, estos valores son afines a la velocidad de adsorción, lo que implica un proceso de adsorción relativamente lento (tiempos de equilibrio alcanzados son superiores a las 3 h) para las muestras QUI y Fe-QUI, en comparación con los adsorbentes CMQ y Fe-CMQ (tiempos de equilibrio aproximados a 2 h). Se observa también que la adsorción empleando el CMQ es más rápida comparada con los otros adsorbentes ( $k_2$  mayor), sin embargo, al poseer pocos sitios activos posiblemente estos se saturan rápidamente, provocando la baja capacidad de adsorción obtenida.

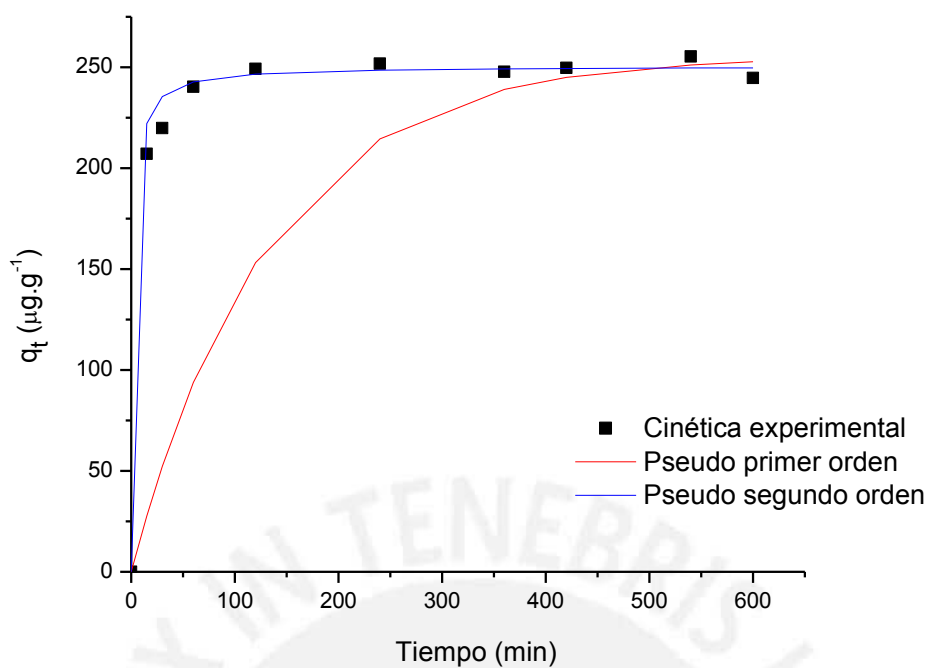
En el caso de la muestra Fe-CMQ, al poseer un  $k_2$  superior al de los adsorbentes QUI y Fe-QUI evidencia una fuerte interacción adsorbato-adsorbente, que a diferencia de su precursor CMQ, se obtuvo altas capacidades de adsorción por la posible existencia de muchos sitios activos debido a la incorporación de Fe en su estructura.



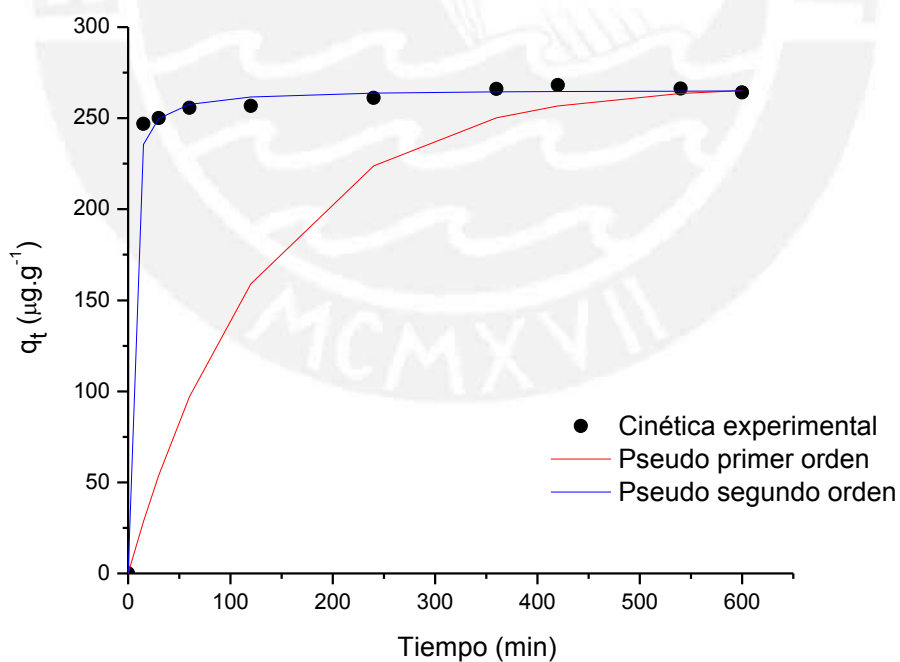
**Figura 33.** Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando como adsorbente QUI.



**Figura 34.** Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando como adsorbente CMQ.



**Figura 35.** Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando como adsorbente Fe-QUI.



**Figura 36.** Ajuste de la cinética de adsorción de As (V) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 4 utilizando como adsorbente Fe-CMQ.

En la tabla 14 se muestran los parámetros obtenidos del modelamiento cinético de la adsorción del As (III). Los resultados muestran bastante similitud en relación con los obtenidos para el As (V): se observa que los adsorbentes QUI, CMQ, y Fe-CMQ se ajustan mejor con el modelo de Pseudo segundo orden, con coeficientes de correlación cercanos a 1 y valores de  $X^2$  bajos ( $X^2_{QUI}=18,16$ ;  $X^2_{CMQ}=0,22$ ;  $X^2_{Fe-CMQ}=0,58$ ). En las figuras 37, 38 y 40 se muestran con mayor claridad la correlación de los datos experimentales con los modelos cinéticos, evidenciando un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden que el de primer orden. Con respecto a la muestra Fe-QUI, en la figura 39 no se evidencia claramente a cual modelo se ajusta mejor los datos experimentales, por otro lado evaluando los datos de la tabla 14, se observa que ambos modelos presentan valores de  $X^2$  bajos ( $X^2_{Fe-QUI}=8,28$  y  $11,24$  para pseudo primer y segundo orden, respectivamente), sin embargo, los valores de  $R^2$  y del % de error favorecen al modelo de pseudo segundo orden ( $R^2= 0,965$  y  $7,42$  %) respecto al de primer orden ( $R^2= 0,906$  y  $18,08$  %) por lo que se consideró que el Fe-QUI también se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden, al igual que los demás materiales. En este caso también se encontró con este modelo bajos valores en el % de error (menores al  $7,50$  %) en la determinación de la capacidad máxima de adsorción.

Así mismo, para las muestras QUI y Fe-QUI los valores de  $k_2$  en este caso fueron menores a los obtenidos para el As (V), lo que también implica un proceso de adsorción relativamente lento ( $> 4$  h para alcanzar el equilibrio), sucediendo lo contrario para las muestras CMQ y Fe-CMQ que muestran valores de  $k_2$  superiores lo que concuerda con que la condición de equilibrio se alcanzó después de aproximadamente 1 h de contacto, lo que es relativamente más rápido que en la adsorción del As (V).

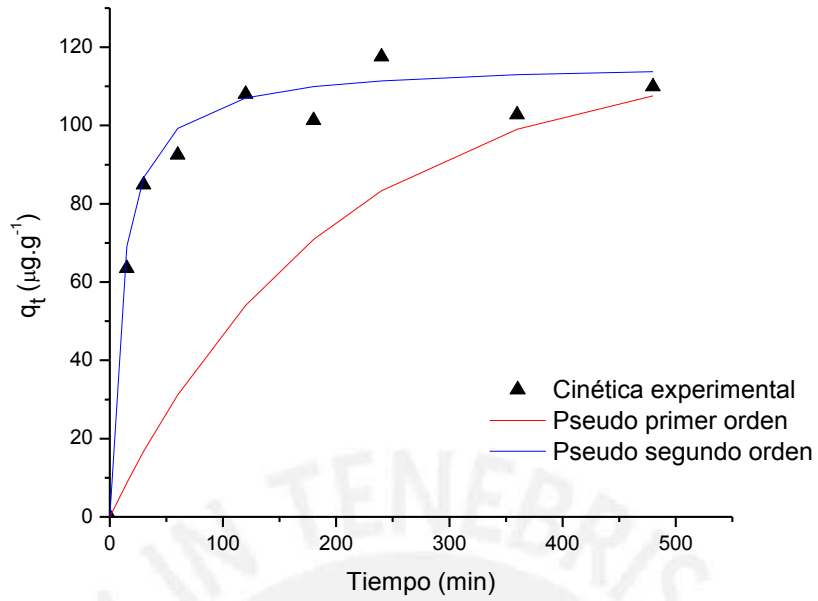
En general, todos los materiales tanto en la adsorción del As (III) como de As (V), se ajustan al modelo de pseudo segundo orden, lo que sugiere que la velocidad de adsorción de los adsorbatos depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción (quimisorción) en lugar de la concentración de la solución, lo que explica la diferencia de capacidad de adsorción alcanzada por cada material.

Tanto en la retención de los iones  $H_2AsO_4^-$  (arseniato) y  $H_2AsO_3^-$  (arsenito), el Fe-CMQ presentó mayor capacidad de adsorción frente a los demás materiales, lo que se puede atribuir a la incorporación del grupo carboxilo (-COOH) el que facilitó la complejación de iones Fe según lo descrito por Sikder et al. [30], logrando un mayor contenido de  $Fe^{3+}$  en su estructura (tabla 10) el que es responsable de la adsorción. La adsorción de los adsorbatos utilizando Fe-QUI y Fe-CMQ, se debería no solo a una interacción electrostática (intercambio iónico), sino también a una interacción ácido/base, donde el complejo de  $Fe^{3+}$  actuaría como un ácido de Lewis y los

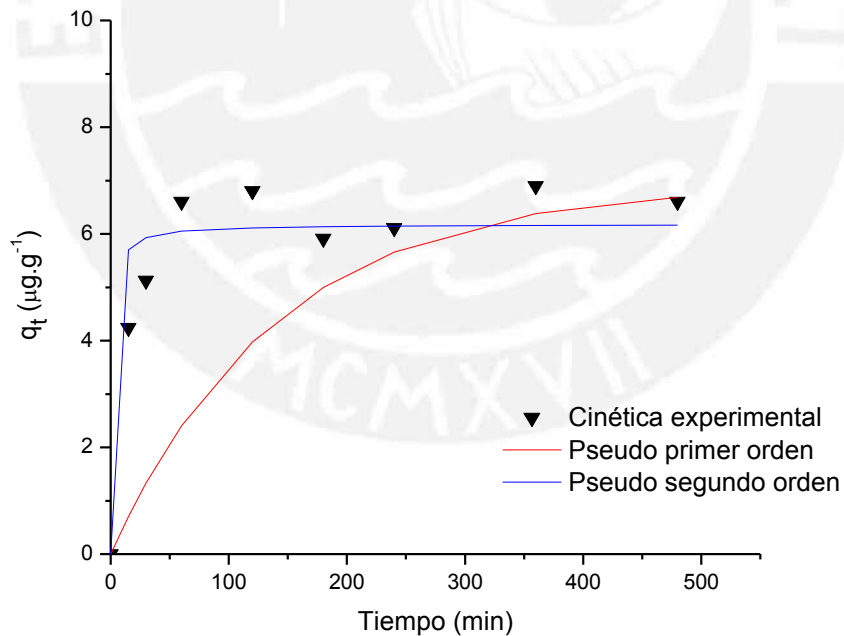
arsenitos y arseniatos (aniones) como base de Lewis debido a la presencia de átomos donadores de oxígeno [28]. Para el QUI y CMQ regiría solo el principio de interacción electrostática en la adsorción tanto del As (III) como de As (V). A continuación, se presenta el siguiente orden en los adsorbentes Fe-CMQ > Fe-QUI > QUI >> CMQ, en base a la mayor capacidad de adsorción obtenida tanto para As (III) y As (V).

