

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTÓBAL DE
HUAMANGA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**GRADO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS
SUPERFICIALES EMPLEANDO MINERALES NATURALES DE
ÓXIDO DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBÓN MODIFICADO**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADO POR:

Bach. Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA

ASESORA:

M.C. Gloria Inés BARBOZA PALOMINO

COASESOR:

Dr. Adolfo LA ROSA-TORO GOMEZ

AYACUCHO - PERÚ

2022

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida, por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarlo cada día más.

A mis hijas, Mayden y Bela por ser el motor y motivo de mis triunfos.

A mi esposa Noemí, por su apoyo incondicional de día a día y por formar parte de mi vida.

A mi padre Amadeo, que desde el cielo quía mi camino, A mi madre, Florentina por el apoyo incondicional que me brindó para cumplir un sueño más en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga por haberme acogido en sus aulas, y brindarme la formación profesional.

A los docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, de manera especial, a la M.C. Gloria Inés Barboza Palomino y al Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería UNI, al docente e investigador principal Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez, al docente M.C. José Gabriel Ruíz Montoya y a todo el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada, por brindarme su orientación y su apoyo constante para concluir satisfactoriamente con el presente trabajo de investigación.

De manera especial, se reconoce y agradece el financiamiento del proyecto 078-2018 FONDECYT-BM y al Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada-UNI.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|------|
| DEDICATORIA | II |
| AGRADECIMIENTOS | II |
| ÍNDICE DE TABLAS | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | IX |
| ABREVIATURAS..... | XIII |
| RESUMEN | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 2 |
| 1. GENERALIDADES | |
| 1.1. Planteamiento del problema | 4 |
| 1.2. Delimitación del problema | 5 |
| 1.3. Formulación del problema..... | 5 |
| 1.3.1. Problema general | 5 |
| 1.3.2. Problemas secundarios | 6 |
| 1.4. OBJETIVOS..... | 6 |
| 1.4.1. Objetivo general | 6 |
| 1.4.2. Objetivos específicos..... | 6 |
| 1.5. JUSTIFICACIÓN..... | 6 |
| 1.5.1. Científico | 6 |
| 1.5.2. Social | 7 |
| 1.5.3. Económico | 7 |
| 2. MARCO TEÓRICO | |
| 2.1. Antecedentes..... | 8 |
| 2.2. Aguas superficiales..... | 12 |
| 2.2.1. Estándar de calidad del agua para el arsénico | 12 |
| 2.3. Arsénico en sistemas de agua natural..... | 14 |

| | |
|---|----|
| 2.3.1. Especies de arsénico | 15 |
| 2.4. Presencia de arsénico en diferentes partes del mundo..... | 17 |
| 2.4.1. Presencia de arsénico en Perú..... | 18 |
| 2.4.2. Presencia de arsénico en la provincia de Huamanga-Ayacucho. | 20 |
| 2.4.3. Procesos de remediación de la contaminación del As en aguas superficiales..... | 21 |
| 2.5. Fundamentos de adsorción | 23 |
| 2.5.1. Fuerzas de interacción en la adsorción | 25 |
| 2.5.2. Complejo de superficie | 26 |
| 2.5.3. Equilibrio de adsorción..... | 27 |
| 2.5.4. Cinética de adsorción..... | 29 |
| 2.6. Materiales adsorbentes | 30 |
| 2.6.1. Minerales naturales de óxido de hierro..... | 31 |
| 2.7. Muestreo de minerales..... | 34 |
| 2.7.1. Muestreo | 34 |
| 2.7.2. Técnicas de muestreo..... | 35 |
| 2.7.3. Muestreo Superficial..... | 35 |
| 2.7.4. Conminucion de minerales | 36 |
| 2.7.5. Medida del tamaño de partícula y presentación de la distribución por tamaños | 37 |
| 2.7.5.1. Tamaño de partícula..... | 37 |
| 2.7.5.2. Serie de tamices o mallas | 37 |
| 2.7.5.3. Análisis Granulométrico | 38 |
| 2.8. Técnicas de caracterización de los minerales naturales de óxido de hierro | 38 |
| 2.8.1. Espectroscopía μ -Raman | 39 |
| 2.8.2. Difracción de Rayos-X (DRX) | 43 |
| 2.8.3. Caracterización Electroquímica empleando electrodo de pasta de carbono..... | 46 |
| 2.9. Adsorción de arsénico con óxidos de hierro natural | 48 |
| 2.9.1. Adsorción de arsénico en varios minerales de óxido de hierro | 48 |
| 2.9.2. Mecanismos de adsorción de arsénico en óxidos de hierro natural..... | 50 |
| 2.10. Carbón activado (CA)..... | 51 |

| | |
|--|----|
| 2.10.1. Procesos de activación..... | 52 |
| 2.10.2. Estructura..... | 53 |
| 2.10.3. Química de la superficie del carbón activado..... | 54 |
| 2.10.4. Funcionalización del carbón activado | 55 |
| 2.11. Metodologías para incorporar oxidhidróxidos de hierro en carbón activado | 57 |
| 2.11.1. Prueba de estabilidad del hierro..... | 57 |

3. DISEÑO METODOLÓGICO

| | |
|--|----|
| 3.1. Metodología..... | 59 |
| 3.2. Población y muestra | 59 |
| 3.3. Operacionalización de variables..... | 59 |
| 3.1.1. Variable independiente..... | 59 |
| 3.1.2. Variable dependiente..... | 60 |
| 3.4. Materiales, equipos y reactivos químicos empleados..... | 60 |
| 3.5. Muestreo del óxido de hierro natural en el yacimiento minero Huaricolca-Tarma | 62 |
| 3.5.1. Muestreo superficial del mineral | 63 |
| 3.5.2. Recepción del mineral de óxido de hierro natural..... | 65 |
| 3.5.3. Conminución del mineral | 65 |
| 3.5.4. Determinación de porcentaje de Humedad (%H) PR78-MM-001 | 67 |
| 3.5.5. Clasificación granulométrica empleando mallas valoradas de la serie Tyler..... | 67 |
| 3.5.6. Concentración magnética | 71 |
| 3.6. Caracterización de los óxidos de hierro natural | 72 |
| 3.6.1. Metodología..... | 73 |
| 3.6.2. Espectroscopia Raman..... | 73 |
| 3.6.3. Difracción de Rayos X (DRX) | 74 |
| 3.6.4. Caracterización Electroquímica..... | 74 |
| 3.7. Adsorción de arsénico empleando minerales de óxidos de hierro natural | 76 |
| 3.7.1. Preparación de muestra de agua sintética de 0,5 mg/L de As (V)..... | 76 |
| 3.7.2. Evaluación de los factores físico-químicos de adsorción..... | 77 |
| 3.8. Determinación de interferencia | 83 |

| | |
|---|----|
| 3.9. Funcionalización del carbón activado | 85 |
| 3.10. Impregnación del mineral de óxido de hierro natural en carbon modificado (H-CF) | 87 |
| 3.11. Caracterización del material adsorbente | 88 |
| 3.12. Pruebas de adsorción de arsénico en agua natural | 89 |
| 3.12.1. Metodología..... | 89 |
| 3.12.2. Determinación de As (V) como As total en muestra del río Hatumpampa | 90 |

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|---|-----|
| 4.1. Determinación del % de humedad (%H)..... | 91 |
| 4.2. Clasificación granulométrica con mallas valoradas | 91 |
| 4.3. Determinación del tamaño de partícula ideal. | 93 |
| 4.4. Caracterización de los óxidos de hierro natural | 93 |
| 4.4.1. Espectroscopia Raman..... | 93 |
| 4.4.2. Concentrado magnético y no magnético. | 96 |
| 4.4.3. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)..... | 98 |
| 4.4.4. Muestra CM-CI (>% magnetita)..... | 100 |
| 4.4.5. Caracterización Electroquímica..... | 100 |
| 4.4.6. Análisis mineralógico | 103 |
| 4.4.7. Determinación del tamaño de partícula mínima..... | 105 |
| 4.5. Evaluación de los factores físico-químicos de adsorción..... | 107 |
| 4.5.1. Tipo de óxido de hierro natural. | 107 |
| 4.5.2. Tamaño de partícula. | 108 |
| 4.5.3. Cantidad de adsorbente..... | 111 |
| 4.6. Determinación de interferencia (fosfatos)..... | 117 |
| 4.7. Funcionalización de carbón activado. | 120 |
| 4.8. Impregnación de hematita natural en carbón funcionalizado (H-CF)..... | 121 |
| 4.8.1. Prueba de estabilidad. | 122 |
| 4.8.2. Eficiencia de impregnación. | 122 |
| 4.8.3. Caracterización del material adsorbente H-CF..... | 123 |
| 4.9. Adsorción de arsénico a partir de agua del río Hatunpampa empleando H-CF. | 124 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| CONCLUSIONES | 129 |
| RECOMENDACIONES..... | 130 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 131 |
| ANEXO..... | 139 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Clasificación por categorías de cuerpo de agua natural según ECA | 13 |
| Tabla 2. Límite máximo permisible para el arsénico según MINAM. | 14 |
| Tabla 3. Concentración de arsénico por distrito y tipo de fuente | 19 |
| Tabla 4. Personas afectadas por el alto contenido del arsénico en los pozos de agua | 19 |
| Tabla 5. Cantidad de personas afectadas por As en el Departamento de Ayacucho | 21 |
| Tabla 6. Números de onda Raman y asignaciones de los óxidos de hierro natural | 40 |
| Tabla 7. Datos de difracción de rayos x en polvo para óxidos de hierro | 45 |
| Tabla 8. Porcentaje de humedad de las muestras en estudio | 91 |
| Tabla 9. Porcentaje de liberación de la muestra PR78-MM-001 | 92 |
| Tabla 10. Porcentaje de liberación de la muestra PR78-MM-002..... | 93 |
| Tabla 11. Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-001 | 103 |
| Tabla 12. Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-002 | 104 |
| Tabla 13. Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-002(a)..... | 105 |
| Tabla 14. Arsénico residual en las diferentes muestras empleadas | 108 |
| Tabla 15. Porcentaje de adsorción de As (V) a varios tamaños de partícula..... | 110 |
| Tabla 16. Porcentaje de adsorción de As (V) a diferentes dosis de adsorbente..... | 113 |
| Tabla 17. Porcentaje de adsorción de As (V) a diferentes tiempos de contacto | 114 |
| Tabla 18. Datos para graficar la isoterma de Langmuir..... | 116 |
| Tabla 19. As (V) y P (V) adsorbido en función a la concentración inicial del P (V) | 118 |
| Tabla 20. Arsénico residual con y sin presencia de P (V) | 119 |
| Tabla 21. Masas de carbón modificado y mineral de óxido de hierro (Hematita) empleados... | 121 |
| Tabla 22. Eficiencia de impregnación de hematita natural en carbón funcionalizado | 122 |
| Tabla 23. Resultados del análisis del As (V) en la muestra del río Hatumpampa | 125 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 24. Resultados del análisis del As (V) en la muestra del río Hatumpampa | 126 |
| Tabla 25. Resumen de los análisis por espectroscopía Raman, DRX y Electroquímica | 127 |
| Tabla 26. Resultados del estudio de análisis mineralógico..... | 128 |
| Tabla 27. Resumen de las pruebas de adsorción empleando la muestra CS-01 | 128 |
| Tabla 28. Eficiencia de impregnación de la hematita natural en carbón modificado | 128 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O..... | 16 |
| Figura 2. Especies de As (V) en función del pH | 16 |
| Figura 3. Especies de As (III) en función del pH | 17 |
| Figura 4. Esquematización del problema de salud mundial del arsénico en todo el mundo | 18 |
| Figura 5. Localización del distrito de Vinchos, provincia Huamanga..... | 20 |
| Figura 6. Ubicación del punto de muestreo | 20 |
| Figura 7. El potencial de Lennard-Jones para una molécula de adsorbato..... | 25 |
| Figura 8. Interacciones polares de adsorbatos y superficies sólidas..... | 26 |
| Figura 9. Geometrías de complejación de coordinación entre oxidantes metálicos y ligandos .. | 27 |
| Figura 10. Las cinco formas típicas de las isothermas para la adsorción física | 28 |
| Figura 11. Ilustración de la resistencia a la transferencia de masa de sólidos porosos | 30 |
| Figura 12. Aplicaciones multidisciplinarias del óxido de hierro natural..... | 31 |
| Figura 13. Formas cristalinas de goethita | 33 |
| Figura 14. Formas cristalinas de hematita | 34 |
| Figura 15. Formas cristalinas de magnetita. a y c) octaedro; b) rombodecaedro | 34 |
| Figura 16. Espectros Raman de fases minerales puras: (A) hematita (B) magnetita..... | 39 |
| Figura 17. Espectros Raman de hematita de varias fuentes..... | 40 |
| Figura 18. Espectro Raman de magnetita | 41 |
| Figura 19. Espectros Raman de magnetita de varias fuentes..... | 42 |
| Figura 20. Espectros Raman de goethita | 42 |
| Figura 21. Espectros Raman de muestras de goethita | 43 |
| Figura 22. Patrones de difracción de rayos X en polvo de una hematita..... | 44 |
| Figura 23. Difractograma DRX de hematita sintética | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Patrón XRD de goethita y magnetita sintéticas..... | 45 |
| Figura 25. Electrodo de pasta de carbono modificado con magnetita..... | 46 |
| Figura 26. Curvas de voltametría cíclica de hematita..... | 47 |
| Figura 27. Voltagrama cíclico de magnetita a 1 mV.s-1 | 48 |
| Figura 28. Complejos que pueden formar en la superficie del óxido de hierro..... | 50 |
| Figura 29. Muestra la imagen HRTEM del carbón activado "duro" típico | 51 |
| Figura 30. Funcionalidades superficiales ácidas y básicas en un plano basal de carbono | 55 |
| Figura 31. FTIR de carbón activado a diferentes condiciones | 56 |
| Figura 32. Intercambio de iones por grupos funcionales en superficie de carbón activado | 58 |
| Figura 33. Minera Huaricolca..... | 62 |
| Figura 34. Ubicación geográfica del yacimiento minero Huaricolca | 63 |
| Figura 35. Toma de muestra superficial con código PR78-MM-001 | 64 |
| Figura 36. Puntos de muestreo del mineral del óxido de hierro natural | 65 |
| Figura 37. Equipos de trituración y molienda..... | 66 |
| Figura 38. Proceso de homogenización de la muestra PR78-MM-001 | 68 |
| Figura 39. Pasos del muestreo por el método de las proporciones | 69 |
| Figura 40. Clasificación granulométrica a malla 400 de la muestra PR78-MM-001 | 70 |
| Figura 41. a) Juego de malla de la serie Tyler y b) Tamizador mecánico | 71 |
| Figura 42. Vista lateral y frontal del concentrador magnético | 72 |
| Figura 43. Diagrama de proceso de caracterización de óxido de hierro natural..... | 73 |
| Figura 44. Tratamiento de la muestra para análisis por DLS | 75 |
| Figura 45. Solución estándar de 1000 ppm de As (V) de 500 mL | 76 |
| Figura 46. Diagrama de proceso de evaluación de tipo de óxido..... | 77 |
| Figura 47. Diagrama de proceso de evaluación de tamaño de partícula..... | 78 |

| | |
|---|-----|
| Figura 48. Tamaño de partícula | 79 |
| Figura 49. Diagrama de proceso de evaluación de cantidad de adsorbente | 80 |
| Figura 50. Cantidad de adsorbente | 81 |
| Figura 51. Diagrama de proceso de evaluación de tiempo de contacto..... | 82 |
| Figura 52. Tiempo de contacto | 83 |
| Figura 53. Diagrama de proceso de determinación de interferencia | 84 |
| Figura 54. Determinación de interferencia | 85 |
| Figura 55. Diagrama de funcionalización de CA e impregnación de óxido de hierro natural | 86 |
| Figura 56. Funcionalización de carbón activado | 87 |
| Figura 57. Proceso de impregnación de la hematita natural en carbón modificado | 88 |
| Figura 58. Diagrama de proceso de adsorción de arsénico con material adsorbente H-CF | 89 |
| Figura 59. Determinación de As (V) como As total | 90 |
| Figura 60. Espectros Raman de la muestra PR78-MM-001 | 94 |
| Figura 61. Espectros Raman de la muestra PR78-MM-002 | 95 |
| Figura 62. Espectro Raman del concentrado magnético PR78-MM-001(a) | 96 |
| Figura 63. Espectro Raman del concentrado magnético PR78-MM-002(a) | 97 |
| Figura 64. Espectro DRX de PR78-MM-001 a 212 micras) | 98 |
| Figura 65. Espectro DRX de la muestra PR78-MM-002 a 212 micras | 99 |
| Figura 66. Espectro DRX del concentrado magnético PR78-MM-002(a) | 100 |
| Figura 67. Volpamperograma cíclico del electrodo modificado con hematita natural..... | 101 |
| Figura 68. Volpamperograma cíclico del electrodo modificado con goethita natural..... | 101 |
| Figura 69. Volpamperograma cíclico del electrodo modificado magnetita natural | 102 |
| Figura 70. DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-002..... | 105 |
| Figura 71. DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-001 | 106 |

| | |
|--|-----|
| Figura 72. DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-002(a) | 106 |
| Figura 73. Voltamperometría de pulso diferencial de la oxidación de As (0) a As (III)..... | 107 |
| Figura 74. Efecto del pico de corriente en función al tamaño de partícula | 109 |
| Figura 75. Efecto del tamaño de partícula en función de la concentración del As residual | 109 |
| Figura 76. Cantidad de Adsorbente vs Pico de Corriente..... | 111 |
| Figura 77. Efecto de dosis de adsorbente en función de la concentración de As (V)..... | 112 |
| Figura 78. Efecto del tiempo de contacto en función a la concentración de As (V) residual.... | 113 |
| Figura 79. Isotherma de Langmuir | 116 |
| Figura 80. As (V) y P (V) adsorbido en función a la concentración inicial del P (V) a pH 7 ... | 118 |
| Figura 81. Efecto del interferente fosfato | 120 |
| Figura 82. Análisis FT-IR de la muestra de carbón activado (a) y carbón funcionalizado (b).. | 120 |
| Figura 83. Espectroscopia Raman del antes y después del proceso de impregnación..... | 123 |
| Figura 84. Posibles interacciones entre los grupos hierro y oxígeno en el carbón activado | 124 |
| Figura 85. Pico de corriente de oxidación de arsénico residual (As (0) a As (III))..... | 125 |
| Figura 86. Efecto del incremento de la concentración de As (V) en el pico de corriente | 139 |
| Figura 87. Espectros Raman de adsorción del As (V) en CS-01 | 145 |
| Figura 88. Imagen de la muestra H-CF, obtenido por microscopio de Raman | 145 |

ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------------|--|
| $\mu\text{g.L}^{-1}$ | : Microgramos por litro |
| OMS | : Organización Mundial de la Salud |
| USEPA | : Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU |
| MINAM | : Ministerio del Ambiente. |
| ECA | : Estándar de Calidad del Agua |
| FAO | : Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación |
| MF | : Microfiltración |
| UF | : Ultrafiltración |
| NF | : Nanofiltración |
| Kcal/mol | : Kilocalorías por mol |
| Q_{ads} | : Capacidad de adsorción |
| m_{ads} | : Masa adsorbida |
| C_o | : Concentración inicial |
| C_f | : Concentración final |
| V | : Volumen del reactor |
| $\alpha\text{-FeOOH}$ | : Goethita |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | : Hematita |
| Fe_3O_4 | : Magnetita |
| PVDF | : Poli(difluoruro de vinilideno) |
| KOH | : Hidróxido de potasio |
| VC | : Voltamperograma cíclico |
| ppb | : Partes por billón |
| mg.L^{-1} | : Miligramos por litro |
| g.L^{-1} | : Gramos por litro |
| nm | : Nanómetros |
| μm | : Micrómetros |

| | |
|--------------------------------|---|
| ALA | : Autoridad Local del Agua |
| HNO ₃ | :Ácido nítrico |
| H ₂ SO ₄ | :Ácido sulfúrico |
| KMnO ₄ | :Permanganato de potasio |
| NaOH | :Hidróxido de sodio |
| HCl | :Ácido clorhídrico |
| N _{2(g)} | :Nitrógeno gaseoso |
| %H | :Porcentaje de humedad |
| °C | :Grados centígrados |
| m _i | :Masa inicial |
| m _f | :Masa final |
| mm | :Milímetros |
| g | :Gramos |
| Kg | :Kilogramo |
| µm | :Micrómetros |
| cm | :Centímetros |
| DLS | :Dispersión Dinámica de Luz |
| pH | : Potencial de Hidrogeno |
| As (III) | : Arsénico III |
| As (V) | : Arsénico V |
| CA | : Carbón activado |
| DLS | : Dispersión Dinámica de Luz |
| rpm | : Revoluciones por minuto |
| CM-CI | : Concentrado magnético de la muestra CI-01 |
| VPD | : Voltametría de Pulso Diferencial |
| VC | : Voltametría Cíclica |
| CF | : Carbón funcionalizado |

H-CF : Hematita natural impregnado en carbón funcionalizado
FT-IR : Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
DRX : Difracción de Rayos-x
LJP : Pontencial de Lennard-Jones

RESUMEN

Los minerales naturales de óxido de hierro que contienen principalmente; Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetita (Fe_3O_4) y Goethita (FeOOH) se probaron como adsorbentes de arsénico en muestras de agua sintética y natural contaminadas por este elemento. Los parámetros investigados incluyeron tipo de óxido, tamaño de partícula y tiempo de contacto a pH neutro, así como el fosfato como P (V) como especie interferente. Se evidenció que el mineral de óxido de hierro natural que contiene 24% de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es excelente para la adsorción de arseniato [As (V)], ya que el arseniato redujo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a menos de $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$ a pH 7 empleando un tiempo de contacto de 3 horas empleando una dosis de adsorbente de 2 g.L^{-1} a un tamaño de partícula de $80 \mu\text{m}$. La presencia de fosfatos, tuvo efectos negativos en la adsorción de arsénico, requiere el uso de una dosis relativamente alta del adsorbente ($>2 \text{ g.L}^{-1}$). Para mejorar la eficiencia de adsorción se realizó la impregnación de hematita natural en carbón funcionalizado (H-CF) logrando una eficiencia de impregnación de 39,64%. El material adsorbente H-CF logró remover $0,04796 \text{ mg.L}^{-1}$ de arsénico de la muestra de agua superficial del río Hatunpampa, que equivale a una eficiencia de remoción de 88,94%.

Palabras clave: Adsorción de arsénico, hematita natural, carbón funcionalizado.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas superficiales con arsénico ha traído serios problemas en la salud de millones de personas. Su alta concentración en el cuerpo humano puede causar cáncer de piel, vejiga, pulmón y riñón (Zhang, et al., 2003). Las estimaciones indican que millones de personas en todo el mundo están ingiriendo agua con concentraciones de arsénico de hasta $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ suficiente concentración para causar enfermedades (P. L. Smedley, 2002), la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un límite máximo permitido de arsénico en agua potable de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Así mismo, en Perú el Ministerio del Ambiente (MINAM) fija su límite máximo permisible tomando como referencia al OMS.

Entre los países afectados en el mundo están, Bangladesh, India, Vietnam, Taiwan, Mongolia, China, Bolivia, México, Brasil, Alemania, Hungría y Estados Unidos de Norte América (S. K. Singh, 2017). Y en Perú, según estudios recientes en ciudades como Puno, Lima, Junín, Tacna y Trujillo la concentración de arsénico en cuerpos de agua superan los $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$ el límite máximo permisible establecido por el MINAM (George, et al., 2014), frente a esta problemática mundial, se han desarrollado numerosas técnicas de remoción de arsénico tales como, coagulación y floculación, precipitación, adsorción e intercambio iónico, filtración por membrana, métodos alternativos como la oxidación de ozono y biorremediación (Choong, et al., 2007)

De entre todos los procesos, la adsorción es probablemente la técnica más sostenible que se puede aplicar a la remoción de arsénico de las soluciones acuosas (Sarkar et al., 2008) citado por (Arcibar-Orozco et al., 2014), ya que se considera como un proceso económico, efectivo y simple en comparación con otros procesos (Aredes et al., 2012), el éxito de la operación depende de la concentración de arsénico en el afluente, el volumen de agua a tratar y la capacidad de adsorción del adsorbente porque este proceso implica la separación de una sustancia de una fase acompañada de su concentración en la superficie de otra. La adsorción física es causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas entre las moléculas de adsorbato y los átomos que componen la superficie adsorbente (Choong et al., 2007)

Hay varios materiales disponibles (sintéticos y naturales) para la remoción de arsénico inorgánico del agua. De entre ellos, los más utilizados son zeolitas, adsorbentes a base de sílice, polímeros, estructuras orgánicas metálicas, óxidos de hierro natural y sintético, así como carbón activado (Mohan & Pittman, 2007). Los minerales naturales de óxido de hierro (magnetita, hematita y

goethita), son efectivos para adsorber el arsénico, así como óxidos de hierro sintéticos. Estos minerales de óxido de hierro son abundantes en la naturaleza y relativamente económicos con el cual se podría desarrollar un método simple, asequible y fácilmente disponible para uso doméstico en áreas rurales para eliminar el arsénico del agua potable (Dixit & Hering, 2003)

La hematita (Fe_2O_3) es adsorbente eficaz para la remoción de arsénico de ríos y aguas subterráneas contaminadas (Mamindy-Pajany et al., 2009). Ya que estudios recientes han reportado que la eficiencia de remoción está por encima del 80%, logrando remover arsénico de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a $<0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ en un rango de tamaño de partícula de $-75 +65 \mu\text{m}$ a pH 7 empleando un mineral de óxido de hierro natural que tiene una composición $>90\%$ de hematita (W. Zhang et al., 2004), (Yuan et al., 2002).

1. GENERALIDADES

1.1. Planteamiento del problema

El arsénico se encuentra en altas concentraciones principalmente en aguas subterráneas, así como en los países del sur de Asia como India, Bangladesh, Vietnam (Aredes et al., 2012). También se han encontrado niveles elevados de arsénico en varios países de América Latina, como Bolivia, Argentina, Chile y México (Gallegos-Garcia et al., 2012).

En Perú, según el estudio realizado por George et al., (2014) en 12 distritos, el 70% de las muestras de agua subterránea excedió los $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de la pauta de concentración de arsénico dada por la OMS, el 4% de las muestras superó el umbral de Bangladesh de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ y el 26% de las muestras de agua superficial supera los $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. A pesar de estos resultados aún no se han tomado cartas en el asunto.

Frente a esta problemática en todo el mundo, en 2001 la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos con siglas en inglés USEPA y la Organización Mundial de la Salud OMS modifican el límite máximo permitido de arsénico en cuerpos de agua de 50 ppb a 10 ppb (Mandal & Suzuki, 2002), debido a la evidencia toxicológica crónica de arsénico en varios países a una concentración de 50 ppb (Aredes et al., 2012).

Frente a este cambio se han desarrollado numerosas técnicas mejoradas para remover el arsénico de los cuerpos de agua, como intercambio iónico, la separación de membrana, la coagulación por precipitación, la oxidación, la ósmosis inversa, la nano-filtración y la adsorción para eliminar el arsénico del agua (Mahmood et al., 2018). Entre los posibles procesos de tratamiento, la adsorción

se considera menos costosa, fácil y más segura de manejar (Gallegos-Garcia et al., 2012). Por ello, este trabajo de investigación científica se centró en el estudio del grado de adsorción del arsénico de aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportados sobre carbón modificado. El cual se realizó en colaboración con el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería en el marco de la ejecución del proyecto 078-2018 FONDECYT.

Cabe señalar, que en Perú el Ministerio del Ambiente según el decreto supremo N° 004-2017-MINAM establece el Estándar de Calidad Ambiental (ECA) para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable categoría A para arsénico de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, lo que se basa en el límite máximo permisible recomendado por las Agencias Internacionales.

1.2. Delimitación del problema

Las aguas superficiales en el departamento de Ayacucho, provincia de Huamanga, distrito de Vinchos específicamente en el río Hatunpampa; la concentración de arsénico supera los límites máximos permisibles establecidos por el ministerio del ambiente ($0,01 \text{ mg.L}^{-1}$). Según reportes por ALA (Autoridad Local del Agua-Ayacucho), el arsénico total en el año 2015 fue de $0,225 \text{ mg.L}^{-1}$, en el año 2016 el análisis arrojó $0,21368 \text{ mg.L}^{-1}$ y en el año 2017 la concentración de arsénico total fue de $0,2132 \text{ mg.L}^{-1}$. Estos resultados indican que el agua del río Hatunpampa no puede ser utilizado en la ganadería, en la agricultura, en la piscicultura; mucho menos como agua de consumo. Así mismo, los resultados de los análisis realizados en el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada-UNI arrojan para el arsénico total de $0,054 \text{ mg.L}^{-1}$. Por tal motivo, el trabajo de investigación se aplicó a este caso en particular, para poder solucionar la problemática del arsénico en el agua superficial.

1.3. Formulación del problema

1.3.1. Problema general

¿Cuál es el grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportados sobre carbón modificado?

1.3.2. Problemas secundarios

- ¿Qué características físico-químicas tendrá la muestra de los minerales naturales de óxido de hierro para la adsorción de arsénico en aguas superficiales?
- ¿Cuáles serán los parámetros que garantizan un alto grado de adsorción del arsénico de aguas superficiales empleando minerales naturales de óxidos de hierro?
- ¿Cómo soportar en carbón modificado los minerales naturales de óxido de hierro para obtener un material con alto grado de adsorción de arsénico en agua superficial?