**Tabla 14.** Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden aplicados en la adsorción de arsénico (III).

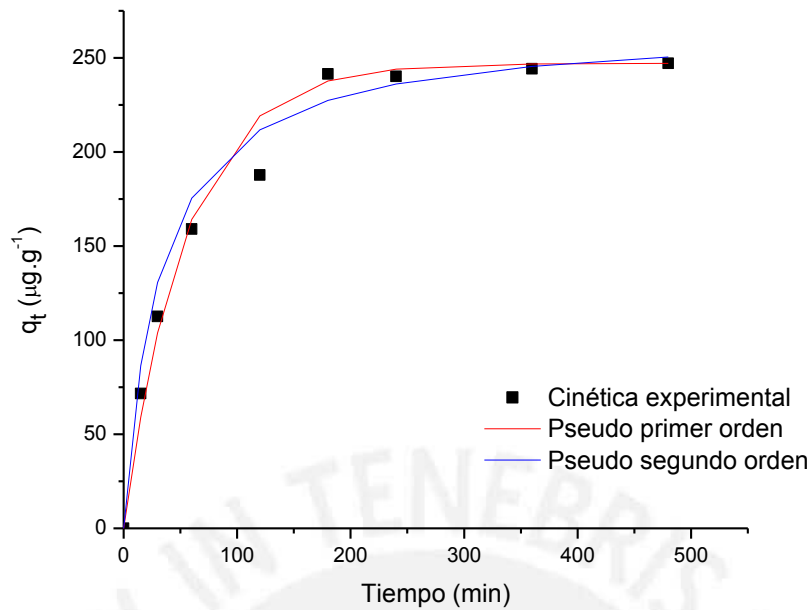
Pseudo primer orden						
Adsorbente	$q_{exp}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$q_{teórico}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	$R^2$	$\chi^2$	% Error
QUI	$108,1 \pm 0,87$	$26,13 \pm 0,26$	5,13	0,106	821,98	313,47
CMQ	$6,9 \pm 0,68$	$1,69 \pm 0,65$	7,13	0,384	38,24	308,30
Fe-QUI	$244,1 \pm 0,34$	$298,02 \pm 1,39$	18,19	0,906	8,28	18,08
Fe-CMQ	$259,8 \pm 0,24$	$29,17 \pm 0,83$	10,48	0,433	1650,11	790,69
Pseudo segundo orden						
Adsorbente	$q_{exp}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$q_{teórico}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	$R^2$	$\chi^2$	% Error
QUI	$108,1 \pm 0,87$	$103,08 \pm 1,47$	0,84	0,989	18,16	5,57
CMQ	$6,9 \pm 0,68$	$6,71 \pm 0,01$	9,39	0,994	0,22	0,78
Fe-QUI	$244,1 \pm 0,34$	$263,72 \pm 1,50$	1,26	0,965	11,24	7,42
Fe-CMQ	$259,8 \pm 0,24$	$257,59 \pm 0,10$	4,23	1,000	0,58	0,57



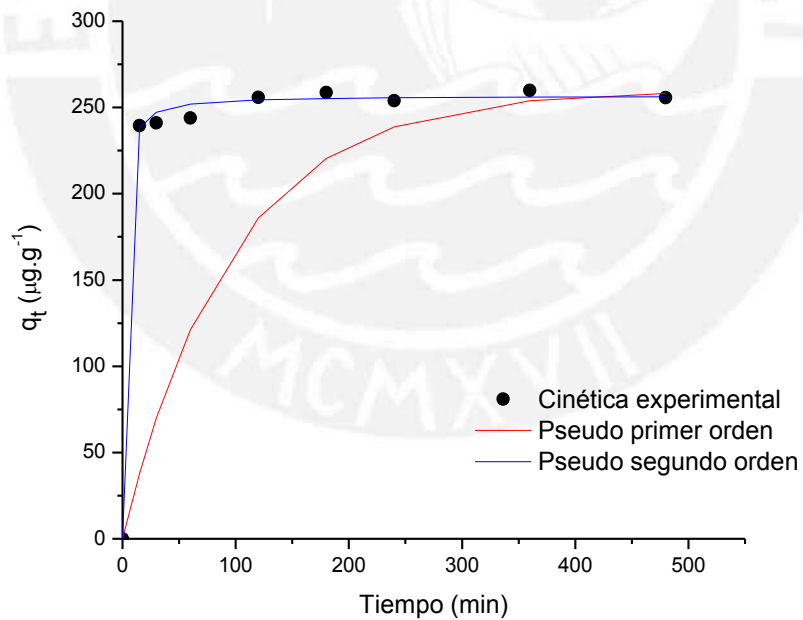
**Figura 37.** Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando como adsorbente QUI.



**Figura 38.** Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando como adsorbente CMQ.



**Figura 39.** Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando como adsorbente Fe-QUI.



**Figura 40.** Ajustes de la cinética de adsorción de As (III) con el modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, a pH 7 utilizando como adsorbente Fe-CMQ.

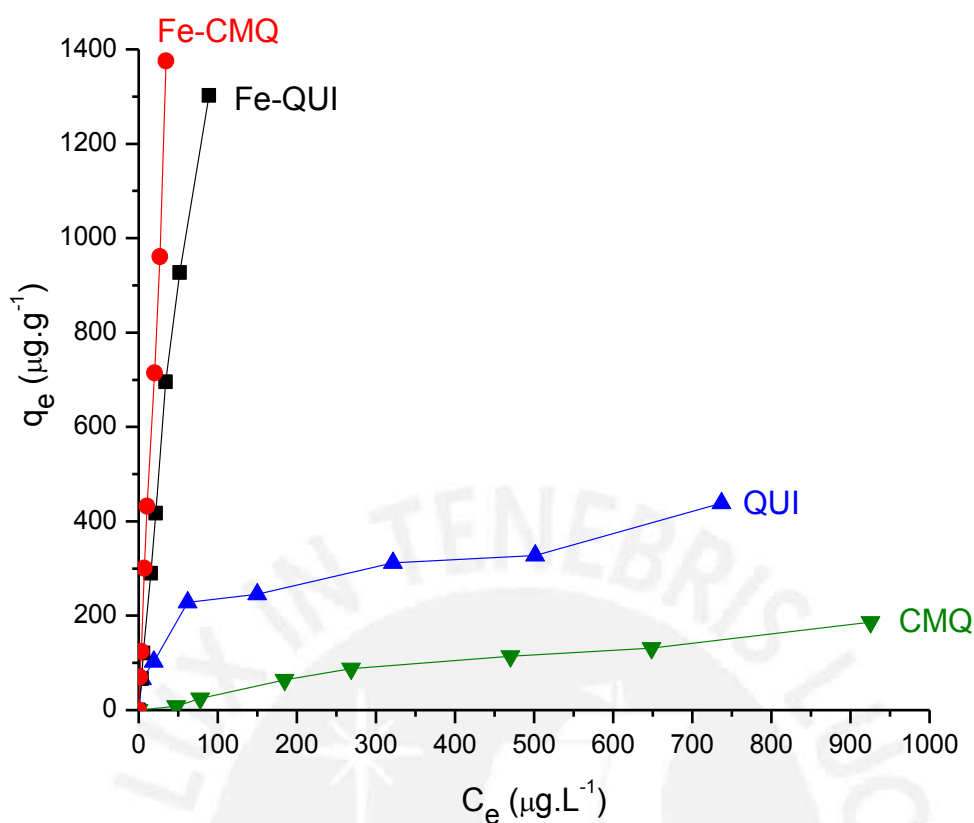
### 6.3.3. Isotermas de adsorción y modelamiento:

Para realizar este estudio también se utilizaron las condiciones más óptimas encontradas de pH y masa de adsorbente. Las isotermas de adsorción se obtuvieron graficando la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) versus la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $C_e$ ), a una temperatura constante (temperatura ambiente) y con un tiempo de equilibrio de 6 h determinado mediante los estudios cinéticos previos. Las isotermas de adsorción de As (V) y As (III) se muestran en las figuras 41 y 42, respectivamente. Posteriormente se correlacionaron los valores experimentales obtenidos de las isotermas con los modelos de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkim, Dubinin Radushkevich y Redlich-Peterson, para poder establecer como se llevó a cabo el proceso de adsorción. El análisis estadístico del modelamiento se realizó mediante los parámetros de cada modelo, el coeficiente de correlación, el valor de Chi-cuadrado ( $\chi^2$ ) y el % de error, resultados que se muestran en las tablas 15 y 16.

- **Isotermas de adsorción de As (V):**

En la figura 41 se muestra las isotermas de adsorción experimentales del As (V) para todos los adsorbentes. Las isotermas de las muestras QUI y CMQ presentan una forma ligeramente cóncava ascendente sin alcanzar una estabilidad y la forma se asemeja a una curva tipo L según la clasificación de Giles et al. [38]; este comportamiento indicaría una saturación progresiva en los sitios activos del material sin presentar claramente un límite en la capacidad de adsorción a concentraciones altas. Con respecto a los materiales Fe-QUI y Fe-CMQ, por la tendencia lineal de las curvas, éstas se asemejan a las isotermas del tipo C, lo que parece indicar que la adsorción del As (V) en la superficie de estos materiales se facilita por no haber un efecto competitivo con el solvente.





**Figura 41.** Isothermas de adsorción experimentales de arsénico (V). Condiciones de ensayo:  $m = 20$  mg,  $V = 20$  mL, concentración inicial entre  $50$ - $1000$   $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ .

En la tabla 15 se muestran los parámetros de correlación obtenidos con los diferentes modelos de isothermas, de donde se observa que para el material QUI el modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales es el de Freundlich, debido a que posee un alto valor de  $R^2=0,96$ , un menor valor de Chi cuadrado ( $X^2=22,80$ ) y el error fue  $8,80$  % más bajo que el de Temkin ( $R^2=0,93$ ;  $X^2=49,24$  y  $21,90$  % error), lo que define un mejor ajuste entre estos dos modelos. De acuerdo con el modelo de Freundlich se asume que la fuerza de unión entre adsorbato-adsorbente disminuye conforme se van ocupando los sitios activos, lo que define muy bien el comportamiento de este material y la interacción adsorbato-adsorbente analizado anteriormente.