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo general

Determinar el grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportados sobre carbón modificado.

1.4.2. Objetivos específicos

- Realizar la caracterización físico-química de la muestra de los minerales naturales de óxido de hierro para la adsorción de arsénico en aguas superficiales.
- Evaluar los parámetros que garantizan un alto grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando los minerales naturales de óxido de hierro.
- Determinar el método para soportar en carbón modificado los minerales naturales de óxido de hierro para obtener un material con alto grado de adsorción de arsénico en agua superficial.

1.5. JUSTIFICACIÓN

1.5.1. Científico

La presente investigación es una oportunidad para incrementar el conocimiento existente en el estudio de los óxidos de hierro natural provenientes de yacimientos mineros y su acondicionamiento físico-químicos para la adsorción de arsénico.

1.5.2. Social

El estudio aportará la remoción del arsénico de las aguas superficiales que han sido contaminadas ya sea de manera natural o antropogénica con arsénico, a fin de mejorar la calidad de estas aguas para ser destinadas al consumo, evitando las enfermedades asociadas a este elemento.

1.5.3. Económico

Existen tecnologías que eliminan el arsénico de las aguas naturales empleando óxidos de hierro sintéticos, fabricados en laboratorios, de alto costo comparativo respecto a los óxidos naturales. El estudio permitirá ofrecer un insumo de bajo costo en el proceso de adsorción-remoción de arsénico a partir de aguas superficiales.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

A nivel internacional

En los diferentes países del mundo se están desarrollando numerosas técnicas de remoción de arsénico con el objetivo de cumplir con los límites máximos permisibles establecidos por las agencias internacionales como la Organización Mundial de la Salud-OMS y Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos-USEPA con siglas en inglés. A continuación, se cita lo más relevante.

- Aredes et al., (2012) señalaron que el óxido de hierro natural es eficaz para remover el arsénico del agua natural. Pero, no se han realizado investigaciones para evaluar la viabilidad del uso de minerales de óxido de hierro naturales para el tratamiento del agua. El tratamiento exitoso del agua para eliminar el arsénico requiere un entendimiento de la química del arsénico y las interacciones químicas entre el arsénico y los minerales de óxido de hierro. Se realizó un estudio para evaluar hematita, magnetita, goethita y suelo de laterita rico en hierro como adsorbentes de arsénico. Se realizaron mediciones electroacústicas para evaluar la naturaleza de la adsorción de arsénico. Las pruebas de adsorción mostraron que la laterita rica en hierro era más efectiva para la eliminación del arsénico, seguida de goethita, magnetita y hematita. Esto se atribuyó a la superficie específica más alta de los minerales respectivos, por ello la composición mineralógica de estas muestras se determinaron por difracción de rayos X con análisis Reitveld y las áreas de superficie específica fueron medidas con un equipo de

Quantasorb de Quantachrome (método de medición de porosidad y área de superficie BET) (Brouaver et al. Citado por Aredes et al. 2012). Llegando a la conclusión de que la laterita demostró ser un material rentable y eficiente para la remoción de arsénico del agua a un amplio rango de pH.

- Giménez et al., (2007) realizaron un estudio en el que se ha estudiado la adsorción de As (III) y As (V) en diferentes óxidos de hierro naturales (hematita, magnetita y goethita) en función de diferentes parámetros. La cinética de sorción parece ser más rápida para goethita y magnetita que para hematita. La variación del arsénico adsorbido por los tres sorbentes diferentes en función de la concentración de arsénico en equilibrio en solución se ha equipado con una isoterma de Langmuir no competitiva. La mayor adsorción de As (III) se observó en la superficie de la hematita en todo el rango de pH en comparación con la goethita y la magnetita. La superficie de los minerales naturales estudiados en este trabajo se ha determinado mediante la metodología BET llegando a la conclusión de que estos minerales de óxido de hierro natural son candidatos para la adsorción de As (III) y As (V), además, estos materiales son abundantes en la naturaleza y de costo relativamente bajo en comparación con otros procesos.
- W. Zhang et al., (2004) realizaron un estudio en el que los minerales de hierro naturales fueron probados como adsorbentes para la eliminación de arsénico del agua contaminada. Los parámetros investigados incluyeron pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto, concentración de arsénico y presencia de especies interferentes. Se encontró que el mineral de hierro que contiene principalmente hematita es muy efectivo para la adsorción de arsénico. El As (V) se redujo de 1 mg.L^{-1} a menos de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ (límite estándar de EE. UU. para agua potable) en el rango de pH óptimo 4,5-6,5 usando una dosis de adsorbente de 5 g.L^{-1} . Los datos experimentales se ajustaron a la expresión de velocidad de primer orden y al modelo de isoterma de Langmuir. La capacidad de adsorción se estimó en $0,4 \text{ mg de As (V)/g de adsorbente}$. La presencia de silicato y fosfato tuvo efectos negativos significativos en la adsorción de arsénico, mientras que el sulfato y el cloruro aumentaron ligeramente. El efecto negativo del silicato podría minimizarse operando a un pH alrededor de 5. La interferencia del fosfato requeriría el uso de una dosis relativamente alta del adsorbente para alcanzar niveles de arsénico que se ajusten a los estándares del agua potable.

- Arcibar-Orozco et al., (2014) debido a la gran cantidad de problemas toxicológicos que causa la presencia de As (V) en los suministros de agua señalaron que la adsorción de As (V) por carbonos activados modificados con hierro fueron una alternativa interesante para la eliminación del arsénico(V) de las soluciones acuosas. Sin embargo, ha surgido la pregunta de cuál de las propiedades del carbón activado tiene impacto durante la absorción de As (V). Se estudió la influencia de las características texturales y químicas de varios carbonos activados (CA), no modificados y modificados con nanopartículas de oxihidróxido de hierro, para la eliminación del arsénico (V) de la solución acuosa. Se determinaron el área de superficie (S_{BET}), el volumen de microporos, la carga superficial y el contenido de hierro de 28 muestras de carbón activado. Los resultados mostraron que la superficie SBET de estos materiales varían de 388 a 1747 m^2/g , el punto de carga cero de pH (pH_{PZC}) de 3 a 11 y el contenido de hierro varía de insignificante alrededor del 2%. Un análisis detallado de los datos demostró que el parámetro más importante del carbón activado al eliminar el arsénico (V) del agua es el pH_{PZC} (52,5% de la contribución); sin embargo, la presencia de hierro es indispensable para mejorar la capacidad de adsorción (en un 36,5%). Un modelo empírico indicó que para eliminar efectivamente el arsénico del agua es deseable un carbón activado básico con un contenido de hierro de alrededor del 1%. Las isothermas de adsorción de arsénico (V) en condiciones normales demostraron que los materiales estudiados tienen un gran potencial para el pulido del agua. Finalmente, se sugiere que la captación de arseniato por carbón activado modificado con hierro se realizó mediante dos mecanismos simultáneos: intercambio de ligandos con partículas de oxihidróxido de hierro y atracción electrostática en el carbón activado básico.
- Gallios et al., (2017) señalaron que la eliminación del arsénico se realiza generalmente ya sea por coagulación con sales de hierro o por adsorción con óxidos de hierro o alúmina activada. Sin embargo, estos materiales, aunque son muy eficientes para el arsénico, normalmente no eliminan otros constituyentes indeseables de las aguas, como el cloro y los compuestos organoclorados, que son el resultado de la cloración del agua. El carbón activado tiene esta afinidad por los compuestos orgánicos, pero no elimina el arsénico de manera eficiente. Por ello, realizaron una investigación sobre los carbonos activados modificados con hierro los cuales se investigaron como sorbentes alternativos para la eliminación de arsénico (V) de las soluciones acuosas. Además, los carbonos activados modificados con propiedades magnéticas

pueden separarse fácilmente de las soluciones. En tal investigación, utilizaron un método simple y eficiente para la preparación de los carbonos activados de $\text{Fe}_3(\text{Mn}^{2+})\text{O}_4$ (M:Fe y/o Mn) magnéticos. Los carbonos activados se impregnaron con soluciones precursoras magnéticas y luego se calcinaron a 400 °C. Los carbonos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (XRD), isothermas de adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM), magnetómetro de muestra vibrante (VSM), espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), finalmente se evaluaron el rendimiento de adsorción para As (V).

Nacional

Morales Cabrera et al (2017), realizaron el análisis de arsénico como arsénico total en el agua potable y de riego en el departamento de Trujillo y zonas aledañas como canal Mochica, bocatoma Santa Lucía, totorales Huanchaco y laguna Toledo. Dando como resultado un promedio de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsénico total. Así mismo, Carolina Lloja Llanos (2022), realizó una investigación en la región de Tacna en varios ojos de agua en la zona rural. Obteniéndose un promedio de 38 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Estos trabajos de investigación se centran básicamente en la recopilación de datos estadísticos sobre la presencia de arsénicos en el Perú y la situación de la salud de las personas afectadas.

Estudios similares fueron realizados por Villa-Gonzales et al (2018), en tres anexos del distrito de Inclán, provincia de Tacna, departamento de Tacna. Encontrándose niveles altos ($>50 \mu\text{g.L}^{-1}$) de arsénico en agua de consumo como agua potable en zonas rurales. Éste trabajo de investigación se centra básicamente en la elaboración de filtros domiciliarios con el objetivo de remover arsénico presente en agua entubada. El sistema estuvo compuesto de un filtro tradicional de arena y un filtro de material adsorbente de hierro cerivalente estabilizado en quitosano.

Local

Chauca (2019), realizó una investigación sobre la remoción de arsénico en el agua de consumo de Centro Poblado de Pisca-Huamanga. En el cual se ha encontrado niveles altos de arsénico (24,40 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Frente a esta problemática desarrolló adsorbentes a partir de cenizas de eucalipto y carbón mineral logrando remover 71,31% ; logrando cumplir con la legislación peruana dada en el Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM. Así mismo, en el marco del desarrollo del Proyecto 078-2018 FONDECYT, en el río Hatunpampa (Vinchos) (río que aporta a la agricultura y criaderos de

trucha) y en el agua de consumo de la localidad de Pischa se han encontrado niveles de arsénico que superan los $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$. Estos resultados fueron obtenidos en el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería-Lima.

2.2. Aguas superficiales

El agua, sin dudas es un factor estratégico para el desarrollo de la sociedad, es considerada en la actualidad un recurso multifuncional y escaso, y su importancia la convierte en un factor decisivo de la calidad de vida de las personas (Wilson et al., 2010). Debido a esto, uno de los principales desafíos que enfrenta el Perú, es el abastecimiento de agua en cantidad y calidad adecuada para sus habitantes.

Las Naciones Unidas ha declarado como un derecho humano el acceso a agua potable por las poblaciones de todo el Planeta (Zhang, et al., 2004). A pesar de ello, un importante porcentaje de la población rural carece de este acceso y está particularmente afectada por enfermedades hídricas. Entre los contaminantes presentes en aguas subterráneas y superficiales, especialmente las utilizadas para consumo humano y producción de alimentos, el arsénico (As) ocupa un lugar relevante debido al impacto sobre la salud que trae aparejada su ingesta (Zouboulis & Katsoyiannis, 2002).

2.2.1. Estándar de calidad del agua para el arsénico

El Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM señala que el numeral 31.1 del artículo 31 de la Ley N° 28611, Ley General del Ambiente, define al Estándar de Calidad Ambiental como *“la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente”*. De manera específica y conforme se señala líneas adelante, el ECA de agua es una unidad de medida para determinar el uso que puede darse a un cuerpo de agua en función a la calidad que presenta, ya sea por sus valores naturales o por la carga contaminante a la que pueda estar expuesta.

En el Perú, desde la Ley de Aguas (Decreto Ley N° 17752 de 1969) y luego con la Ley de Recursos Hídricos (Ley N° 29338 del año 2009); se señala que los ECA de Agua deben fijarse en función a

las categorías determinadas en relación al uso que se le va a dar al cuerpo natural de agua como se detalla a continuación.

Tabla 1

Clasificación por categorías de cuerpo de agua natural según ECA

| Categoría | descripción | subcategoría | descripción |
|------------------|--|---------------------|--|
| 1-A | Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable | A1 | Agua que puede ser potabilizada con desinfección |
| | | A2 | Agua que puede ser potabilizada con tratamiento convencional |
| | | A3 | Agua que puede ser potabilizada con tratamiento avanzado |
| 1-B | Aguas superficiales destinadas a la recreación | | |
| 2 | Agua de mar, actividades de extracción y cultivo marino costeras | | |
| 3 | Riego de vegetales y bebida de animales | | |
| 4 | Conservación del ambiente acuático | | |

Fuente: Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM

Cabe mencionar, que los ECA de Agua del Perú se han establecido considerando referentes internacionales. Por ello, la regulación peruana ha empleado, para las aguas destinadas a la producción de agua potable (Categoría 1), preferentemente a las actualizaciones de la Organización Mundial para la Salud (OMS); en caso de aguas para riego de vegetales y bebidas de animales (Categoría 3) se han adoptado las correspondientes a la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO); así como a la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (USEPA). El Límite Máximo Permisible para el arsénico en cuerpos de agua natural en la categoría A se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2*Límite máximo permisible para el arsénico según MINAM*

| Parámetro | Unidad de medida | A1 | A2 | A3 |
|-------------------|------------------|------|------|------|
| inorgánico | | | | |
| Arsénico | mg/L | 0,01 | 0,01 | 0,15 |

Fuente: Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM.

2.3. Arsénico en sistemas de agua natural

El agua potable deriva de una variedad de fuentes, dependiendo de la disponibilidad de agua superficial (ríos, lagos, embalses y estanques) y agua subterránea (acuíferos). El arsénico (As) es un metaloide tóxico y el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre (Baig et al., 2009). Según Singh, (2017) el arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y en la biósfera (aprox. 5×10^{-4} % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales como la minería y la fundición de metales, o el uso en biocidas. Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo.

Los niveles de As en el ambiente son variables. El As puede adsorberse o desorberse de partículas, y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con el oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por la acción de microorganismos (Ning, 2002). Los recursos de agua superficial (río, canal y lago) están menos contaminados por As, mientras que contenidos relativamente más altos pueden ocurrir en aguas subterráneas (10-70 mg.L⁻¹), como resultado de su aporte de fuentes geotérmicas (Ortega-Guerrero, 2003).