En relación con la muestra CMQ tanto el modelo de Freundlich, Temkin o Dubinin-Radushkevich, se ajustan bastante bien con los resultados experimentales ya que sus valores de correlación fueron los más altos ( $R^2=0,94$ ;  $R^2=0,95$  y  $R^2=0,90$ ; respectivamente), sin embargo evaluando los otros parámetros se encuentra que el modelo de Temkin posee un bajo valor de  $X^2$  ( $X^2=7,10$ ) y un error= $10,36$  % lo que indica una buena aproximación de los resultados experimentales con

este modelo, en el cual se asume la existencia de una superficie heterogénea en el adsorbente y que la interacción entre el adsorbato y adsorbente se caracteriza por una distribución uniforme de energía en la superficie del adsorbente.

Para el caso de la muestra Fe-QUI, se obtuvo una mejor correlación con el modelo de Freundlich con un coeficiente de correlación  $R^2=0,99$ , un valor de  $\chi^2=44,47$  más bajo que la de Temkin ( $R^2=0,91$ ;  $\chi^2=152,41$ ) y un bajo error relativo promedio entre los datos experimentales y modelados (error= 7,23 %). Se esperaba el ajuste de los resultados experimentales con este modelo por tratarse de un modificado directo del QUI, cuyos resultados también se ajustan mejor a este modelo.

Por último, para el caso de Fe-CMQ también se encontró un mejor ajuste con el modelo de Freundlich con valores de  $R^2=1$ ;  $\chi^2=17,54$  y un error de 6,20 %; sin embargo, para este caso a pesar que el Fe-CMQ es un material modificado del CMQ, al parecer no presenta las mismas características de su precursor.

En general, Freundlich ofrece un mejor ajuste en el modelamiento de la adsorción de As (V) empleando QUI, Fe-QUI y Fe-CMQ, con una buena aproximación entre el modelo y los resultados experimentales, estos resultados coinciden con que estos tres materiales son los que mejores capacidades de adsorción alcanzaron.

**Tabla 15.** Parámetros y coeficientes de correlación de las isotermas de la adsorción de arsénico (V) para los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson.

ISOTERMA DE FREUNDLICH							
Material	$R^2$	$\chi^2$	% Error	$1/n_F$	log $K_F$	$n_F$	$K_F \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} (\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})^{1/n}$
QUI	0,96	22,80	8,80	0,36	1,60	2,79	40,18
CMQ	0,94	25,19	22,48	0,97	-0,52	1,03	0,30
Fe-QUI	0,99	44,47	7,23	0,95	1,33	1,05	21,20
Fe-CMQ	1,00	17,54	6,20	0,94	1,66	1,07	45,87
ISOTERMA DE LANGMUIR							
Material	$R^2$	$\chi^2$	% Error	$1/q_m\cdot K_L$	$1/q_m$	$q_m (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$
QUI	0,96	89090,56	4237,62	2,31E-03	1,76E-01	6	7,65E+01
CMQ	0,12	284108,21	32288,38	1,22E-03	3,67E+00	0	3,02E+03
Fe-QUI	0,63	156605,69	2600,53	1,72E-04	4,95E-02	20	2,88E+02
Fe-CMQ	0,27	78104,84	1245,62	1,07E-04	2,37E-02	42	2,22E+02

ISOTERMA DE ELOVICH							
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	- 1/q <sub>m</sub>	ln(K <sub>E</sub> q <sub>m</sub> )	q <sub>m</sub> (μg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>E</sub> (L.μg <sup>-1</sup> )
QUI	0,89	234,80	36,66	-8,78E-03	2,90	114	1,60E-01
CMQ	0,05	20,56	20,90	-1,04E-03	-1,29	964	2,84E-04
Fe-QUI	0,46	26,65	6,47	-1,69E-04	3,00	5934	3,38E-03
Fe-CMQ	0,22	24,03	7,65	-1,04E-04	3,74	9581	4,40E-03

ISOTERMA DE TEMKIN							
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	RT/b <sub>T</sub>	(RT/b <sub>T</sub> )lnK <sub>T</sub>	b <sub>T</sub>	K <sub>T</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
QUI	0,93	49,24	21,90	67	-62	36,37	3,96E-01
CMQ	0,95	7,10	10,36	55	-217	43,98	2,01E-02
Fe-QUI	0,91	152,41	20,38	379	-584	6,44	2,14E-01
Fe-CMQ	0,83	253,54	23,18	374	-273	6,51	4,82E-01

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	-B <sub>DR</sub>	ln q <sub>s</sub>	B <sub>DR</sub>	q <sub>s</sub> (μg.g <sup>-1</sup> )	E(J.mol <sup>-1</sup> )
QUI	0,61	236,16	27,87	-5,43E-06	5,55	5,43E-06	258,26	303,58
CMQ	0,90	74,04	28,37	-1,08E-03	4,71	1,08E-03	110,96	21,47
Fe-QUI	0,77	1070,99	45,77	-7,57E-06	6,46	7,57E-06	636,28	257,03
Fe-CMQ	0,67	1520,48	53,17	-1,45E-06	6,40	1,45E-06	601,37	586,29

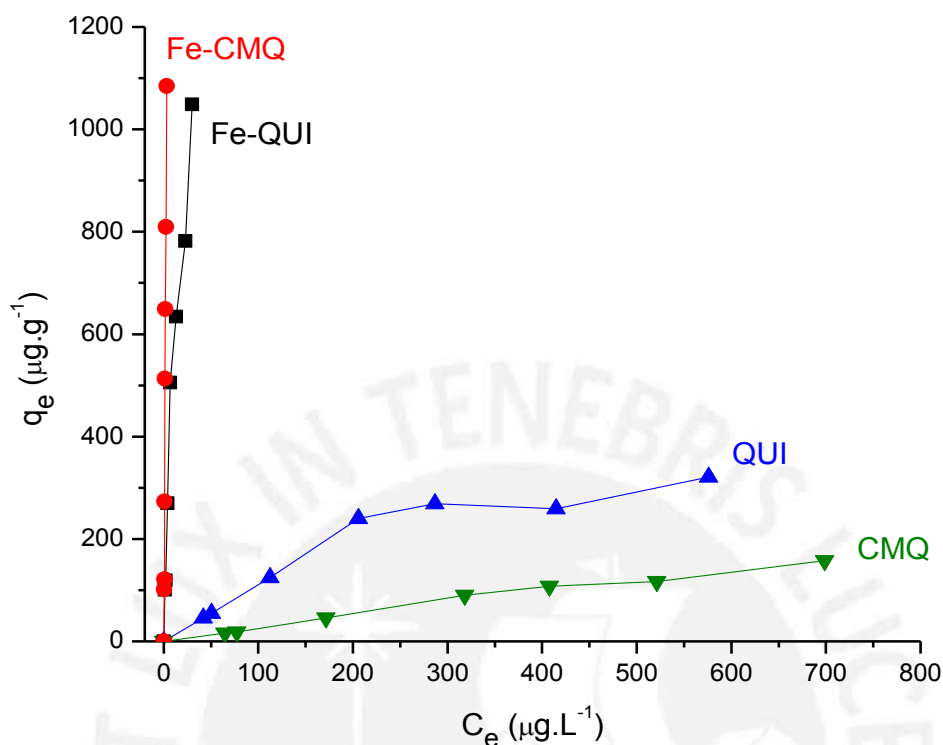
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	α <sup>β</sup> /K <sub>RP</sub>	β	α (L.μg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	K <sub>RP</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	1/K <sub>RP</sub>
QUI	0,96	109,42	38,57	0,0023	1,000	1,31E-02	5,67	1,76E-01
CMQ	0,12	16,21	19,48	0,0012	1,000	3,31E-04	0,27	3,67E+00
Fe-QUI	0,63	16,22	5,69	0,0002	1,000	3,48E-03	20,20	4,95E-02
Fe-CMQ	0,27	21,11	7,27	0,0001	1,000	4,51E-03	42,22	2,37E-02

- **Isoterma de adsorción de As (III):**

Las isotermas de adsorción del As (III) se muestran en la figura 42. Las isotermas de los materiales QUI y CMQ poseen una forma ligeramente cóncava, lo que sugiere que el comportamiento sea del tipo L ascendente sin lograr una estabilización, esto significa que estos materiales no presentan una capacidad límite de adsorción.

Para los materiales Fe-QUI y Fe-CMQ, la isoterma de adsorción del As (III) presenta una tendencia lineal por lo que pueden clasificarse como isotermas tipo C. Al igual que para la adsorción del As (V), estas isotermas están muy próximas al eje de las ordenadas lo que

indicarían una fuerte interacción adsorbato-adsorbente con poca influencia del solvente (adsorción no competitiva).



**Figura 42.** Isotermas de adsorciones experimentales de arsénico (III). Condiciones de ensayo:  $m = 30 \text{ mg}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ , concentración inicial entre  $50\text{-}1000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

En la tabla 16 se presentan los parámetros de correlación de las isotermas del As (III) para todos los materiales. Se observa que para el material QUI el modelo que mejor se ajusta fue Temkin debido su alto valor de  $R^2=0,99$ , bajos valores de Chi cuadrado ( $X^2=5,67$ ) y del error (7,63 %). De acuerdo a este modelo el adsorbente presenta heterogeneidades superficiales con una distribución de energía homogénea en la superficie. Para el material CMQ, los resultados se asemejan a la isoterma del modelo de Freundlich con un  $R^2=0,95$ ,  $X^2=74,04$  y error=28,37 %.

Para el Fe-QUI se obtiene una buena correlación tanto con el modelo de Temkin, con un coeficiente de correlación  $R^2=0,95$ , un valor de  $X^2=50,18$  y un error=12,65 %, lo cual hace indicar que la adsorción se realizó sobre una superficie energéticamente homogénea.

Para el caso de Fe-CMQ el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Temkin con un  $R^2=0,98$ ,  $X^2=29,73$  y un error de 8,46 %.

En resumen, las muestras QUI, Fe-QUI y Fe-CMQ presentan un mejor ajuste con el modelo de Temkin y el CMQ se correlaciona mejor con el modelo de Freundlich para la adsorción del As (III).

**Tabla 16.** Parámetros y coeficientes de correlación de las isotermas de la adsorción de arsénico (III) para los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson.