El arsénico en sistemas acuáticos predomina como especies inorgánicas, al respecto Thirunavukkarasu et al., (2003) explica que en ambientes aeróbicos prevalece el arseniato [As (V)]

y en ambientes anaeróbicos existe el arsenito [As (III)]; según estudios realizados por Giménez et al., (2007) el arsenito es más tóxico que el arsenato porque reacciona con los grupos sulfhidrilo de la cisteína en proteínas lo que ocasiona la inactivación de la enzima generando el primer modo de toxicidad por el arsénico en el organismo. Los estudios de la literatura muestran que el arsénico en el agua plantea riesgos para la salud de los humanos, como queratosis de hiper e hipopigmentación, enfermedad del pie negro, hipertensión, enfermedades cardiovasculares y diabetes, y también cánceres típicos de piel, pulmón y vejiga (Milton et al., 2004). Entonces, la contaminación del arsénico en los cuerpos de agua naturales es un problema grave y causa varios problemas en la salud. Por ello, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (USEPA) y la OMS establecen su límite máximo permisible de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. En Perú, el Ministerio del Ambiente según el decreto supremo N° 004-2017-MINAM establece el Estándar de Calidad Ambiental (ECA) para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable categoría A para arsénico de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.1. Especies de arsénico

Según estudios realizados por L. Zhang et al., (2017) citado por Gallegos-García et al., (2012) fundamenta lo siguiente:

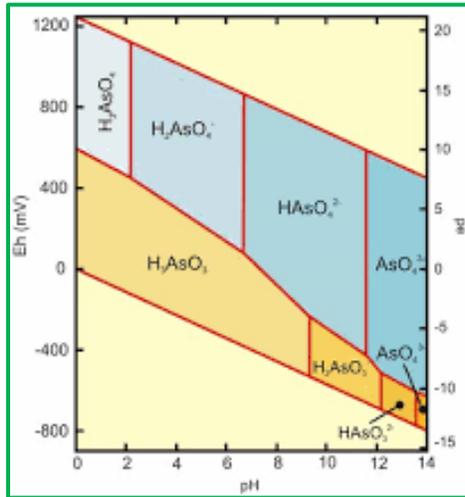
Las especies de arsénico dependen del pH de la solución:

- ✓ Las especies de As (V) solo son estables en los rangos de pH correspondientes, por ejemplo, $\text{pH} < 2$ para H_3AsO_4 , $\text{pH} 2-7$ para H_2AsO_4^- , $\text{pH} 7-11$ para HAsO_4^{2-} , $\text{pH} > 12$ para AsO_4^{3-} .
- ✓ As (III) es estable a $\text{pH} < 9$ en forma de H_3AsO_3 neutro, $\text{pH} 9-12$ en H_2AsO_3^- , $\text{pH} 12-13$ en HAsO_3^{2-} y $\text{pH} > 13$ en AsO_3^{3-} , respectivamente.

También Aredes et al., (2012) dice que el pH, el potencial redox, la presencia de otros iones y la actividad microbiana también son los factores que afectan la especiación del arsénico en el agua. La movilidad del arsénico, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (**Figura 1**). Tanto el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad. El As (V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} ; pK_{a1} : 2,3; pK_{a2} : 6,8 y pK_{a3} : 11,6), mientras que el As (III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} ; pK_{a1} : 9,2; pK_{a2} : 12,7).

Figura 1

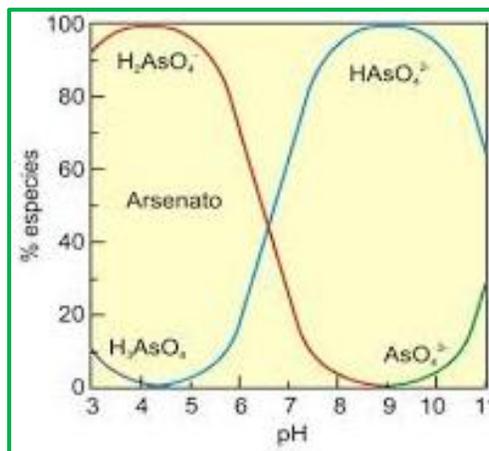
Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O



Fuente: (Singh, et al., 2004)

Figura 2

Especies de As (V) en función del pH



Fuente: (Ortega-Guerrero, 2003).

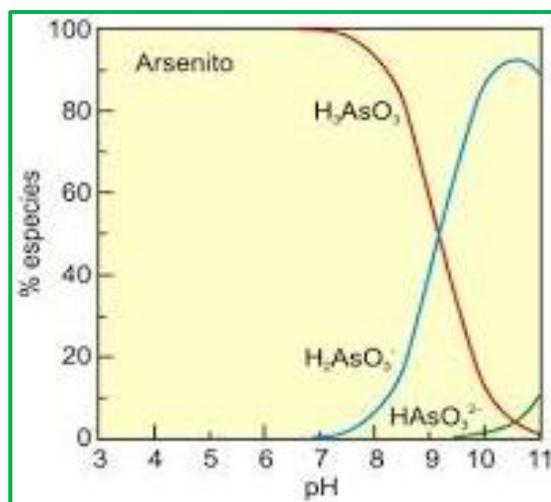
El As es un elemento particular entre los elementos traza por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes, el estado As (V) predomina sobre el As (III), encontrándose

fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH menores que 6,9, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} .

En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que, en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . En condiciones reductoras, a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra (Ortega-Guerrero, 2003). En la **Figura 2 y 3** se muestra la especiación de As (III) y As (V) en función del pH.

Figura 3

Especies de As (III) en función del pH



Fuente: (Ortega-Guerrero, 2003).

En general, en aguas superficiales, el As (V) predomina sobre el As (III). En aguas subterráneas pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que las concentraciones de As (III) y As (V) dependen de la entrada de As en el sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica.

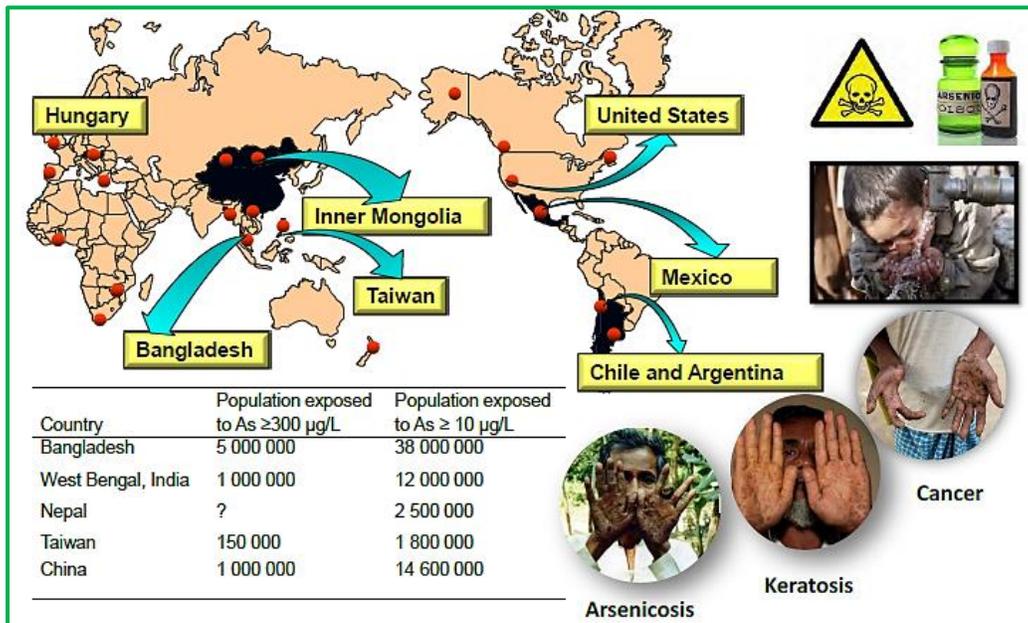
2.4. Presencia de arsénico en diferentes partes del mundo

La ingestión de arsénico está causando serios problemas de salud en todo el mundo, entre los países afectados están; Bangladesh, India, Vietnam, Taiwan, Mongolia, China, Bolivia, México, Brasil, Alemania, Hungría y Estados Unidos de Norte América (Wilson et al., 2010). Las estimaciones indican que millones de personas en todo el mundo están ingiriendo agua con concentraciones de arsénico de hasta $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ suficientemente alta para incitar una amplia gama de enfermedades como arsenicosis, queratosis, hiperqueratosis, cáncer, etc (Mandal & Suzuki, 2002). Para reducir

el problema del arsénico, las organizaciones ambientales de todo el mundo redujeron los límites máximos permitidos de arsénico en el agua. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un límite máximo permitido de arsénico en agua potable de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los principales problemas de salud causados por el agua contaminada con arsénico se esquematizan en la siguiente figura.

Figura 4

Esquemización del problema de salud mundial del arsénico en todo el mundo



Fuente: Adaptado de (Mandal & Suzuki, 2002) citado por (Giménez et al., 2007)

2.4.1. Presencia de arsénico en Perú

La presencia de altas concentraciones de arsénico ($>50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en aguas superficiales (ríos, lagos, riachuelos) y aguas subterráneas (ojos de agua y agua de pozo) que están destinadas al consumo humano, sigue siendo un problema a no resolverse en la sociedad peruana (George et al., 2014b, 2014c). Por ello, en los últimos años se han recibido muchas denuncias no respondidas.

Según estudios recientes, en ciudades como Puno, Lima y Junín superan los $0,010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de arsénico en cuerpos de agua, límite máximo permisible establecido por el Ministerio del Ambiente (MINAM) (El-Sayed & Bandosz, 2004). En la **Tabla 3** se detalla las concentraciones de arsénico según tipo de fuente.

Tabla 3*Concentración de arsénico por distrito y tipo de fuente*

| Departamento | Distrito | Comunidad | Personas afectadas | Tipo de fuente | Presencia de arsénico (mg/L) |
|---------------------|-----------------|------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Puno | Caracoto | Caracoto | 6 000 | Agua subterránea | 0,113 |
| Puno | Juliaca | Taparachi | 4 000 | Agua subterránea | 0,062 |
| Puno | Taraca | Ramis | 10 000 | Agua subterránea | 0,0296 |
| Lima | Rímac | Rímac | ----- | Riberas del río Rímac | 0,0217 |
| Junín | La Oroya | La Oroya | 10 000 | Agua municipal | 0,010 |

Fuente: (El-Sayed & Badosz, 2004)

Según el informe realizado por el Centro de Operaciones de Emergencia Nacional COEN, en septiembre de 2016 en la Provincia de Mórrope-Lambayeque, la calidad química del pozo de agua que está destinada para el consumo humano, tiene alto contenido de arsénico, el cual tiene impacto negativo en la vida y salud de las personas.

Tabla 4*Personas afectadas por el alto contenido del arsénico en los pozos de agua*

| Departamento | Distrito | Personas afectadas | Pozos de agua afectado | Presencia de Arsénico (mg/L) |
|---------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Lambayeque | Mórrope | 15 783 | 14 | > 0,03 |

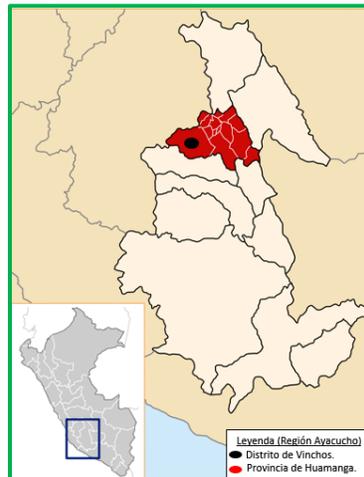
Fuente: Sistema de Información Nacional Para la Respuesta y Rehabilitación (SINPAD).

Cabe señalar, que las autoridades conjuntamente con el director del INDECI-Lambayeque hacen una declaratoria de emergencia por 60 días según Decreto Supremo N° 047-2018-PCM en 11 localidades del distrito de Mórrope en el año 2016 por la problemática del arsénico en los pozos de agua.

2.4.2. Presencia de arsénico en la provincia de Huamanga-Ayacucho.

Figura 5

Localización del distrito de Vinchos, provincia Huamanga



En el Departamento de Ayacucho, hasta el momento no se han desarrollado estudios referidos al arsénico en ojos de agua que están destinadas al consumo humano en zonas rurales, o en aguas superficiales (Ríos) que están destinadas a l uso en la agricultura, ganadería, piscicultura y otros. En el marco del desarrollo del Proyecto 078-2018 FONDECYT, en el Río Hatunpampa-Vinchos (**Figura 6**) se ha encontrado niveles de arsénico que superan los $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$, tal como se muestra en la **Tabla 5.**

Figura 6

Ubicación del punto de muestreo



Nota. Imagen tomada por Google Earth del punto de muestreo del agua del río Hatunpampa (Vinchos).

Tabla 5*Cantidad de personas afectadas por As en el Departamento de Ayacucho*

| Departamento | Distrito | Comunidad | Personas afectadas | Tipo de fuente | Presencia de Arsénico (mg/L) |
|---------------------|-----------------|------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Ayacucho | Vinchos | Ccatumpampa | 500 | Agua superficial | 0,0546 |
| Ayacucho | Ayacucho | Pischa | 100 | Agua subterránea | 0,0410 |

Fuente: Resultados de análisis en Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada-UNI.

De igual manera, el agua de consumo de la localidad de Pischa no cumple con los límites máximos permisibles según la **Tabla 5**.

2.4.3. Procesos de remediación de la contaminación del As en aguas superficiales

Remoción de arsénico

La remoción de arsénico de aguas superficiales no es una tarea fácil debido a los altos niveles de purificación que se tienen que obtener para cumplir con los ECA. Hay varias metodologías disponibles para la remoción de arsénico; su eficiencia depende de las características del agua superficial, el volumen a tratar y las concentraciones objetivas (Arcibar-Orozco et al., 2014). Convencionalmente, existen varios métodos para remover el arsénico. Estos métodos incluyen coagulación y floculación, precipitación, adsorción e intercambio iónico, filtración por membrana. Métodos alternativos como la oxidación de ozono, la biorremediación y los tratamientos electroquímicos (Choong et al., 2007). A continuación, se describe cada método:

2.4.3.1. Coagulación y floculación

Es uno de los métodos comúnmente empleados para la eliminación de arsénico. La coagulación es la desestabilización de los coloides al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados. Los coagulantes catiónicos proporcionan cargas eléctricas positivas para reducir la carga negativa (potencial zeta) de los coloides. Como resultado, las partículas colisionan para formar partículas más grandes. Se requiere una mezcla rápida para dispersar el coagulante por todo el líquido. La floculación es la acción de los polímeros para formar puentes entre las partículas de masa más grandes o flóculos y unir las partículas en grandes aglomerados o grupos. Teniendo todo esto en

mente, en este proceso se agrega un agente químico "coagulante" al agua contaminada y se remueve el As (V) en la suspensión coloidal. Los coagulantes comunes para la eliminación de As son; alumbre, cloruro férrico, sulfato férrico, quitina y polímeros (Zouboulis & Katsoyiannis, 2002). La floculación-coagulación elimina aniones de forma no selectiva, su eficacia real de eliminación depende en gran medida de la calidad del agua cruda (Arcibar-Orozco et al., 2014).

2.4.3.2. Intercambio iónico

Para la eliminación de arsénico, una resina de intercambio iónico, generalmente cargada con iones cloruro en los "sitios de intercambio", se coloca en recipientes. El agua que contiene arsénico se pasa a través de los vasos y el arsénico "intercambia" por los iones de cloruro. El agua que sale del recipiente es más baja en arsénico, pero más alta en cloruro que el agua que ingresa al recipiente (Demarco et al., 2003). El precio de intercambiadores iónicos es alto y la presencia de cloruro es un nuevo problema en el agua tratada.