ISOTERMA DE FREUNDLICH								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	1/n <sub>F</sub>	log K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> μg·g <sup>-1</sup> (L·μg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	
QUI	0,97	25,41	12,82	0,76	0,48	1,32	3,02	
CMQ	0,97	5,10	11,57	0,91	-0,38	1,10	0,42	
Fe-QUI	0,96	90,81	14,39	0,76	1,92	1,31	84,11	
Fe-CMQ	0,94	183,75	19,63	1,48	2,40	0,67	251,07	
ISOTERMA DE LANGMUIR								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	1/q <sub>m</sub> ·K <sub>L</sub>	1/q <sub>m</sub>	q <sub>m</sub> (μg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	
QUI	0,93	225714,38	13683,06	1,77E-03	7,56E-01	1	4,27E+02	
CMQ	0,20	213780,94	27874,89	1,25E-03	3,52E+00	0	2,82E+03	
Fe-QUI	0,86	26207,86	554,78	5,72E-04	1,32E-02	76	2,30E+01	
Fe-CMQ	0,43	9329,33	216,40	1,06E-03	5,35E-03	187	5,04E+00	
ISOTERMA DE ELOVICH								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	- 1/q <sub>m</sub>	ln(K <sub>E</sub> q <sub>m</sub> )	q <sub>m</sub> (μg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>E</sub> (L·μg <sup>-1</sup> )	
QUI	0,74	28,26	12,88	-2,29E-03	0,28	436	3,04E-03	
CMQ	0,15	5,27	11,88	-1,32E-03	-1,25	756	3,80E-04	
Fe-QUI	0,66	104,27	13,89	-7,77E-04	4,36	1287	6,06E-02	
Fe-CMQ	0,60	189,96	20,54	-7,85E-04	5,26	1274	1,50E-01	
ISOTERMA DE TEMKIN								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	RT/b <sub>T</sub>	(RT/b <sub>T</sub> )lnK <sub>T</sub>	b <sub>T</sub>	K <sub>T</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	
QUI	0,99	5,67	7,63	104	-352	23,35	3,41E-02	
CMQ	0,94	51,58	49,15	54	-217	44,80	1,84E-02	
Fe-QUI	0,95	50,18	12,65	292	-67	8,36	7,95E-01	
Fe-CMQ	0,98	29,73	8,46	599	349	4,07	1,79E+00	
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	-B <sub>DR</sub>	ln q <sub>s</sub>	B <sub>DR</sub>	q <sub>s</sub> (μg·g <sup>-1</sup> )	E(J·mol <sup>-1</sup> )
QUI	0,91	53,95	17,60	-0,001	5,49	0,001	243,14	29,74
CMQ	0,75	65,03	33,97	-0,001	4,61	0,001	100,13	20,21
Fe-QUI	0,95	68,60	35,51	0,000	6,42	0,000	613,19	667,18
Fe-CMQ	0,97	39,69	12,69	0,000	7,07	0,000	1181,15	1049,44

ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON								
Material	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	% Error	α <sup>β</sup> /K <sub>RP</sub>	β	α (L·μg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	K <sub>RP</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	1/K <sub>RP</sub>
QUI	0,93	7,97	7,58	0,0018	1,00	2,34E-03	1,32	7,56E-01
CMQ	0,20	4,53	11,08	0,0012	1,00	3,55E-04	0,28	3,52E+00
Fe-QUI	0,86	49,32	10,06	0,0006	0,97	4,45E-02	76,72	1,30E-02
Fe-CMQ	0,43	398,73	28,33	-0,0011	1,00	1,70E-01	186,82	5,35E-03

De los resultados del modelamiento de las isotermas de adsorción se observó que el ajuste con los modelos varía. En la adsorción del As (III) para las muestras QUI, Fe-QUI y Fe-CMQ el mejor ajuste se logra con el modelo de Temkin y para CMQ se logra con el modelo de Freundlich, mientras que en la adsorción del As (V) el ajuste se invierte, para las muestras QUI, Fe-QUI y Fe-CMQ el modelo de Freundlich se ajusta mejor y para CMQ se logra un mejor ajuste con el modelo de Temkin. Este comportamiento es razonable pues ambos modelos contemplan una heterogeneidad superficial, y también ambas toman en cuenta estrictamente las interacciones adsorbente-adsorbato, por lo que, el ajuste con ambos modelos puede ser posible ya que dependería de la naturaleza de los adsorbatos.

Adicionalmente, evaluando estrictamente los parámetros del modelamiento tanto en la adsorción del As (III) como del As (V) empleando todos los materiales, ambos modelos (Freundlich y Temkin) tuvieron similares aproximaciones en el ajuste, la determinación final dependió solo de un parámetro el que diferían mínimamente uno del otro. Por lo que, se puede afirmar que la interacción adsorbente-adsorbato de acuerdo al modelamiento se puede ajustar tanto al modelo de Freundlich como al de Temkin. En general, la adsorción se produce en centros activos con una superficie heterogénea y con una distribución homogénea de energía.

## VII. CONCLUSIONES:

- Los análisis por  $^1\text{H-RMN}$  y titulación potenciométrica permitieron corroborar que mediante la carboximetilación del material precursor quitosano (QUI) se obtuvo el N, O-Carboximetilquitosano (CMQ) debido a la incorporación del grupo carboxilo tanto en los grupos hidroxilo (primarios y secundarios) y amino de la estructura del quitosano, alcanzando un grado de sustitución entre los valores 0,34 y 0,41.
- El análisis FTIR demostró la presencia de la banda asignada al grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) corroborando la obtención del CMQ, además por la reducción de las señales  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{N}$ , se presumió que el grupo carboxilo y el grupo amino participan en la coordinación del Fe.
- La metodología seguida para la obtención de las muestras Fe-CMQ y Fe-QUI, mediante impregnación con sales ferrosas seguido de una oxidación in situ, permitió incrementar el contenido de Fe impregnado en las muestras, siendo mayor en la muestra Fe-CMQ, así también mediante el post tratamiento realizado se logró una alta estabilidad de los adsorbentes alcanzando mínimas cantidades de desorción de Fe ( $< 0,008 \text{ mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- El análisis por DRX mostró que la estructura cristalina del  $\beta$ - quitosano se modifica cuando se carboxila (CMQ) y pierde la cristalinidad cuando se adiciona Fe (Fe-QUI y Fe-CMQ).
- Las micrografías SEM demostraron que la superficie rugosa del QUI se modificó a una más compacta y heterogénea en sus modificados CMQ, Fe-QUI y Fe-CMQ.
- La titulación Boehm permitió determinar la acidez y basicidad total en la superficie de los adsorbentes. El CMQ con respecto al QUI incrementó su acidez total abruptamente, debido a la incorporación del grupo carboxilo. Tanto el modificado Fe-QUI como el Fe-CMQ incrementaron sus basicidades con respecto a sus precursores QUI y CMQ, lo que hace suponer la formación de hidróxidos ( $\text{FeOOH}$ ), por la hidrolización del  $\text{Fe}^{2+}$  después de la formación del complejo y su posterior oxidación in situ, resultados que son corroborados por el punto de carga cero.
- La evaluación del pH y masa del adsorbente en el estudio de adsorción, demostró que en general la adsorción de As (III) se favorece a pH 7 y con 30 mg de adsorbente y de As (V) a pH 4 y 20 mg. El efecto del pH se pudo explicar por la especiación que sufren los adsorbatos y las modificaciones que este factor causa en la carga superficial de los adsorbentes, siendo la especiación el efecto determinante.
- Los tiempos de equilibrio para las muestras QUI y Fe-QUI son siempre mayores que los de las muestras CMQ y Fe-CMQ, tanto para As (III) como para As (V).
- En general, el mejor ajuste de los resultados cinéticos de la adsorción tanto del As (III) como del As (V), se ajustan al modelo de pseudo segundo orden, en todos los casos, lo que

implicaría que la velocidad de adsorción de los adsorbatos depende de la disponibilidad de los sitios activos de adsorción (interacción ácido/base y electrostática) en lugar de la concentración de la solución, lo que explica la diferencia en la capacidad de adsorción alcanzada por cada material.

- Los resultados en base a la mayor capacidad de adsorción obtenida para As (III) y As (V), respectivamente, logradas a una concentración inicial de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada adsorbato, indicaron el siguiente orden en los adsorbentes: Fe-CMQ ( $259,8$  y  $268,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > Fe-QUI ( $244,1$  y  $247,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > QUI ( $108,1$  y  $210,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) >> CMQ ( $6,9$  y  $11,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Este orden estaría directamente relacionado con la especiación de los adsorbatos y a las posibles interacciones entre el adsorbato-adsorbente (Fe-QUI y Fe-CMQ, interacción ácido/base y electrostática; QUI y CMQ regiría solo el principio de interacción electrostática).
- Las isotermas experimentales de la adsorción de As (V) empleando QUI, Fe-QUI y Fe-CMQ ofrecieron un mejor ajuste con el modelo de Freundlich, por lo que se asume que la fuerza de unión entre adsorbato-adsorbente disminuye conforme se van ocupando los sitios activos, lo que define muy bien el comportamiento de estos materiales. Para el CMQ se encontró un mejor ajuste con el modelo de Temkin, en el cual se asume la existencia de una superficie heterogénea con una distribución uniforme de energía en la superficie del adsorbente. En la adsorción de As (III), esto se invierte por lo que se puede afirmar que la interacción adsorbente-adsorbato se puede ajustar tanto al modelo de Freundlich como al de Temkin en conjunto.
- En general, las isotermas demostraron que la adsorción tanto del As (III) como del As (V) se producen en centros activos con una superficie heterogénea y con una distribución homogénea de energía.



## VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Johnson, D.; Hallberg, K. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, **2005**, 338, 3-14.
- [2] Academia Nacional de Ciencias. Aguas y arsénico Natural en Perú. Sociedad Geográfica de Lima. Lima-Perú, 2015.
- [3] ATSDR: Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades. Fecha de consulta: 25/09/16. (<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/indexAZ.asp#F> ).
- [4] EPA, United States Environmental Protection Agency, Toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act (CWA). Fecha de consulta: 09/10/16. (<http://www2.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>).
- [5] Ministerio del Ambiente (MINAM), Perú, 2015. Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM. Fecha de consulta: 09/10/16. (<http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2015/12/Decreto-Supremo-N%C2%B0-015-2015-MINAM.pdf>).
- [6] Ministerio del Ambiente (MINAM), Perú, 2008. Decreto Supremo N° 037-2008-PCM. Fecha de consulta: 12/10/16. (<http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wpcontent/uploads/sites/22/2015/01/DS-N%C2%B0-037-2008-LMP-Efluente-para-Subsector-Hidrocarburos.pdf>).
- [7] Ministerio del Ambiente (MINAM), Perú, 2010. Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM. Fecha de consulta: 12/10/16. ([http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/09/ds\\_010-2010-minam.pdf](http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/09/ds_010-2010-minam.pdf))
- [8] Mondal, P.; Bhowmick, S.; Chatterjee, D.; Figoli, A.; Van der Bruggen, B. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, **2013**, 92, 157–170.
- [9] Banerjia, T.; Chaudhari, S. Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes an understanding of the process parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, 4, 3990–4000.
- [10] Bora, A.; Gogoi, S.; Baruah, G.; Dutta, R. Utilization of co-existing iron in arsenic removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, 4, 2683–2691.
- [11] Schmidta, S.; Gukelbergera, E.; Hermanna, M.; Fiedlera, F.; Grobmann, B.; Hoinkisa, J.; Ghoshb, A.; Chatterjeec, D.; Bundschuh, J. Pilot study on arsenic removal from groundwater

using a small-scale reverse osmosis system—Towards sustainable drinking water production. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 318, 671–678.

[12] Ahorantaa, S.; Kokkoa, M.; Papirioa, S.; Özkayaa, B.; Puhakka, J. Arsenic removal from acidic solutions with biogenic ferric precipitates. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 306, 124–132.

[13] Salazar, H.; Nunes-Pereira, J.; Correia, D.; Cardoso, V.; Gonçalves, R.; Martins, P.; Ferdov, S.; Martins, M.; Botelho, G.; Lanceros-Mendez, S. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/bayerite composite membranes for efficient arsenic removal from water. *Materials Chemistry and Physics*, **2016**, 183, 430-438.

[14] Podder, M.; Majumder, C. Study of the kinetics of arsenic removal from wastewater using *Bacillus arsenicus* biofilms supported on a Neem leaves/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  composite. *Ecological Engineering*, **2016**, 88, 195–216.

[15] Mangwandia, C.; Suhaimia, S.; Liua, J.; Dhengeb, R.; Albadarin, A. Design, production and characterisation of granular adsorbent material for arsenic removal from contaminated wastewater. *Chemical engineering research and design*, **2016**, 110, 70–81.

[16] Mohana, D.; Pittman, C. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 142, 1–53.

[17] Mondal, P.; Balomajumder, C.; Mohanty, B. A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using  $\text{Fe}^{3+}$  impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperatura. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 144, 420-426.

[18] Mishra, T.; Mahato, D. A comparative study on enhanced arsenic(V) and arsenic(III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, 4, 1224–1230.

[19] Alomara, M.; Alsaadib, M.; Hayyana, M.; Akibd, S.; Hashim, M. Functionalization of CNTs surface with phosphonum based deep eutectic solvents for arsenic removal from water. *Applied Surface Science*, **2016**, 389, 216–226.

[20] Parsons, J.; Lopez, M.; Peralta, J.; Gardea, J. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoadsorbents. *Microchemical Journal*, **2009**, 91(1), 100–106.

[21] Qi, J.; Zhang, G.; Li, H. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary impregnated chitosan bead. *Bioresource Technology*, **2015**, 193, 243-249.

- [22] Hassan, R.; Latif1, N.; Montasser, M.; Abdel-Kader A. Adsorption of Ni(II) and Fe(II) Ions Using Cross- Linked Modified Chitosan- Khellinone Schiff's Base for Waste Water Treatment. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **2015**, 4(6), 4910-4916.
- [23] Montero, J.; Paredes, M.; Rivera, M. Utilización de quitosano para la remoción de arsénico (As) del agua. *Superficies y Materiales*, **2010**, 23(S), 136-139.
- [24] Elwakeel, KZ.; Guibal, E. Arsenic (V) sorption using chitosan/Cu(OH)<sub>2</sub> and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydrate Polymers.*, **2015**, 134, 190-204.
- [25] Ko, M.; Kim, Y.; Park, H.; Kim, K. Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge. *Journal of Cleaner Production*, **2015**, 108, 1073-1080.
- [26] Gupta, A.; Singh, V.; Sankararamakrishnan, N. Preparation and evaluation of iron–chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research*, **2009**, 43, 3862–3870.
- [27] Pontoni, L.; Fabbicino, M. Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions—a mini review. *Carbohydrate Research*, **2012**, 356, 86–92.
- [28] Shinde, R.; Pandey, A.; Acharya, R.; Guin, R.; Das, S.; Rajurkar, N.; Pujari, P. Chitosan-transition metal ions complexes for selective arsenic(V) preconcentration. *Water research*, **2013**, 47, 3497-3506.
- [29] Gang, D.; Deng, B.; Lin, L. As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 182, 156–161.
- [30] Sikder, M.; Tanaka, S.; Saito, T.; Kurasaki, M. Application of zerovalent iron impregnated chitosan-caboxymethyl-bcyclodextrin composite beads as arsenic sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2, 370-376.
- [31] Zhimang, G.; Fang, J.; Deng, B. Preparation and Evaluation of GAC-Based Iron-Containing Adsorbents for Arsenic Removal. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39, 3833-3843.
- [32] Chang, Q.; Lina W.; Ying, W. Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 184, 515–522.
- [33] Jauregui, J. Adsorción y desorción de iones plata sobre quitina y quitosano de *Litopenaeus Vannamei*. Tesis de Maestría en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería, 2015.
- [34] Reyes, E.; Cerino, F.; Suárez, M. Remoción de metales pesados con carbón activado. *Ingenierías*, **2006**, 9 (31), 59-64.

- [35] Lagergren, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**, 24, 1-39.
- [36] Ho, Y.; Mackay, G. Adsorption characteristics of zinc-cyanide complexes by waste brewery biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2005**, 11, 478-479.
- [37] Gimbert, F.; Morin-Crini, N.; Renault, F.; Badot, P.; Crini, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 157, 34-46.
- [38] Giles, H.; D'Silva, A.; Easton, I. A general treatment classification of solute adsorption isotherm, part II, Experimental Interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1974**, 47, 3-11.
- [39] Limousin, G.; Gaudet, J.; Charlet, J.; Sznknect, S.; Barthés, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **2007**, 22, 249-275.
- [40] Foo, K.; Hameed, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156, 2-10.
- [41] Ng, J.; Cheung, W.; McKay, G. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, **2003**, 52, 1021-1030.
- [42] Gunay, A.; Arslankaya, E.; Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 146, 362-371.
- [43] Balanta, D.; Grande, C.; Zuluaga, F. Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, **2010**, 11(5), 297-316.
- [44] Mouryaa, V.; Inamdara, N.; Ashutosh Tiwari, A. Carboxymethyl chitosan and its applications. *Advanced Materials Letters*, **2010**, 1(1), 11-33.
- [45] Zegarra, C. Síntesis y caracterización de nanopartículas de quitosano-poliácido aspártico conteniendo isoniazida para el tratamiento de tuberculosis. Tesis de licenciatura en Química. Lima: Universidad Nacional de Mayor de San Marcos, 2015.
- [46] Pastor, A. Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones. Fondo editorial PUCP. Lima-Perú, 2004.

- [47] Maza, M. Estudio de la caracterización de quitosano y su aplicación como biosorbente de cadmio en aguas. Tesis de licenciatura en Química. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, 2007.
- [48] Riva, R., Ragelle, H., Rieux, A., Duhem, N., Jérôme, C., Préat, V. Chitosan and Chitosan Derivatives in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Advanced Polymers Science*, **2011**, 244, 19-44.
- [49] Fernandez, E.; Novoa, R.; Quiñoa, E.; Riguera, R. Optimal routine conditions for the determination of the degree of acetylation of chitosan by <sup>1</sup>HNMR. *Carbohydrate polymers*, **2005**, 61, 155-161.
- [50] Escobar, D.; Ossa, C.; Quintana, M.; Ospina, W. Optimization protocol for chitin and chitosan extraction from crustacean shells. *Scientia et Technica*, **2013**, 18, 260-266.
- [51] Li, X.; Xia, W. Effects of concentration, degree of deacetylation and molecular weight on emulsifying properties of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2011**, 48, 768-772.
- [52] Kasai, M. Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydrate Polymers*, **2007**, 68, 477-488.
- [53] Sikder, M.; Tanaka, S.; Saito, T.; Kurasaki, M. Application of zerovalent iron impregnated chitosan-carboxymethyl-bcyclodextrin composite beads as arsenic sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2, 370-376.
- [54] Adra, A.; Morin, G.; Ona-Nguema, G.; Brest, J. Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, **2016**, 64, 2-9.
- [55] Boddu, V.; Abburi, K.; Talbott, J.; Smith, E.; Haasch, R. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water research*, **2008**, 42, 633 – 642.
- [56] Swarna, A. Removal of Arsenic Using Iron Coated Limestone. Tesis de Maestría con Mención en Química. Western Kentucky University, Bowling Green, Kentucky, 2014.
- [57] Mayorga, P. Arsénico en aguas subterráneas, su transferencia al suelo y a la planta. Tesis doctoral con Mención en Ingeniería Agraria. Universidad de Valladolid, España, 2013.

- [58] Litter, M.; Armienta, M.; Farías, S. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Iberoarsen, Argentina, 2009.
- [59] Hidayah, N.; Abdullah, P.; Othman, M. Carboxymethyl chitosan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **2010**, 14, 63-68.
- [60] Medeiros, F.; Mansur, A.; Chagas P.; Oliveira, L.; Mansur, H. O-carboxymethyl functionalization of chitosan: Complexation and adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as heavy metal pollutant ions. *Reactive and Functional Polymers*, **2015**, 97, 37-47.
- [61] American Society for Testing and Materials. Standard guide for characterization and testing of chitosan salts as starting materials intended for use in biomedical and tissue-engineered medical product applications. ASTM F2103-01, 2003, 1-8.
- [62] Lavertu, M., Xia, Z., Serreqi, M. Berrada, A., Rodrigues, A., Wang, D., Buschmann, M., Gupta, A. A validated <sup>1</sup>H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2003**, 32, 1149-1158.
- [63] Abreu, F.; Filho, S. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 75, 214–221.
- [64] De la Paz, N., Fernández, M., López, O., Nogueira, A., García, C., Pérez, D., Tobella, J., Montes de Oca, Y., Díaz, D. Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, **2012**, 13(3), 103-116.
- [65] Argüelles, W., Caballero H., Acosta, N., Galed, G., Gallardo, A., Miralles, B. "Caracterización de quitina y quitosano". Pastor de Abram A. (editor): Programa CYTED, CIAD y Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú; 2004; 195–197.
- [66] Sierra, D., Ossa, C., Quintana, M., Ospina, W. Optimization protocol for chitin and chitosan extraction from crustacean shells. *Scientia et Technica*, **2013**, 18, 260-266.
- [67] Wang, W., BO, S., Li, S., Qin, W. Determination of the Mark–Houwink equation for chitosanas with different degree of deacetylation. *International of Journal of Biological Macromolecules*, **1991**, 13, 281–285.
- [68] Lárez, C., Medina, D., Millán, E. Estudio viscosimétrico de la degradación enzimática de quitosano. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. **2008**, 74 (4), 252-259.
- [69] Galindo, J., Álvares, J., Zubiarte, M., Blasco, I. (IFI CLAIMS Patent Services). Use of carboxymethyl chitosans as additives in agglomerating compositions. WO 2012042090 A1, 5 Abril 2012.

- [70] Hayes, E. (United States Patent). N, O-Carboxymethyl chitosan and preparative method therefor, 4619995, 28 Octubre 1986.
- [71] Abreu, F.; Campana-Filho, S. Preparation and characterization of carboxymethylchitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15, 79-83.
- [72] Miranda, M., Marcolla, C., Rodrigues, C., Wilhelm, H., Sierakowski, M., Bresolin, T. Chitosan and N-carboxymethylchitosan: I. The role of N-carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic properties of its films. *Polymer International*, **2006**, 55, 961–969.
- [73] Dumont, V., Mansur, A., Carvalho, S., Medeiros, F., Pereira, M., Mansur, H. Chitosan and carboxymethyl-chitosan capping ligands: Effects on the nucleation and growth of hydroxyapatite nanoparticles for producing biocomposite membranes. *Materials Science and Engineering*, **2016**, 59, 265–277.
- [74] Huang, Y., Huang, J., Cai, J., Linc, W., Linc, Q., Wuc, F., Luo, J. Carboxymethyl chitosan/clay nanocomposites and their copper complexes: Fabrication and property. *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 134, 390–397.
- [75] Chen, X., Park, H. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 53, 355–359.
- [76] Muslim, T., Rahman, M., Begum, H., Rahman, A. Chitosan and Carboxymethyl Chitosan from Fish Scales of *Labeo rohita*. *Dhaka University Journal Science*, **2013**, 61(1), 145-148.
- [77] Sun, S.; Wang, A. Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N, O-carboxymethyl-chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 131 (B), 103–111.
- [78] Gu, Z., Fang, J., Deng, B. Preparation, Evaluation of GAC-based iron containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science Technology*, **2005**, 39, 3833–3843.
- [79] Hristovski, K., Westerhoff, P., Moller, T., Sylverster, P. Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydro)oxide impregnated granular activated carbón. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 146, 237–243.
- [80] Muñiz, G.; Fierro, V.; Celzard, A.; Furdin, G.; Gonzalez-Sánchez, G.; Ballinas, M. Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 165, 893–902.