2.4.3.3. Filtración por membrana

La separación de membrana se aborda como un proceso impulsado por presión. Los procesos impulsados por presión se dividen comúnmente en cuatro categorías superpuestas de selectividad creciente; microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) e hiperfiltración u ósmosis inversa (RO). El MF se puede utilizar para eliminar bacterias y sólidos en suspensión con tamaños de poro de 0,1 a micras. UF eliminará coloides, virus y ciertas proteínas con un tamaño de poro de 0,0003 a 0,1 micras. NF se basa en el rechazo físico basado en el tamaño molecular y la carga. Los tamaños de poro están en el rango de 0,001 a 0,003 micras. El RO tiene un tamaño de poro de aproximadamente 0,0005 micras y puede usarse para la desalinización. Se requieren altas presiones para que el agua pase a través de la membrana desde una solución concentrada a diluida. En general, la presión de conducción aumenta a medida que aumenta la selectividad. De estas cuatro categorías, la nanofiltración se considera uno de los métodos que se pueden utilizar para reducir la concentración de arsénico en el agua potable (Arcibar-Orozco et al., 2014).

2.4.3.4. Procesos de precipitación

Los procesos de precipitación más empleados son; coagulación de alumbre, coagulación de hierro, ablandamiento de la cal (Choong et al., 2007). La precipitación de alumbre puede eliminar sólidos

y metales disueltos. El arsénico retirado del agua estaría contenido en el lodo de alumbre (Kartinen & Martin, 1995). En la coagulación de hierro, se agrega un compuesto de hierro, como una sal férrica (por ejemplo, cloruro férrico o sulfato férrico) al agua no tratada. El arsénico se combina con el hierro para formar un precipitado (oxihidróxido de hierro en forma de lodo) que se deposita en el clarificador. Después del clarificador, se emplea un filtro que elimina las partículas de hierro/arsénico (X. Meng et al., 2001). En la tecnología de ablandamiento de la cal, se eliminan otras sustancias del agua que no sean la dureza (iones de calcio y magnesio). El arsénico también se puede eliminar por ablandamiento del agua por cal. Este proceso solo se justifica cuando se requiere un agua blanda (Kartinen & Martin, 1995). El alto volumen de desechos generados y su eliminación hace que la precipitación sea difícil de aplicar para la eliminación de arsénico (Choong et al., 2007).

2.4.3.5. Adsorción

La adsorción es probablemente la técnica más sostenible que se puede aplicar para la remoción de arsénico de las soluciones acuosas (Sarkar et al., 2008 citado por Arcibar-Orozco et al., 2014). El éxito de la operación depende de la concentración de arsénico en el afluente, el volumen de agua a tratar y la capacidad de adsorción del adsorbente porque este proceso implica la separación de una sustancia de una fase acompañada de su concentración en la superficie de otra. La adsorción física es causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas entre las moléculas de adsorbato y los átomos que componen la superficie adsorbente (Choong et al., 2007). Por lo tanto, los adsorbentes se caracterizan primero por propiedades superficiales como el área superficial y la polaridad.

Una de las opciones más atractivas de control de la contaminación por arsénico de las aguas superficiales es la adsorción. Líneas abajo, se describen los fundamentos de la adsorción.

2.5. Fundamentos de adsorción

La adsorción es el término asociado a un proceso interfacial de moléculas de transferencia de masa (adsorbato) desde una fase fluida (líquido o gaseoso) a una superficie sólida (adsorbente). Cuando los adsorbatos están en contacto con una superficie sólida, estos llenan los poros del adsorbente para equilibrar la tensión superficial del sólido. El proceso continúa hasta que el sistema termodinámico está en equilibrio.

La adsorción se puede dar de dos maneras, una adsorción física, que involucra solo fuerzas intermoleculares relativamente débiles, y la quimisorción, que implica esencialmente la formación de un enlace químico entre la molécula de sorbato y la superficie del adsorbente. Aunque esta distinción es conceptualmente útil, muchos casos son intermedios y no siempre es posible clasificar un sistema en particular de manera inequívoca (Choong et al., 2007).

La adsorción física se puede distinguir de la quimisorción de acuerdo con uno o más de los siguientes criterios según Arcibar-Orozco et al., 2014

- ✓ La adsorción física no implica compartir o transferir electrones y, por lo tanto, siempre mantiene la individualidad de las especies que interactúan. Las interacciones son completamente reversibles. La quimisorción implica enlaces químicos y es irreversible.
- ✓ La adsorción física no es específica del sitio; Las moléculas adsorbidas son libres de cubrir toda la superficie. Esto permite mediciones de área superficial de adsorbentes sólidos. En contraste, la quimisorción es específica del sitio; las moléculas quimisorbidas se fijan en sitios específicos.
- ✓ El calor de la adsorción física es bajo en comparación con el de la quimisorción.

La quimisorción se caracteriza principalmente por grandes potenciales de interacción que conducen a altos calores de adsorción que se aproximan al valor de los enlaces químicos.

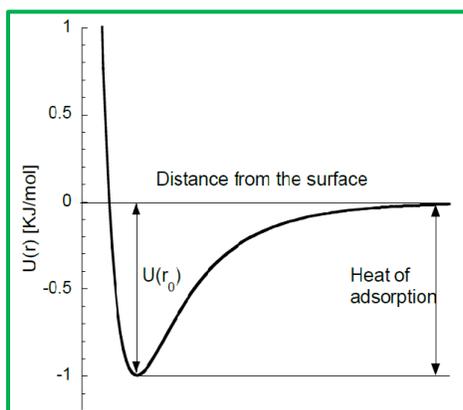
El potencial de Lennard-Jones (LJP) (Sarkar et al., 2008), describe el rango de fuerza entre el adsorbato-adsorbente. Esto define las fuerzas atractivas y repulsivas que actúan sobre una molécula en función de su distancia desde la superficie. La **Figura 7**, describe el LJP de un proceso de adsorción típico. Como se puede ver, cuando el adsorbente se acerca a la superficie del sólido, pasa a través de un mínimo de energía conocida como pozo potencial $[U(r_0)]$ en el cual se equilibra con las energías superficiales del sólido. La energía asociada con el proceso es el calor de adsorción.

Dependiendo de la energía de interacción adsorbato-adsorbente, la adsorción puede clasificarse en fisorción y quimisorción. La fisorción se asocia normalmente con la atracción "no específica" de moléculas por fuerzas secundarias como la atracción electrostática (es decir, las fuerzas de Van der Waals). La energía de adsorción es inferior a 20 Kcal.mol^{-1} y la naturaleza del proceso es en

principio reversible (Sarkar et al., 2008). Por otro lado, el término quimisorción implica la formación de un enlace "específico" entre la superficie adsorbente y el adsorbato. Las energías asociadas están en el mismo orden que las reacciones químicas ($20-100 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) y están restringidas a una formación de monocapa.

Figura 7

El potencial de Lennard-Jones para una molécula de adsorbato



Fuente: (Arcibar-Orozco et al., 2014).

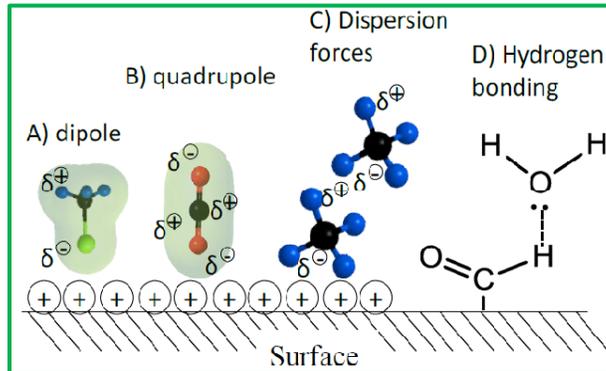
2.5.1. Fuerzas de interacción en la adsorción

Las fuerzas de interacción entre la superficie sólida y las moléculas de adsorbato son similares a las fuerzas de Van der Waals (repulsión/atracción) originadas por la interacción de dipolos, cuadrupolos y fuerzas de London (fuerzas dispersivas). Las fuerzas atractivas que involucran a los electrones y núcleos del sistema son de origen electrostático y se denominan fuerzas de dispersión.

La figura 8A representa las fuerzas de atracción dipolo - dipolo entre los lados positivo y negativo de las moléculas (Mcmurry., 2017), figura 8 B interacciones cuadrupolo que se dan en moléculas simétricas como el CO_2 (Arcibar-Orozco et al., 2014), figura 8 C las fuerzas de dispersión se dan por formación de dipolos instantáneos, y por último Fig. 8 D representa el enlace de hidrógeno es una forma más fuerte de interacción dipolo.

Figura 8

Interacciones polares de adsorbatos y superficies sólidas



Fuente: (Arcibar-Orozco et al., 2014).

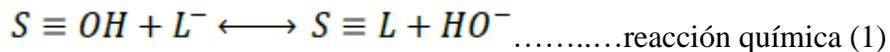
2.5.2. Complejo de superficie

La complejación de la superficie ocurre entre los grupos reactivos de la superficie y las moléculas de adsorbato que pueden estar en fase líquida o gaseosa. Sarkar et al., 2008 refiere la complejación de la superficie especialmente para aniones como arseniato o arsenito.

2.5.2.1. Complejos de la esfera interna

En solución acuosa, los iones están rodeados por moléculas de agua que forman esferas de hidratación. Se forma un complejo de esfera interna cuando se reemplaza la primera capa de hidratación del adsorbato y el ion forma un enlace directo con la superficie del sólido (Giménez et al., 2007). Este proceso es diferente de la adsorción física en la que los iones se unen a la superficie sin perder su primera capa de coordinación. La naturaleza de los complejos de la esfera interna depende de la carga del ion adsorbente (Sarkar et al., 2008).

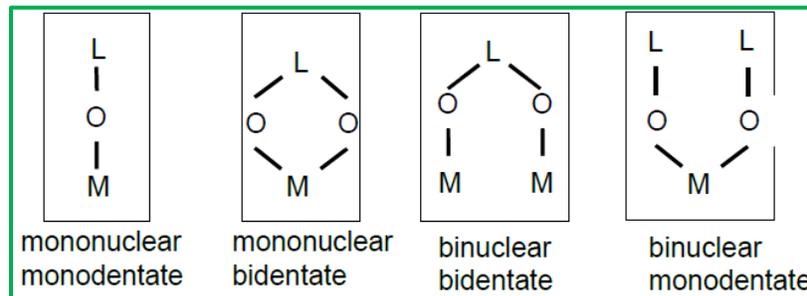
Como los aniones son ligandos, tienen uno o más átomos con un par solitario de electrones y pueden actuar como donantes en enlaces coordinados. El ligando (L^-) se reemplaza luego por el grupo reactivo específico (es decir, hidroxilo) ubicado en la superficie del adsorbente (Rxn. 1).



Varios estudios han demostrado que la coordinación de iones puede realizarse por medio de varias geometrías de coordinación, como se muestra en la **Figura 9**, para el hidroxilo presente en la superficie de los adsorbentes de óxidos metálicos.

Figura 9

Geometrías de complejación de coordinación entre oxidantes metálicos y ligandos



Fuente: (Arcibar-Orozco et al., 2014)

2.5.3. Equilibrio de adsorción

La adsorción de soluciones acuosas implica la concentración del soluto en la superficie sólida. A medida que avanza el proceso de adsorción, el soluto sorbido tiende a desorberse en la solución. Cantidades iguales de soluto eventualmente se adsorben y desorben simultáneamente. En consecuencia, las tasas de adsorción y desorción alcanzarán un estado de equilibrio, llamado equilibrio de adsorción. En el equilibrio, no puede observarse ningún cambio en la concentración del soluto en la superficie sólida o en la solución a granel.

Experimentalmente, una cierta masa del sólido se pone en contacto con una solución que contiene una concentración establecida del adsorbato; una vez que la concentración en la solución es constante, un balance de masa en el reactor produce la masa adsorbida para el adsorbente (Q_{ads}).

$$Q_{ads} = \frac{V}{m_{ads}} * (C_o - C_f) \dots \dots \dots \text{ecuación 1}$$

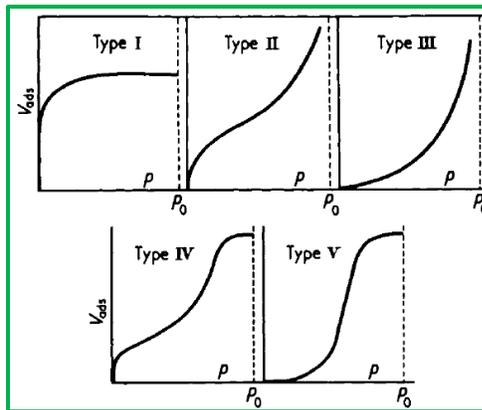
Donde V es el volumen del reactor, m_{ads} es la masa del adsorbente C_o es la concentración inicial de adsorbato y C_f es la concentración final del adsorbato.

La cantidad adsorbida y en solución puede ajustarse mediante varias ecuaciones que describen sistemas isotérmicos específicos, el cual proporciona información cualitativa sobre el proceso de

adsorción y el alcance de la cobertura de la superficie por el adsorbato. La **Figura 10** muestra 5 tipos de isothermas; las isothermas de tipo I están asociadas con sistemas en los que la adsorción no procede más allá de la capa monomolecular (Dimirkou, et al., 2002). Los otros tipos de isothermas implican la formación de múltiples capas.

Figura 10

Las cinco formas típicas de las isothermas para la adsorción física



Fuente: (Dimirkou, et al., 2002)

La isoterma del Tipo I, indica una alta energía de adsorción a baja saturación y microporosidad; la cantidad limitante de adsorción corresponde al volumen de microporos. Una isoterma tipo II como en la Figura 8 está asociada con una muestra no porosa o mesoporosa y corresponde a la adsorción multicapa. El punto de inflexión, indica el punto de finalización de la monocapa. Una isoterma tipo III indica interacciones débiles de adsorbato/adsorbente. La isoterma tipo IV se caracteriza por un circuito de histéresis causado por la condensación capilar: se utiliza para determinar el tamaño de poro. Una isoterma de tipo V es similar a la de tipo IV, pero indica interacciones más débiles y una isoterma de tipo VI está asociada con la adsorción escalonada de múltiples capas.

2.5.3.1. Isotherma de adsorción de Langmuir

Las suposiciones para emplear al modelo de Langmuir, que también se llama el modelo ideal de monocapa localizado, son lo siguiente:

- ❖ Las moléculas se adsorben en sitios definidos en la superficie del adsorbente.

- ❖ Cada sitio puede acomodar solo una molécula (monocapa).
- ❖ El área de cada sitio es una cantidad fija determinada únicamente por la geometría de la superficie.
- ❖ La energía de adsorción es la misma en todos los sitios.