## IX. ANEXOS:

### ANEXO 1: Determinación de los valores de $V_1$ y $V_2$ en la valoración potenciométrica:

En la tabla 17 se muestra los valores de pH y de volúmenes de NaOH, así como los de la primera y segunda derivada. Los valores de  $V_1$  y  $V_2$  se determinaron graficando el promedio de volúmenes de NaOH y la segunda derivada de pH con respecto al volumen.

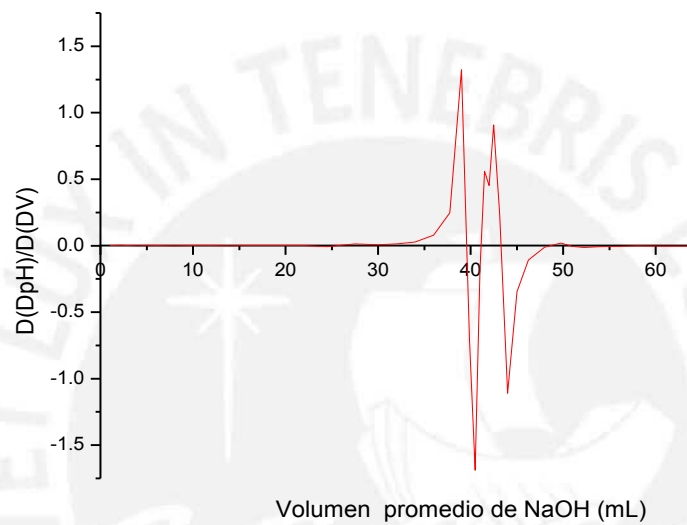
**Tabla 17.** Datos de pH, volumen de NaOH, y de sus correspondientes primera derivada ( $DpH/DV$ ) y segunda derivada ( $D(DpH)/D(DV)$ ).

pH	V (NaOH)	DpH	DV	DpH/DV	Vol. Medio	D(DpH)	D(DV)	D(DpH)/D(DV)	Volumen promedio
0.868	0	0.026	1	0.03	0.50	0.00	1.00	0.00	1.00
0.894	1	0.027	1	0.03	1.50	0.00	1.50	0.00	2.25
0.921	2	0.061	2	0.03	3.00	0.00	2.00	0.00	4.00
0.982	4	0.056	2	0.03	5.00	0.00	2.00	0.00	6.00
1.038	6	0.059	2	0.03	7.00	0.00	2.00	0.00	8.00
1.097	8	0.057	2	0.03	9.00	0.00	2.00	0.00	10.00
1.154	10	0.061	2	0.03	11.00	0.00	2.00	0.00	12.00
1.215	12	0.063	2	0.03	13.00	0.00	2.00	0.00	14.00
1.278	14	0.063	2	0.03	15.00	0.00	2.00	0.00	16.00
1.341	16	0.069	2	0.03	17.00	0.00	2.00	0.00	18.00
1.410	18	0.075	2	0.04	19.00	0.00	2.00	0.00	20.00
1.485	20	0.081	2	0.04	21.00	0.00	2.00	0.00	22.00
1.566	22	0.089	2	0.04	23.00	-0.02	3.00	-0.01	24.50
1.655	24	0.099	4	0.02	26.00	0.04	3.00	0.01	27.50
1.754	28	0.124	2	0.06	29.00	0.01	2.00	0.01	30.00
1.878	30	0.151	2	0.08	31.00	0.03	2.00	0.01	32.00
2.029	32	0.204	2	0.10	33.00	0.05	2.00	0.03	34.00
2.233	34	0.311	2	0.16	35.00	0.16	2.00	0.08	36.00
2.544	36	0.627	2	0.31	37.00	0.37	1.50	0.25	37.75
3.171	38	0.685	1	0.69	38.50	1.32	1.00	1.32	39.00
3.856	39	2.008	1	2.01	39.50	-0.53	0.75	-0.70	39.88
5.864	40	0.741	0.5	1.48	40.25	-0.84	0.50	-1.69	40.50
6.605	40.5	0.319	0.5	0.64	40.75	-0.09	0.50	-0.18	41.00
6.924	41	0.274	0.5	0.55	41.25	0.28	0.50	0.56	41.50
7.198	41.5	0.414	0.5	0.83	41.75	0.23	0.50	0.45	42.00
7.612	42	0.527	0.5	1.05	42.25	0.45	0.50	0.91	42.50
8.139	42.5	0.754	0.5	1.51	42.75	0.18	0.75	0.24	43.13
8.893	43	1.689	1	1.69	43.50	-1.11	1.00	-1.11	44.00
10.582	44	0.580	1	0.58	44.50	-0.35	1.00	-0.35	45.00
11.162	45	0.234	1	0.23	45.50	-0.16	1.50	-0.11	46.25
11.396	46	0.146	2	0.07	47.00	-0.02	2.00	-0.01	48.00
11.542	48	0.104	2	0.05	49.00	0.03	1.50	0.02	49.75
11.646	50	0.080	1	0.08	50.50	-0.01	1.00	-0.01	51.00
11.726	51	0.075	1	0.07	51.50	-0.02	1.50	-0.01	52.25

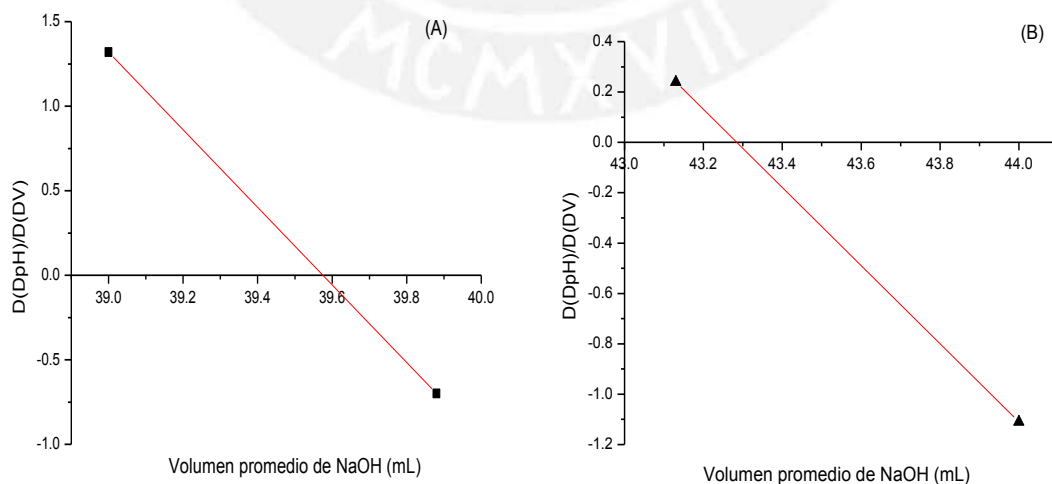


11.801	52	0.112	2	0.06	53.00	-0.01	2.00	-0.01	54.00
11.913	54	0.084	2	0.04	55.00	-0.01	2.00	-0.01	56.00
11.997	56	0.060	2	0.03	57.00	0.00	2.00	0.00	58.00
12.057	58	0.054	2	0.03	59.00	-0.01	2.50	0.00	60.25
12.111	60	0.063	3	0.02	61.50	-0.01	4.00	0.00	63.50
12.174	63	0.049	5	0.01	65.50				
12.223	68								

A partir de estos valores se graficó la curva de la figura 43, y se determinaron los valores de volumen de los puntos de intersección de la regresión lineal (figura 44).



**Figura 43.** Gráfica de la segunda derivada de pH ( $D(DpH)/D(DV)$ ) con respecto al volumen promedio de NaOH.



**Figura 44.** Gráfica de la regresión lineal del primer (A) y del segundo punto de intersección (B).

Para la primera regresión lineal (figura 2.a-A) se obtuvo la ecuación de linealidad 1:

$$y = -2,2955x + 90,843 \quad (R^2 = 1) \quad \text{Ec. 34}$$

El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de V<sub>1</sub>:

$$0 = -2,2955x + 90,843$$
$$\mathbf{x = V_1 = 39,58 \text{ mL}}$$

De igual manera se procedió para la segunda regresión (figura 44-B):

$$y = -1,5517x + 67,166 \quad (R^2 = 1) \quad \text{Ec. 35}$$

El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de V<sub>2</sub>:

$$0 = -1,5517x + 67,166$$
$$\mathbf{x = V_2 = 43,285 \text{ mL}}$$

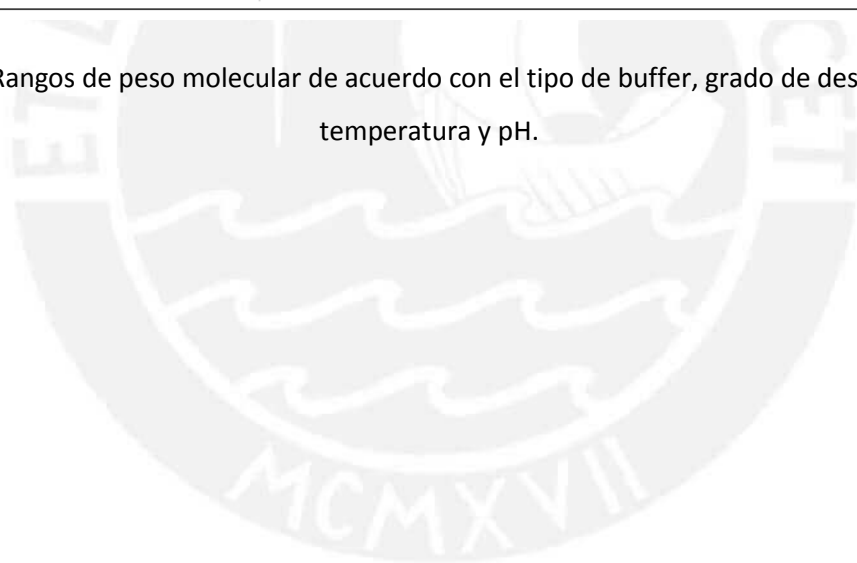


**ANEXO 2:** Reporte de los rangos de peso molecular brindado por Kasaai [52].

MHS equation constants for chitosans with varying of DA and solvents of different pH and ionic strength,  $\mu$