Para la adsorción de la solución por adsorbentes sólidos, la isoterma de adsorción de Langmuir se expresa como:

$$X = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots \text{ecuación (2)}$$

Donde $X = x/m$, la cantidad de soluto adsorbido, x , por unidad de peso de adsorbente, m ; C_e = concentración de equilibrio del soluto; X_m = cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente requerido para la cobertura monocapa de la superficie, también llamada capacidad monocapa; y b = una constante relacionada con el calor de adsorción.

La linealización de la **ecuación 2** se puede escribir en la forma:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{b X_m} + \frac{C_e}{X_m} \dots \dots \dots \text{ecuación (3)}$$

Cuando C_e/X se traza contra C_e , debe resultar una línea recta, que tenga una pendiente $1/X_m$ y una intersección $1/bX_m$. Se puede obtener otra forma lineal dividiendo la **ecuación 3** por C_e .

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \left(\frac{1}{C_e}\right) \left(\frac{1}{b X_m}\right) \dots \dots \dots \text{ecuación (4)}$$

Trazando $1/X$ contra $1/C_e$ debe resultar una línea recta, con una pendiente de $1/bX_m$ y una intersección $1/X_m$.

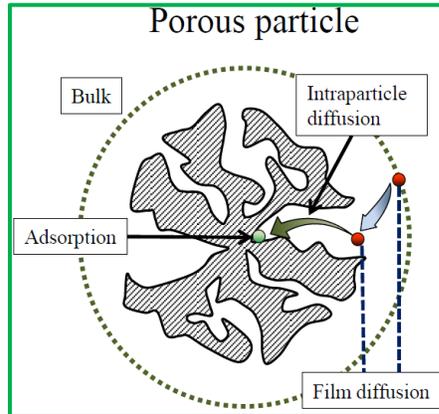
2.5.4. Cinética de adsorción

Según Arcibar-Orozco, et al., (2014) la adsorción de una molécula puede ocurrir en tres etapas: 1) Difusión externa o de película: el adsorbato pasa de la solución a través de la capa límite a la superficie del adsorbente. 2) Difusión interna (transporte molecular): durante esta etapa, el

adsorbato se transporta desde la superficie externa del sólido a través de los poros hasta el sitio de adsorción, y 3) el proceso de adsorción real (**Figura 11**).

Figura 11

Ilustración de la resistencia a la transferencia de masa de sólidos porosos



Fuente: (Arcibar-Orozco et al., 2014).

Hay muchos modelos que describen la velocidad a la que se transporta una molécula desde el seno hasta su sitio de adsorción (**Figura11**). Dependiendo cuál de las tres etapas controla la absorción de los adsorbidos.

2.6. Materiales adsorbentes

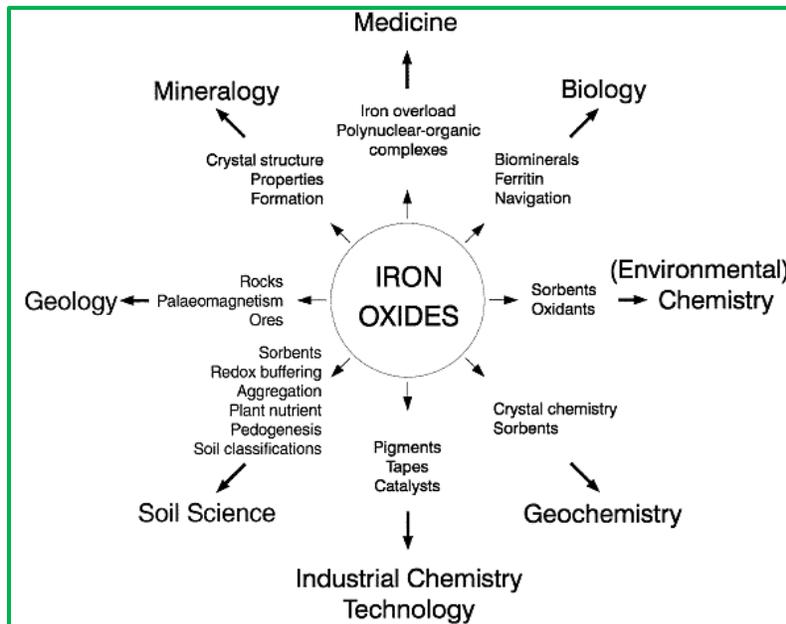
Hay varios materiales disponibles (sintéticos y naturales) para la remoción de arsénico inorgánico del agua. Los materiales más utilizados son; zeolitas, adsorbentes a base de sílice, polímeros, estructuras orgánicas metálicas, óxidos de hierro natural y sintético, así como carbón activado (Mohan & Pittman, 2007). Los minerales naturales de óxido de hierro (magnetita, hematita y goethita) son efectivos para absorber el arsénico, así como óxidos de hierro sintéticos (Aredes et al., 2012). Los minerales de óxido de hierro son abundantes en la naturaleza y relativamente económicos con el cual se podría desarrollar un método simple, asequible y fácilmente disponible para uso doméstico en áreas rurales para eliminar el arsénico del agua potable.

2.6.1. Minerales naturales de óxido de hierro

Los minerales naturales de óxido de hierro es uno de los minerales más abundantes que se encuentra en la naturaleza debido a ello se ha utilizado desde épocas prehistóricas como pigmento natural. Hradil et al., (2003) definen que los minerales de óxido de hierro se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos con o sin agua de hidratación y en estado ferroso o férrico, con propiedades físicas variadas que están asociadas a su forma de cristalización, cabe mencionar que las características físico-químicas del óxido de hierro dependen del tipo de suelo porque son dependientes de las condiciones de formación del suelo. Los óxidos de hierro se componen de Fe junto con O y/o OH, en la mayoría de los compuestos el ion Fe está en el estado trivalente; a excepción de tres compuestos FeO, Fe(OH)₂ y Fe₃O₄ que contienen Fe²⁺ (Cornell & Schwertmann, 2003). Además, la formación de óxidos de Fe (III) involucra predominantemente la meteorización aeróbica de rocas magmáticas (principalmente en la superficie de la tierra) en ambientes terrestres y marinos (Ortega-Guerrero, 2003).

Figura 12

Aplicaciones multidisciplinarias del óxido de hierro natural



Fuente: (Cornell & Schwertmann, 2004)

El interés en estos óxidos se debe a que son muy útiles desde el punto de vista tecnológico en aplicaciones relevantes y de amplio uso como son pigmentos, catalizadores, abrasivos, cementos,

preparación de pinturas, cosméticos y diversos materiales por sus propiedades magnéticas (Romero-Gómez et al., 2013).

2.6.1.1. Tipos de óxido de hierro

Los principales óxidos que forman los minerales naturales de óxido de hierro son; hematita, magnetita y goethita.

a. Goethita

La goethita, de fórmula α -FeOOH, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o HFeO_2 , es óxido férrico hidratado de estructura ortorrómbica, su composición es de; 89,9% Fe_2O_3 y 10,1% H_2O , con un área superficial que está en el rango de 8-200 m^2/g (Shou et al., 2012). Se encuentra en las rocas y en los diversos compartimentos del ecosistema global. Tiene la estructura diáspora que se basa en el empaquetamiento hexagonal cercano de aniones (hcp) (Cornell & Schwertmann, 2003).

La goethita es uno de los óxidos de hierro termodinámicos más estables a temperatura ambiente y, por lo tanto, es el primer óxido que se forma o el miembro final de muchas transformaciones (Y. Meng et al., 2016). En los agregados de cristales masivos, la goethita es marrón oscuro o negro, mientras que el polvo es amarillo y responsable del color de muchas rocas, suelos y depósitos ocreos. La goethita predomina en climas fríos a templados y húmedos. Además, la goetita se produce en asociación con cualquier otro óxido de Fe común. En las regiones más cálidas se asocia comúnmente con la hematita, mientras que en los climas más fríos la ferrihidrita y la lepidocrocita son socios frecuentes.

b. Hematita

La hematita conocida también como óxido de hierro (III), especularita u oligisto, cuya fórmula química es α - Fe_2O_3 tiene una masa de 70% Fe y 30% O; es trigonal del tipo Al_2O_3 , con un área superficial que varía de 2-90 m^2/g (Castagnotto et al., 2021). Es el mineral de óxido de Fe más antiguo conocido y está muy extendido en rocas y suelos. Su color es rojo sangre (griego haima=sangre) si está finamente dividido y negro o gris brillante si es grueso cristalino. La hematita tiene una estructura de corindón (Al_2O_3) que se basa en un empaque de aniones hcp. Al igual que la goetita, es extremadamente estable y a menudo es el miembro final de las transformaciones de otros óxidos de hierro (Cornell & Schwertmann, 2003). La hematita es un

pigmento importante y un mineral valioso; es un componente importante de las llamadas formaciones de hierro en bandas.

c. Magnetita

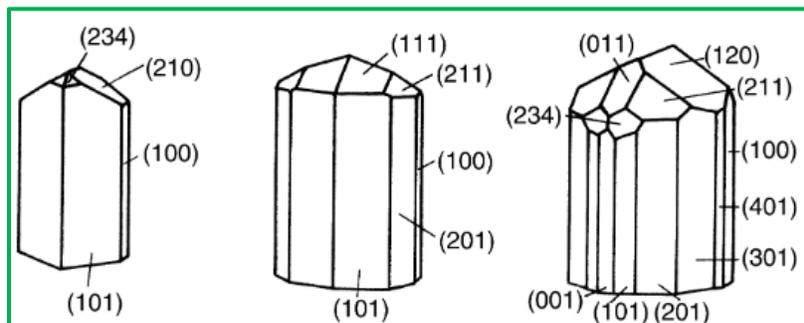
La magnetita, de fórmula Fe_3O_4 , tiene una masa de 72,4% Fe y 27,6% O, se conoce como óxido ferroso férrico de color negro, tiene una forma cúbica, a temperatura elevada, se altera pasando a limonita o hematita teniendo como intermediaria a maghemita (Castagnotto et al., 2021). Es un mineral negro ferrimagnético que contiene Fe (II) y Fe (III). Tiene una estructura de espinela inversa el cual es responsable de las propiedades magnéticas de las rocas. Otros nombres para la magnetita incluyen óxido de hierro negro, mineral de hierro de imán, óxido de hierro II, III, piedra de carga (cuando existe polaridad natural), tetróxido de tri-hierro, ferrita ferrosa, piedra de Hércules y Magneteisenerz (alemán). Algunos de estos nombres se usan actualmente, aunque no se reconocen como nombres minerales.

2.6.1.2. Morfología cristalina

La morfología cristalina es la forma externa del cristal. Las caras que encierran un cristal y le dan su hábito característico se pueden agrupar en formas. Es decir, conjuntos de caras de cristal subyacentes por iones o átomos en la misma relación geométrica y que, por lo tanto, tienen la misma relación con los elementos de simetría de cristal. Tal conjunto de planos está encerrado entre llaves. Las **Figuras 13, 14 y 15** muestran las formas cristalinas de óxido de los óxidos de hierro sintético.

Figura 13

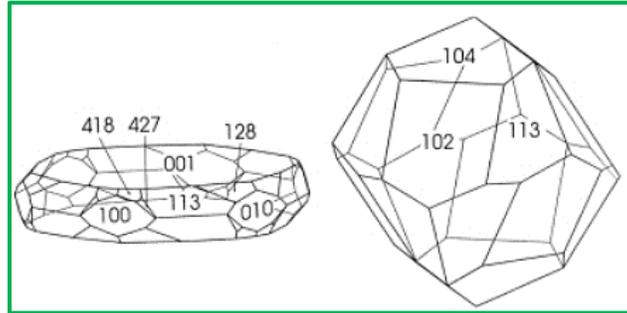
Formas cristalinas de goethita



Fuente: (Cornell & Schwertmann, 2003).

Figura 14

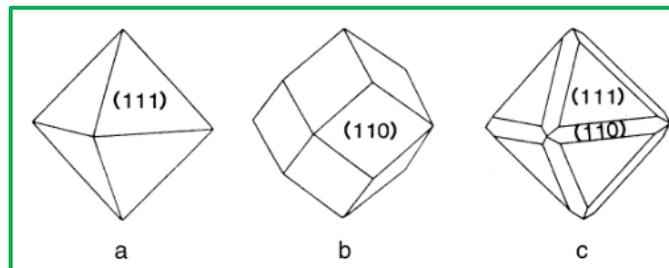
Formas cristalinas de hematita



Fuente: (Cornell & Schwertmann, 2003).

Figura 15

Formas cristalinas de magnetita. a y c) octaedro; b) rombodecaedro



Fuente: (Cornell & Schwertmann, 2003)

Ahora que ya conocemos a los principales óxidos de hierro natural que se pueden encontrar en la naturaleza. A continuación, describiremos la forma de obtener una muestra representativa de los óxidos de un yacimiento minero para poder emplearlas como materiales adsorbentes previa caracterización.

2.7. Muestreo de minerales

2.7.1. Muestreo

Los minerales se encuentran depositados por diversas causas en un lugar ajeno a su origen, por ello, se realiza el muestreo tomando una parte del volumen del total garantizando así, que la muestra sea representativa. Para lograr dicho fin es muy importante llevar a cabo una técnica de

muestreo definida y realizarla con precaución para que pueda considerarse como un promedio seguro (Lambert, 2006).

2.7.2. Técnicas de muestreo

Existen dos técnicas de muestreo; muestreo superficial y muestreo subterráneo. En nuestro caso hablaremos del primero.

2.7.3. Muestreo Superficial

Es necesario contar con los materiales e implementos de seguridad para realizar el muestreo.

a) Equipo de Protección Personal

- ✓ Casco de seguridad adecuado.
- ✓ Guantes de cuero.
- ✓ Anteojos lunas claras de policarbonato antiempañantes.
- ✓ Zapato con punta de acero.

b) Materiales o Equipos de Apoyo

- ✓ Combo 4 libras de una sola pieza.
- ✓ Bolsas para muestras.
- ✓ Etiquetas N° de muestra.
- ✓ GPS (Sistema de Posicionamiento Global).

Hay varios tipos de muestreo superficial, se enfatiza tres de ellos.

2.7.3.1. Por trinchera: (Trench)

Este método es usado en muestreos de desmontes, reconocimientos en afloramientos de vetas, o depósitos superficiales. Consiste en cavar zanjas o trincheras de tamaño adecuado al caso con equipos pesado como tractores orugas o retroexcavadoras sobre oruga. Estas trincheras se realizan normalmente a la corrida de la veta o estructura. Primeramente, se realiza el escarpe y limpieza de terreno dejando el afloramiento expuesto en superficie de roca fresca. Por lo general, los muestreos de trincheras se realizan sistemáticamente en tramos o intervalos iguales equidistantes entre sí. Por ejemplo, cada 5 metros o cada 8 metros dependiendo del área a reconocer (Ueda et al., 2016).