Solvent	$T$ (°C)	DA (%)	pH	$\mu$ (M)	$K \times 10^5$ (dL g <sup>-1</sup> )	$a$	Molecular weight range (kDa)	Reference
0.02 M HAc/0.1 M NaAc/0.1 M NaCl	20	0	4.5	0.2	559.0	0.58	15–310	Anthonsen et al. (1993)
0.5 M HAc/0.5 M NaAc	25	29.5	4.7	0.5	199.0	0.59	115–1590	Yomota et al. (1993)
0.3 M HAc/0.2 M NaAc	25	2	4.6	0.2	82.0	0.76	100–600	Rinaudo et al. (1993)
0.3 M HAc/0.2 M NaAc	25	10.5	4.6	0.2	76.0	0.76	100–600	Rinaudo et al. (1993)
0.3 M HAc/0.2 M NaAc	25	21	4.6	0.2	74.0	0.76	100–600	Rinaudo et al. (1993)
0.02 M HAc/0.1 M NaAc/0.1 M NaCl	20	15	4.5	0.2	58.5	0.78	35–245	Anthonsen et al. (1993)
0.25 M HAc/0.25 M NaAc	25	21–26	4.7	0.25	15.7	0.79	35–2220	Kasaai et al. (2000)
0.2 M HAc/0.1 M NaAc	30	0	4.4	0.1	16.8	0.81	194–937	Wang et al. (1991)
2% HAc/0.2 M NaAc	25	15 ± 3	4.5	0.2	13.8	0.85	61–150	Gamzazade et al. (1985)
0.2 M HAc/0.1 M NaAc	30	9	4.4	0.1	6.59	0.88	211–1260	Wang et al. (1991)
0.1 M HAc/0.2 M NaCl	25	≈20	2.8	0.2	1.81	0.93	48–630	Roberts and Domszy (1982)
0.2 M HAc/0.1 M NaAc	30	16	4.4	0.1	1.42	0.96	536–1850	Wang et al. (1991)
0.33 M HAc/0.3 M NaCl	21	20–22	4.7	0.3	3.41	1.02	13–193	Podogina et al. (1986)
0.02 M HAc/0.1 M NaAc/0.1 M NaCl	20	60	4.5	0.2	2.18	1.06	15–164	Anthonsen et al. (1993)
0.2 M HAc/0.1 M NaAc	30	31	4.4	0.1	0.104	1.12	477–2510	Wang et al. (1991)
0.1 M HAc/0.02 NaCl	25	≈20	2.9	0.02	0.0304	1.26	48–630	Roberts and Domszy (1982)
0.2 M HAc/0.1 M NaCl/4 M urea	20	9	2.6		89.3	0.71	163–492	Lee (1974)
1% H Ac	30		2.8	0.01	4.74	0.72	205–657	Rao (1993)
0.2 M HAc/0.2 M NaAc	25	58	4.3	0.2		1.14	4.3–64.1	Errington et al. (1993)
0.17 M HAc/0.47 M NaCl	25	≤10	2.5	0.47	1115	0.147	1.6–15	Berkovich et al. (1980)

**Figura 45.** Rangos de peso molecular de acuerdo con el tipo de buffer, grado de desacetilación, temperatura y pH.



### ANEXO 3: Determinación analítica del punto de carga cero (PZC).

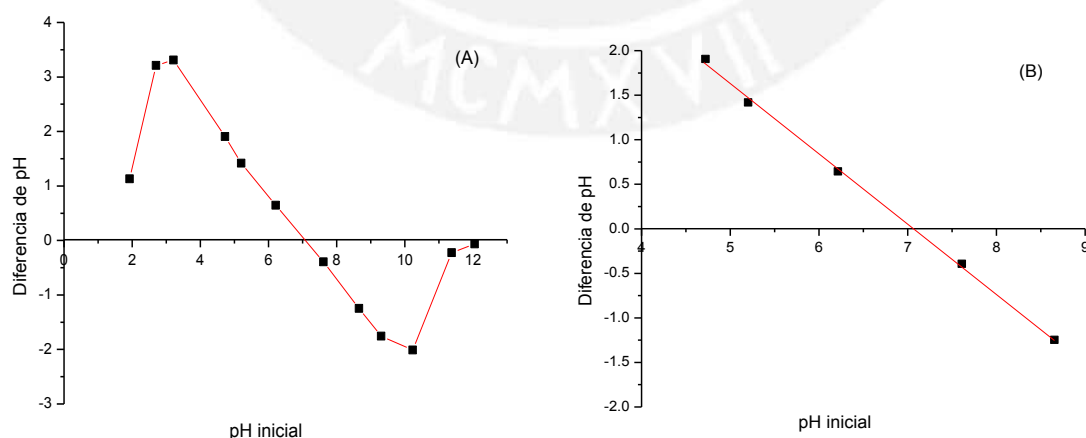
Se determinó analíticamente el punto de carga cero, graficando la diferencia de pH (pH final- pH inicial) vs. pH inicial. A partir de esta gráfica se identificó el punto de intersección de la regresión lineal en el eje x. En todos los casos se graficó la diferencia de pH vs el pH inicial de los materiales adsorbentes y se obtuvo el punto de intersección con el eje x en cada gráfica ampliada de los puntos intermedios.

#### QUITOSANO:

**Tabla 18.** Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del quitosano.

pH inicial	pH final	Diferencia de pH
1,925	3,057	1,132
2,701	5,914	3,213
3,215	6,525	3,310
4,722	6,629	1,907
5,202	6,62	1,418
6,213	6,858	0,645
7,611	7,217	-0,394
8,654	7,406	-1,248
9,307	7,552	-1,755
10,231	8,221	-2,010
11,374	11,149	-0,225
12,053	11,99	-0,063

A continuación, se graficó la diferencia de pH vs pH inicial, posteriormente se realizó una regresión lineal utilizando los puntos intermedios de la gráfica. El punto de intersección con el eje x dio el valor de  $pH_{PZC}$ .



**Figura 46.** Representación de la gráfica de la diferencia de pH vs. pH inicial del quitosano (A) y la regresión lineal de los puntos intermedios (B).

De la regresión lineal se obtuvo:

$$y = -0,7867x + 5,5636 \quad (R^2 = 0,9988)$$

Ec. 36

El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de  $pH_{PZC}$ :

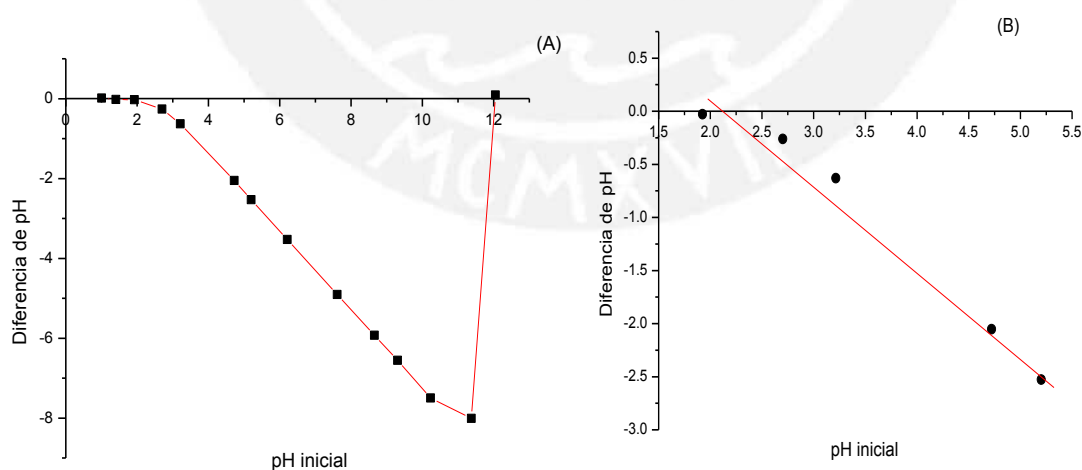
$$0 = -0,7867x + 5,5636$$

$$pH_{PZC} = x = 7,072$$

### CARBOXIMETILQUITOSANO:

**Tabla 19.** Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del carboximetilquitosano.

pH inicial	pH final	Diferencia de pH
1,005	1,017	0,012
1,008	1,024	0,016
1,407	1,385	-0,022
1,925	1,896	-0,029
2,701	2,440	-0,261
3,215	2,585	-0,630
4,722	2,670	-2,052
5,202	2,674	-2,528
6,213	2,685	-3,528
7,611	2,705	-4,906
8,654	2,727	-5,927
9,307	2,752	-6,555
10,231	2,730	-7,501
11,374	3,365	-8,009
12,053	12,143	0,090



**Figura 47.** Representación de la diferencia de pH vs. pH inicial del carboximetilquitosano (A) y la regresión lineal de los puntos intermedios (B).

De la regresión lineal se obtuvo:

$$y = -0,032x + 1,7536 \quad (R^2 = 0,974) \quad \text{Ec. 37}$$

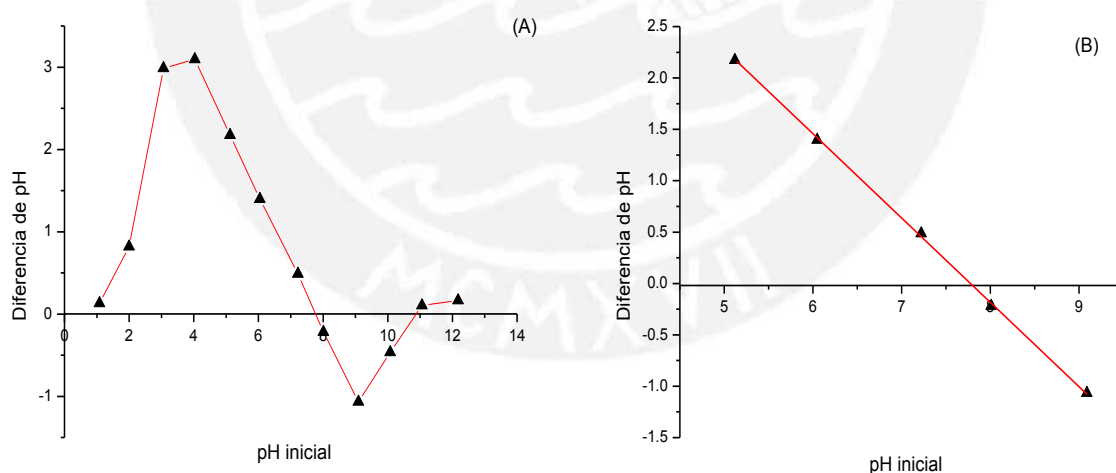
El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ :

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = x = 2,183$$

### Fe-QUITOSANO:

**Tabla 20.** Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del Fe-quitosano.

pH inicial	pH final	Diferencia de pH
1,081	1,211	0,130
2,002	2,823	0,821
3,060	6,046	2,986
4,031	7,127	3,096
5,120	7,294	2,174
6,047	7,445	1,398
7,220	7,708	0,488
8,010	7,791	-0,219
9,090	8,024	-1,066
10,079	9,615	-0,464
11,058	11,163	0,105
12,178	12,345	0,167



**Figura 48.** Representación de la gráfica de la diferencia de pH vs. pH inicial del Fe-quitosano (A) y la regresión lineal de los puntos intermedios (B).

De la regresión lineal se obtuvo:

$$y = -0,8169x + 6,3528 \quad (R^2 = 0,9997) \quad \text{Ec. 38}$$

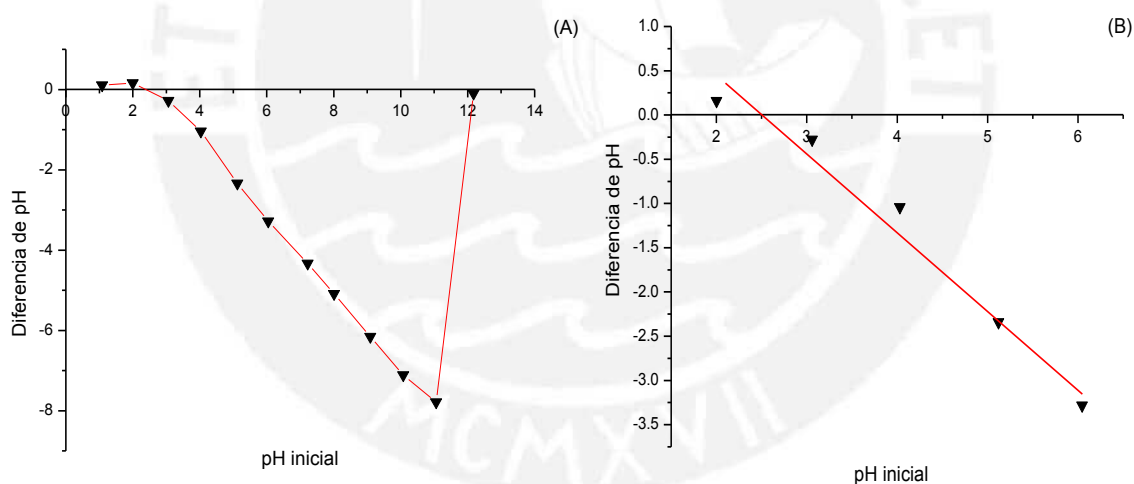
El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de:

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = x = 7,777$$

**Fe-CARBOXIMETILQUITOSANO:**

**Tabla 21.** Datos de pH inicial, pH final y diferencia de pH del Fe-carboximetilquitosano.

pH inicial	pH final	Diferencia de pH
1,081	1,192	0,111
2,002	2,161	0,159
3,060	2,781	-0,279
4,031	2,991	-1,040
5,120	2,780	-2,340
6,047	2,765	-3,282
7,220	2,889	-4,331
8,010	2,921	-5,089
9,090	2,937	-6,153
10,079	2,965	-7,114
11,058	3,272	-7,786
12,178	12,084	-0,094



**Figura 49.** Representación de la diferencia de pH vs. pH inicial del Fe-carboximetilquitosano (A) y la regresión lineal de los puntos intermedios (B).

De la regresión lineal se obtuvo la Ec. 6.a.

$$y = -0,8803x + 2,2107 \quad (R^2 = 0,9703) \quad \text{Ec. 39}$$

El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de:

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = x = 2,511$$

#### ANEXO 4: Reacciones de la síntesis de los adsorbentes.

##### CARBOXIMETILACIÓN:

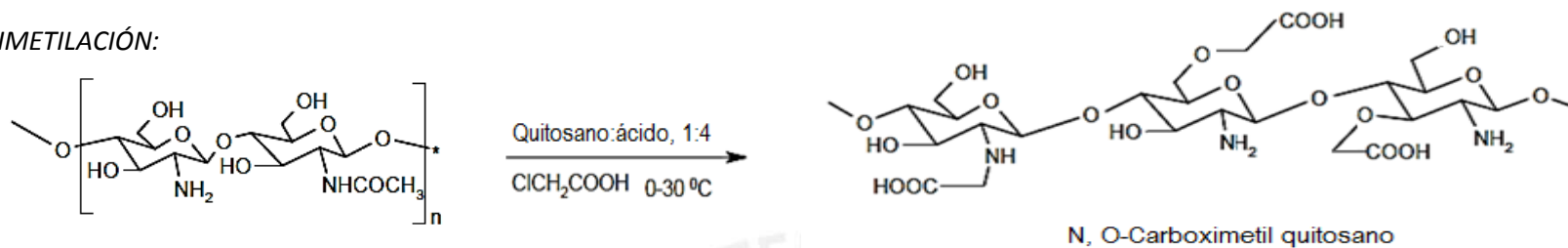


Figura 50: Reacción de carboximetilación del quitosano.

##### IMPREGNACIÓN CON Fe:

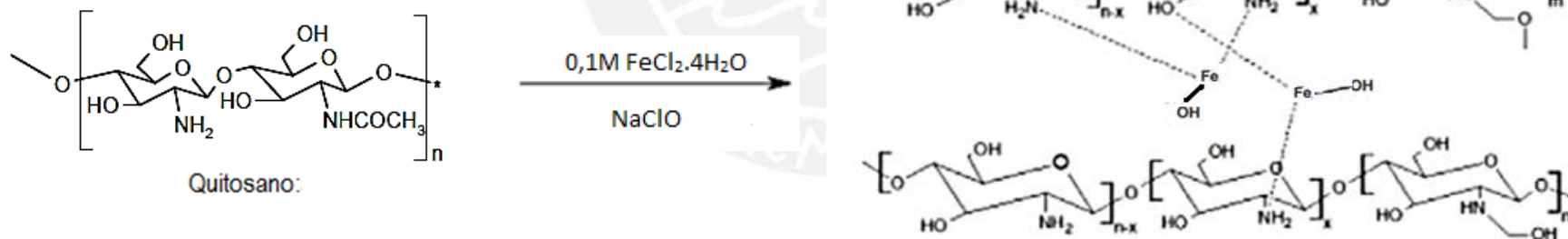


Figura 51: Reacción de la impregnación de Fe, mediante la oxidación in situ en el quitosano (QUI).





**ANEXO 5:** Datos cinéticos experimentales de la adsorción de As (III) y As (V)

**Tabla 22.** Valores experimentales de la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) en el tiempo  $t$ , en la adsorción del As (III) a pH 7.

t (s)	$q_t$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )											
	QUI			CMQ			Fe-QUI			Fe-CMQ		
	1 rep.	2 rep.	3 rep.	1 rep.	2 rep.	3 rep.	1 rep.	2 rep.	3 rep.	1 rep.	2 rep.	3 rep.
15	63,48	62,97	63,85	4,24	4,14	4,01	71,66	71,89	70,86	239,41	239,22	239,64
30	84,86	84,26	83,84	5,13	5,06	5,11	112,56	113,24	112,95	240,99	241,28	240,73
60	92,45	94,21	93,54	6,60	6,65	6,33	158,98	159,54	158,76	243,95	243,45	243,64
120	108,03	108,62	107,98	6,80	6,89	6,76	187,67	188,22	187,82	255,77	256,31	255,21
180	101,32	101,54	103,61	5,91	5,45	5,66	241,48	241,78	242,28	258,73	258,61	258,29
240	117,59	111,26	112,18	6,11	6,25	6,39	240,20	242,55	241,86	253,90	253,88	254,15
360	102,80	107,84	110,56	6,90	7,02	6,98	244,14	242,31	243,79	259,82	259,52	259,46
480	99,94	115,62	113,14	6,60	6,57	6,45	247,10	246,82	246,51	255,58	254,12	255,24

**Tabla 23.** Valores experimentales de la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) en el tiempo  $t$ , en la adsorción del As (V) a pH 4.

t (s)	$q_t$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )											
	QUI			CMQ			Fe-QUI			Fe-CMQ		
	1 rep.	2 rep.	3 rep.	1 rep.	2 rep.	3 rep.	1 rep.	2 rep.	3 rep.	1 rep.	2 rep.	3 rep.
15	166,04	163,85	165,23	4,76	4,36	4,01	207,12	206,98	207,25	246,92	246,22	246,85
30	192,37	191,22	192,14	7,14	6,98	6,85	219,80	218,32	218,69	250,09	250,68	251,01
60	204,26	205,10	204,84	9,20	9,25	9,18	240,26	240,65	241,12	255,65	255,94	256,00
120	218,38	217,86	215,36	10,78	11,02	10,96	249,14	249,78	250,06	256,76	256,02	256,41
180	200,62	212,14	217,24	12,53	11,98	11,97	251,84	252,06	251,95	261,20	260,98	260,46
240	211,24	210,20	216,29	11,26	11,65	11,36	247,72	246,83	246,29	266,11	265,84	266,08
360	224,40	217,34	218,91	13,48	12,32	11,08	249,62	249,51	249,01	268,17	268,35	268,22
480	216,63	216,59	217,45	11,74	12,02	11,56	255,33	254,66	253,33	266,27	266,64	265,23

**ANEXO 5:** Datos experimentales de la adsorción de As (III) y As (V) para el modelamiento de las isotermas.

**Tabla 24.** Valores experimentales de la variación de la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) y la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $C_e$ ) en la adsorción del As (III).

DATOS DE ISOTERMAS DEL As (III)								
$C_{\text{inicio}}$ (ppb)	QUI		CMQ		Fe-QUI		Fe-CMQ	
	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$
50	42,06 ± 1,01	46,10 ± 0,42	60,36 ± 2,11	21,70 ± 1,24	1,30 ± 0,05	100,45 ± 0,45	0,58 ± 0,02	101,40 ± 0,54
100	50,42 ± 2,26	54,74 ± 0,63	78,94 ± 0,26	16,71 ± 1,59	2,16 ± 0,24	119,08 ± 0,87	0,72 ± 0,01	121,00 ± 0,20
200	112,36 ± 0,78	124,84 ± 1,08	171,42 ± 1,45	46,10 ± 1,29	4,03 ± 0,64	269,27 ± 1,24	1,01 ± 0,04	273,31 ± 0,48
300	220,39 ± 1,25	220,87 ± 1,54	318,35 ± 2,54	90,27 ± 0,82	6,91 ± 0,12	505,51 ± 0,95	1,30 ± 0,02	513,00 ± 0,37
500	301,06 ± 2,14	249,68 ± 1,10	407,66 ± 0,64	107,56 ± 3,21	12,96 ± 0,31	633,81 ± 0,24	1,58 ± 0,05	648,99 ± 1,02
700	414,86 ± 0,45	259,29 ± 0,12	521,46 ± 1,31	117,16 ± 1,06	23,05 ± 1,26	781,70 ± 1,45	2,30 ± 0,02	809,36 ± 0,14
1000	576,19 ± 1,97	320,75 ± 1,24	698,64 ± 1,04	157,49 ± 2,34	30,25 ± 0,84	1048,67 ± 2,5	3,17 ± 0,03	1084,78 ± 1,8

**Tabla 25.** Valores experimentales de la variación de la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) y la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $C_e$ ) en la adsorción del As (V).

DATOS DE ISOTERMAS DEL As (V)								
$C_{\text{inicio}}$ (ppb)	QUI		CMQ		Fe-QUI		Fe-CMQ	
	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$
50	4,29 ± 0,26	65,71 ± 0,58	47,43 ± 1,02	8,19 ± 0,81	3,71 ± 0,10	66,48 ± 0,61	1,43 ± 0,08	69,52 ± 0,54
100	19,43 ± 0,11	102,67 ± 0,87	78,00 ± 0,98	24,57 ± 0,62	6,00 ± 0,52	120,57 ± 0,58	3,29 ± 0,06	124,19 ± 0,12
200	61,86 ± 1,53	228,00 ± 1,25	184,71 ± 1,42	64,19 ± 1,83	15,57 ± 0,64	289,71 ± 0,91	7,43 ± 0,01	300,57 ± 0,47
300	150,00 ± 1,42	245,71 ± 2,20	268,57 ± 3,54	87,62 ± 0,94	21,43 ± 0,47	417,14 ± 0,38	10,43 ± 0,11	431,81 ± 0,62
500	321,43 ± 0,96	312,38 ± 0,49	470,00 ± 2,14	114,29 ± 1,30	34,29 ± 1,03	695,24 ± 1,07	20,00 ± 0,26	714,29 ± 0,80
700	501,43 ± 1,43	327,62 ± 1,36	648,57 ± 0,81	131,43 ± 1,61	52,14 ± 0,21	926,67 ± 1,06	26,86 ± 0,34	960,38 ± 0,42
1000	737,14 ± 2,64	438,10 ± 2,14	925,71 ± 1,67	186,67 ± 2,05	89,14 ± 0,49	1302,10 ± 0,9	34,43 ± 0,48	1375,05 ± 1,1