2.7.3.2. Chips sample

Una Chips sample es una muestra compuesta por fragmentos de virutas de esquirlas de roca de un afloramiento. Consiste en obtener trozos de aproximadamente 1” de diámetro en forma irregular en una cierta longitud siguiendo una línea imaginaria, que al igual que las trincheras siempre debe orientarse en forma perpendicular a cualquier posible control lineal. El largo depende de las características del afloramiento y puede variar entre 0,2 a 5 m. Esto último condiciona también la cantidad de muestra, pero la experiencia ha enseñado que el mínimo aceptable es de 0,25 kg aproximadamente (Ueda et al., 2016)

2.7.3.3. Grab sample

Corresponde a una muestra obtenida en materiales sueltos, como desmonte acarreo, aluviales, etc. La muestra puede obtenerse de un solo punto o compositarse desde una serie de puntos establecidos ya sea irregular o regularmente. Se debe obtener un número de muestras suficiente como para caracterizar de la mejor manera el conjunto, pero en general dependerá de las dimensiones de la pila o acarreo. Es recomendable obtener, por lo menos, una muestra por cada 20-25 m² (Ueda et al., 2016).

2.7.4. Conminucion de minerales

Suli et al., (2017) define la conminución como proceso en el cual la energía cinética-mecánica de una maquina u objeto es transferida a un material produciendo en él, fricciones internas y calor que ocasionan su ruptura. Dicho de otra manera, la conminución es un término aplicado a las operaciones de reducción de tamaño (reducción de trozos grandes a fragmentos pequeños de rocas o mineral). En la operación de conminución la energía mecánica-cinética de la máquina de reducción se transforma en energía de deformación y calor sobre el material que es impactado (Suli et al., 2017), el material se rompe porque la resistencia crítica del material llega a excederse debido a un impacto masivo o varios impactos pequeños.

2.7.4.1. Chancado

Para su ejecución se requiere de maquinarias pesadas y muy recias (Weerasekara et al., 2013)

2.7.4.2. Molienda

La molienda constituye la etapa final de la liberación del mineral valioso, el producto que se obtiene es un polvo fino que reúne características apropiadas en tamaño y grado de liberación para luego ser sometido a un proceso de flotación, concentración magnética, electrostática o gravimétrica, etc.

El objeto de la reducción de tamaño de un mineral es la obtención de un producto que posea un determinado tamaño granular, con la finalidad de lograr una buena liberación de la parte valiosa del mineral y así lograr su recuperación con alguno de los métodos de concentración conocido (Suli et al., 2017).

2.7.5. Medida del tamaño de partícula y presentación de la distribución por tamaños

La respuesta de una partícula mineral al tratamiento al que se le someta, dependerá en gran medida de su forma y tamaño, así como de su peso específico, color, textura, susceptibilidad magnética, etc. (Weerasekara et al., 2013). Además, la liberación de las partículas del mineral se hará de acuerdo al número de malla.

2.7.5.1. Tamaño de partícula

Existen varias formas de dimensionar las partículas. Por ejemplo, en el dimensionamiento microscópico el tamaño de partícula es un promedio de muchas dimensiones (longitud y ancho); en tamizado es igual al tamaño de la abertura de la malla cuadrada de un tamaño estándar, la cual retendrá justamente a la partícula (Weerasekara et al., 2013). En la clasificación mediante sedimentación, el tamaño se expresa como el diámetro de una esfera de la misma gravedad específica y velocidad de sedimentación que la partícula en discusión.

2.7.5.2. Serie de tamices o mallas

Los tamices se usan para medir el tamaño y la distribución por tamaños de las partículas. Los cedazos son fabricados con alambres de acero o de aleaciones especiales, los que tejen formando una red cuadrangular de agujeros de diversas dimensiones cuidadosamente normalizadas. La MALLA se define como el número de hilos metálicos (o de aberturas) por pulgada lineal (Ueda et al., 2016).

La serie de tamices normalizados TYLER ha sido adoptada casi universalmente como patrón. La escala estándar en uso es aquella descrita en ASTM E-11-61. La serie de mallas Tyler reúne a satisfacción estas especificaciones. Sin embargo, hay una pequeña diferencia; los cedazos Tyler son identificados por una designación de malla y las mallas U.S (ASTM) por una abertura en milímetros o micrones.

2.7.5.3. Análisis Granulométrico

El tamizado, es el método más elemental y corriente para separar una mezcla de partículas de acuerdo a su tamaño, para este fin se usa tamices patrón, los cuales se disponen formando una batería, pila o nido; colocando la malla de abertura más pequeña en el fondo y el de mayor abertura en la parte superior, y el ciego o colector (bandeja sin aberturas) debajo de la malla más fina (R. Singh et al., 2006). El análisis se lleva a cabo colocando la muestra en el tamiz superior y agitando mecánicamente el nido durante un tiempo definido, de acuerdo a la granulometría del material. Luego se retiran las partículas retenidas en cada tamiz y se pesan.

Con el movimiento del Ro-Tap (tamizador mecánico) las partículas giran alrededor de las aberturas de la malla hasta que su sección transversal más pequeña se presente al tamiz facilitando su paso, y así la partícula suficientemente pequeña pasará fácilmente.

2.8. Técnicas de caracterización de los minerales naturales de óxido de hierro

Las técnicas incluyen la espectroscopía y la difracción.

La espectroscopia produce espectros que surgen como resultado de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El tipo de interacción (transición electrónica o nuclear, vibración molecular o pérdida de electrones) depende de la longitud de onda de la radiación. Las técnicas más ampliamente aplicadas son infrarrojas (IR) y espectroscopía Raman.

La difracción implica la interacción de los rayos X (difracción de rayos X, DRX), electrones (difracción de electrones, DE) o neutrones (difracción de neutrones, ND) con los átomos de un sólido.

La difracción de rayos X (DRX) es la más utilizada. A diferencia de los métodos espectroscópicos y de otro tipo, DRX reconoce el rango regular de átomos de largo alcance en un cristal mediante

el cual se define un mineral (junto con su química) y, por lo tanto, es la herramienta más confiable para la identificación de hierro en particular óxido.

2.8.1. Espectroscopía μ -Raman

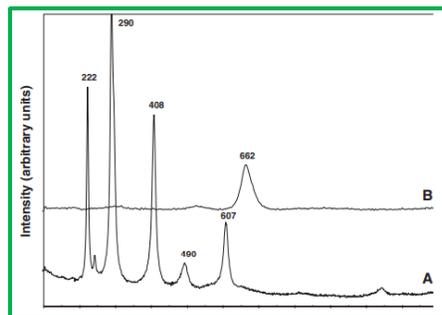
La espectroscopía μ -Raman es, en la actualidad, un método bien establecido para la identificación de fases cristalinas y amorfas; por ejemplo, en aquéllas que constituyen los pigmentos naturales, tales como los óxidos de hierro (Romero-Gómez et al., 2013). Además, se utiliza para identificar una amplia variedad de minerales y en algunos casos, para proporcionar información química y estructural de forma rápida y con una preparación mínima de la muestra. Además, esta técnica puede proporcionar detalles de la estructura de sólidos, que permiten la identificación de un plano cristalográfico dado en minerales o compuestos de interés (Das & Hendry, 2011).

a) Hematita

Según los estudios realizados por Das & Hendry., (2011) en la caracterización de los minerales de hierro empleando la técnica de espectroscopía Raman. Los espectros de hematita sintética muestran bandas fuertes en ~ 222 , ~ 290 y ~ 408 cm^{-1} , siendo la banda en ~ 290 cm^{-1} la más fuerte de las tres. Los espectros también incluyen otras tres bandas débiles, a ~ 230 , ~ 490 y ~ 607 cm^{-1} . Tal como se muestra en la **Figura 16**.

Figura 16

Espectros Raman de fases minerales puras: (A) hematita (B) magnetita

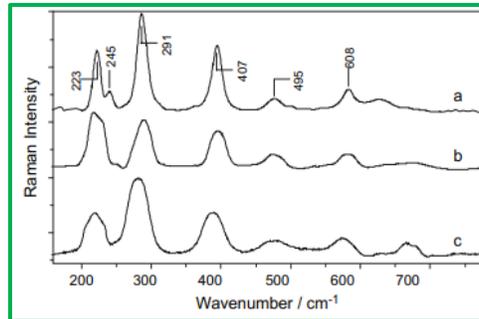


Fuente: (Das & Hendry, 2011)

La hematita natural muestra la presencia de bandas características de espectro Raman que aparecen en la región $200\text{-}700$ cm^{-1} (Legodi & de Waal, 2007) tal como se muestra en la **Figura 17**.

Figura 17

Espectros Raman de hematita de varias fuentes



Nota. El gráfico muestra, a) hematita comercial; (b) hematita de material de partida puro y (c) hematita de escala de molino. Tomado de Legodi & de Waal, 2007.

Tabla 6

Números de onda Raman y asignaciones de los óxidos de hierro natural.

| Componente | Experimento (cm ⁻¹) | Óxido puro (cm ⁻¹) |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Magnetita | 297 | 298 |
| | ----- | 319 |
| | 523 | 540 |
| | 666 | 668 |
| Goethita | 223 | ---- |
| | 297 | 299 |
| | 392 | 400 |
| | 484 | ---- |
| | 564 | 550 |
| Hematita | 674 | ---- |
| | 226 | 225 |
| | ----- | 247 |
| | 292 | 293 |
| | 406 | 412 |
| | 495 | 498 |
| 600 | 613 | |
| 700 | ---- | |

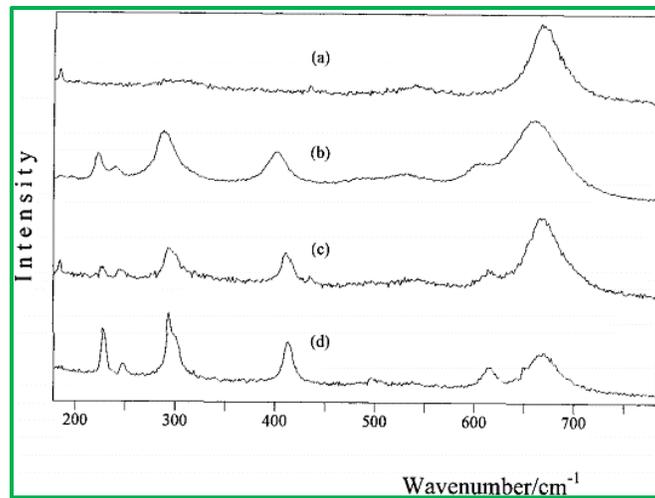
Fuente: (Legodi & de Waal, 2007).

b) Magnetita

La magnetita tiene una estructura de espinela por encima de 119 K, (Oh^7) dando lugar a cinco bandas Raman; tres T_{2g} uno a E_g y uno a A_{1g} (Legodi & de Waal, 2007), en la **Figura 19**, la potencia del láser tiene un efecto claro en la muestra natural de magnetita. El espectro registrado con 0,7 mW es característico de la magnetita, pero cuando la potencia del láser se eleva a 7 mW, aparecen nuevas bandas, lo que lleva a la conclusión de que se está formando hematita a una potencia láser más alta. Además, los cambios espectrales son irreversibles, como se muestra en la **Figura 19 (a)**, y dependen claramente de la morfología de la superficie. Por lo que, en las caracterizaciones de las muestras de magnetita natural se debe trabajar a una potencia de laser de 0,7 mW.

Figura 18

Espectro Raman de magnetita

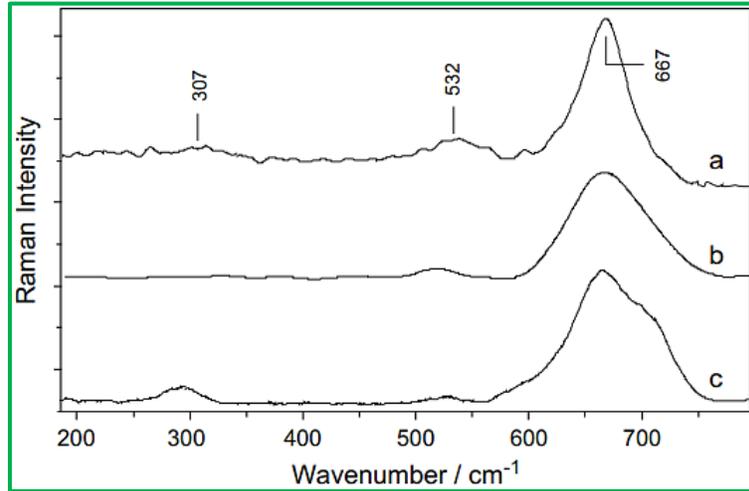


Nota. El gráfico muestra el efecto de la potencia del láser. (a) 0,7 mW; (b) 7 mW; (c) mismo punto que en (b) pero con 0.7 mW; (d) 0.7 mW después de la exposición a una llama. Tomado de Legodi & de Waal, (2007).

Otra caracterización realizada por Legodi & de Waal, (2007) en tres muestras de magnetita por Espectroscopia Raman, confirmó la presencia de magnetita. por ejemplo en la **Figura 20 (a)** muestra picos característicos de magnetita a bandas Raman de 307, 532 y 667 cm^{-1} . La **Figura 20 (c)** muestra espectro Raman de una muestra de magnetita natural que en comparacion con las muestras de magnetita comercial y magnetita puro tiene similitud.

Figura 19

Espectros Raman de magnetita de varias fuentes

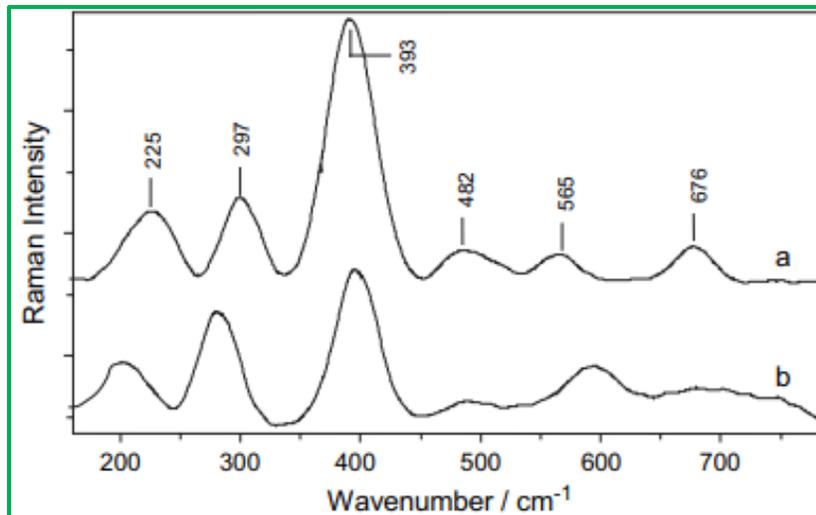


Nota. El gráfico muestra; (a) magnetita comercial, (b) magnetita a partir de material de partida puro y (c) magnetita obtenida a escala de molino. Tomado de (Legodi & de Waal, 2007)

c) Goethita

Figura 20

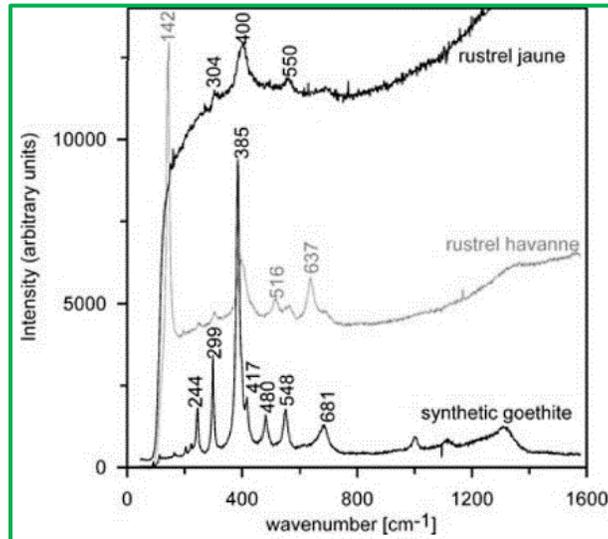
Espectros Raman de goethita



Nota. El gráfico muestra el espectro Raman de goethita; (a) material de partida puro y (b) escala de molino. Fuente (Legodi & de Waal, 2007).

Figura 21

Espectros Raman de muestras de goethita



Fuente: (Hanesch, 2009).

En la **Figura 21**, se muestra la comparativa de resultados de bandas Raman de goethita puro y goethita natural que se ha obtenido a escala molino. Las bandas Raman que se producen a 223 y 674 cm⁻¹ se asignaron al modo Fe-O A_{1g} y al estiramiento Fe-O, respectivamente. Sin embargo, a una banda Raman de 223 cm⁻¹ mostró la presencia de pequeñas cantidades de impureza de hematita. La banda alrededor de 483 cm⁻¹ no fue asignada. Existe una gran posibilidad de que la banda no asignada se deba a algunas impurezas que son amorfas u ocurren en pequeñas cantidades solo detectables por la técnica Raman debido a su naturaleza microscópica. Estas impurezas posiblemente interfieran con la cristalinidad de la goethita.

2.8.2. Difracción de Rayos-X (DRX)

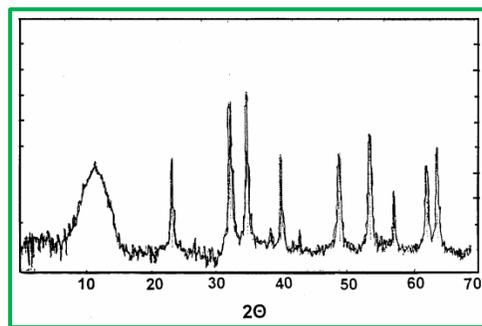
La Difracción de Rayos-X (DRX) implica la interacción de la radiación electromagnética con una longitud de onda (λ) de alrededor de 0,1 nm, con los átomos en el sólido. Como las distancias entre los átomos en una estructura cristalina son comparables con la longitud de onda de la radiación, los cristales pueden difractar los rayos X. En ciertas direcciones (ángulos de incidencia, y) los rayos dispersados elásticamente interfieren constructivamente, lo que conduce a una mayor intensidad.

a) Hematita

El espectro DRX de la **Figura 22**, es característico de la hematita, en el cual se muestran los espacios 012, 014, 110, 113, 024, 116, 214 y 300 (Jolivet et al., 2000). Las hematitas sintéticas, consisten en cristales elipsoidales de aspecto granuloso y contienen algo de OH^- o H_2O en la estructura (Dimirkou, et al., 2002).

Figura 22

Patrones de difracción de rayos X en polvo de una hematita

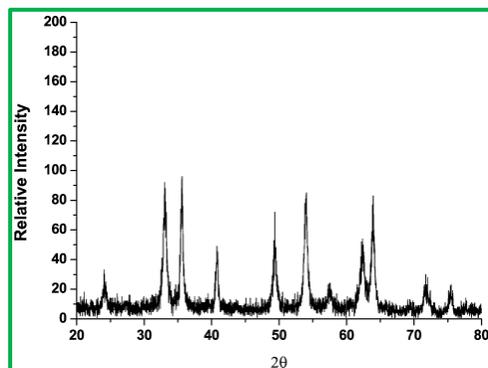


Fuente: (Dimirkou et al., 2002)

Jarlbring et al., (2005) prepararon hematita sintética a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para realizar su caracterización por DRX (**Figura 23**).

Figura 23

Difractograma DRX de hematita sintética



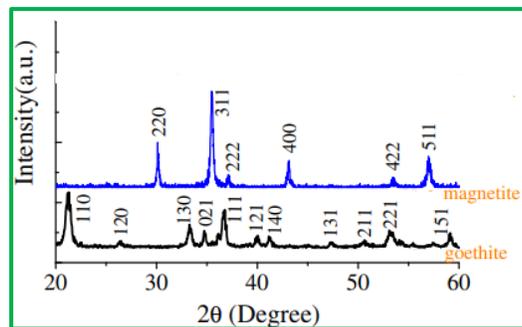
Fuente: (Dimirkou et al., 2002).

b) Magnetita y goethita

Chen, (2013) realizó la caracterización de magnetita y goethita sintética. La **Figura 24**, muestra el patrón XRD de los minerales de óxido de hierro sintético; es evidente que la goethita tiene una estructura ortorrómbica con una fase policristalina, y la magnetita exhibe una estructura cúbica policristalina de acuerdo a sus planos cristalinos.

Figura 24

Patrón XRD de goethita y magnetita sintéticas



Fuente: (Chen, 2013).

Los espacios interplanar (hkl) y sus intensidades relativas para cada óxido de hierro se enumeran en la **Tabla 7**.

Tabla 7

Datos de difracción de rayos x en polvo para óxidos de hierro

| Goethita | | Hematita | | | Magnetita | |
|----------|-----|----------|----------|---------|-----------|-----|
| d nm | hkl | d nm | hkl(hex) | hkl(rh) | d nm | hkl |
| 0,498 | 200 | 0,368 | 012 | 011 | 0,485 | 111 |
| 0,418 | 101 | 0,270 | 104 | 211 | 0,296 | 220 |
| 0,338 | 201 | 0,259 | 110 | 101 | 0,253 | 311 |
| 0,269 | 301 | 0,220 | 113 | 210 | 0,242 | 222 |
| 0,258 | 210 | 0,169 | 116 | 321 | 0,171 | 422 |

| | | | | | | |
|-------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|
| 0,225 | 211 | 0,159 | 18 | 332 | 0,161 | 511 |
| 0,219 | 401 | 0,148 | 214 | 310 | 0,148 | 440 |
| 0,146 | 203 | 0,145 | 300 | 211 | 0,128 | 533 |

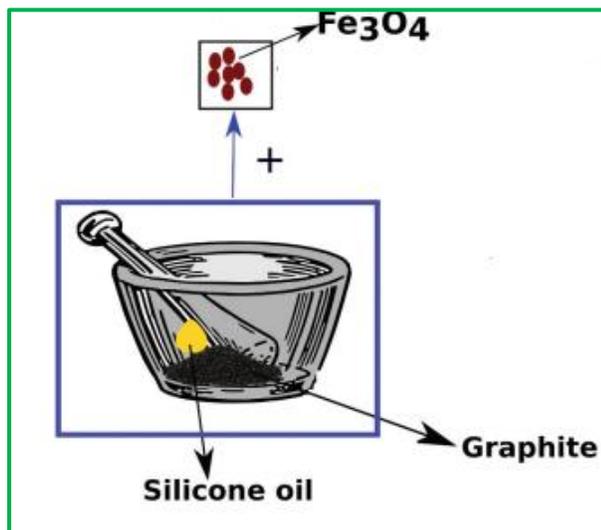
Fuente: (Cornell & Schwertmann, 2003)

2.8.3. Caracterización Electroquímica empleando electrodo de pasta de carbono

El electrodo de pasta de carbono en forma de J fue preparado utilizando polvo de grafito ultrapuro (tamaño de partícula $<150 \mu\text{m}$) suministrado por Carbone Lorraine, se mezcló polvo de grafito y aceite mineral no electrolítico en porcentajes en masa de 70 y 30%, respectivamente, hasta formar una mezcla homogénea (**Figura 25**). Posteriormente, la pasta de carbón homogénea obtenida se colocó en un electrodo BASi-MF 2010 de 3 mm de diámetro, que contiene alambre de cobre con una jeringa. Antes de usar el CPE, se aplicó el pulido de la superficie con un paño suave. Finalmente, el CPE se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente (Arzaee et al., 2021; Kitamura et al., 2012).

Figura 25

Electrodo de pasta de carbono modificado con magnetita

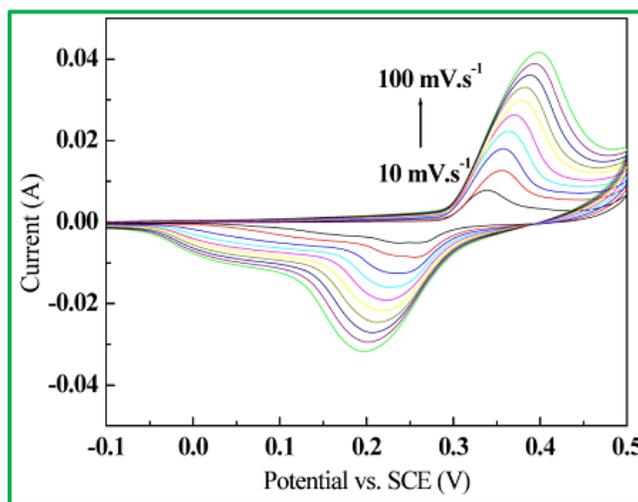


Fuente: (Zhu et al., 2012).

Según Zhu et al., 2012 los materiales electroactivos (α -Fe₂O₃), polvo de grafeno y poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) se mezclaron en una proporción de masa de 70:15:15 y se dispersaron en etanol para formar una suspensión homogénea. El electrolito utilizado fue solución acuosa de KOH 1 M. todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una estación de trabajo electroquímica (CHI 660C, Chenhua, Shanghai)

Figura 26

Curvas de voltametría cíclica de hematita



Nota. Curvas de voltametría cíclica de los electrodos hechos de partículas de hematita para la aplicación de supercondensadores en el rango de -0,1 a 0,5 V a varias velocidades de exploración Tomado de (Arzaee et al., 2021; NuLi et al., 2008)

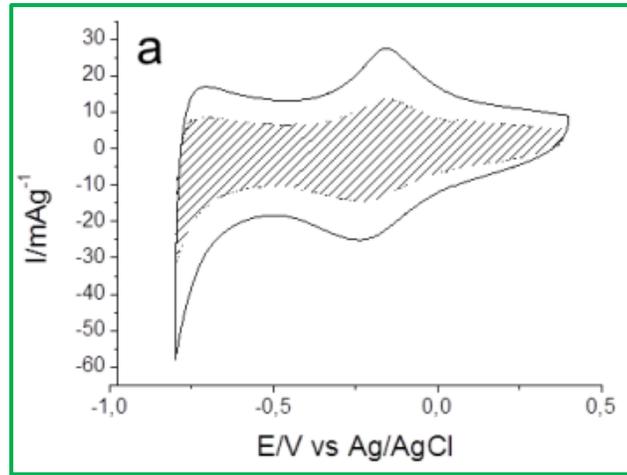
El pico catódico que se muestra a un potencial 0,2 V está atribuido a la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ característico de la α -Fe₂O₃ (**Figura 26**) (Arzaee et al., 2021; NuLi et al., 2008).

Para la caracterización de goethita, se registraron voltamogramas cíclicos de 0,9 a 0 V en el rango de escaneo de 10, 25, 50, 75 y 100 mV.s⁻¹. Encontrándose un pico de reducción a -1,10 V característico de la goethita (FeOOH) y está atribuido a la siguiente reacción química (Li et al., 2012; Shou et al., 2012).



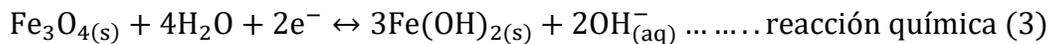
Figura 27

Voltagrama cíclico de magnetita a 1 mV.s-1



Fuente: (Novák et al., 2018).

La **Figura 27**, es la VC de magnetita comercial. El pico pronunciado que se presenta -0,25 V está cerca de las condiciones identificadas para la reducción directa de magnetita a hierro metálico $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8e^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Novák et al., 2018). De hecho, la mayoría de los estudios sugieren la reducción de magnetita a compuestos de Fe^{2+} según la **reacción química (3)** y **(4)** (Kitamura et al., 2012; Monteiro et al., 2016).



2.9. Adsorción de arsénico con óxidos de hierro natural

2.9.1. Adsorción de arsénico en varios minerales de óxido de hierro

Zhang, et al., (2004) estudiaron la adsorción de As (V) en tres tipos de óxido de hierro natural que contiene 80% de goethita; 99,98% de hematita y >90% de hematita. La muestra de mineral que contiene principalmente hematita es particularmente efectivo para la adsorción de As (V) logrando 0,01 mg/L de arsénico residual en 3 horas de contacto a pH 6,5 a partir de 1 mg/L de As (V) inicial. Giménez et al., (2007) también realizaron el estudio de la adsorción de las especies de arsénico [As (V) y As (III)] empleando hematita goethita y magnetita naturales, obteniendo una máxima

adsorción de As (V) con hematita y As (III) con goethita a pH 7,6 a un tiempo de contacto de 2 días. Resultados similares fueron obtenidos por Mamindy-Pajany, et al., (2009) para la adsorción de arsénico en el agua natural a pH neutro empleando hematita y goetita naturales, llegando a una eficiencia de adsorción de arsénico de más de 80%, cualquiera que sea la concentración inicial.

El pH de la solución afecta significativamente la especiación de arsénico. La capacidad de adsorción química de arsénico en las superficies minerales de óxido de hierro varía con las especies de arsénico y, con el pH de la solución. Se ha encontrado que la adsorción de As (V) en los minerales de óxido de hierro disminuyó al aumentar el pH de la solución y alcanzó el valor máximo a un pH muy bajo (Giménez et al., 2007), la adsorción de As (III) en estos materiales tuvo un valor máximo alrededor de pH 8,5 (Guo et al., 2007b).

Las cargas superficiales de los óxidos de hierro natural también están influenciadas por el pH de la solución. Las superficies están cargadas negativamente en el rango de pH por encima de PZC. En consecuencia, en el rango de pH por encima de PZC, el adsorbente y el adsorbato se cargan en el mismo signo, por lo que hay repulsión electrostática entre las especies de arsénico y las superficies minerales de óxido de hierro, lo que hace que la adsorción se debilite. Los pH_{ZPC} para magnetita, goethita y hematita son, 6,5; 6,8 y 6,7 respectivamente (Kosmulski et al., 2003).

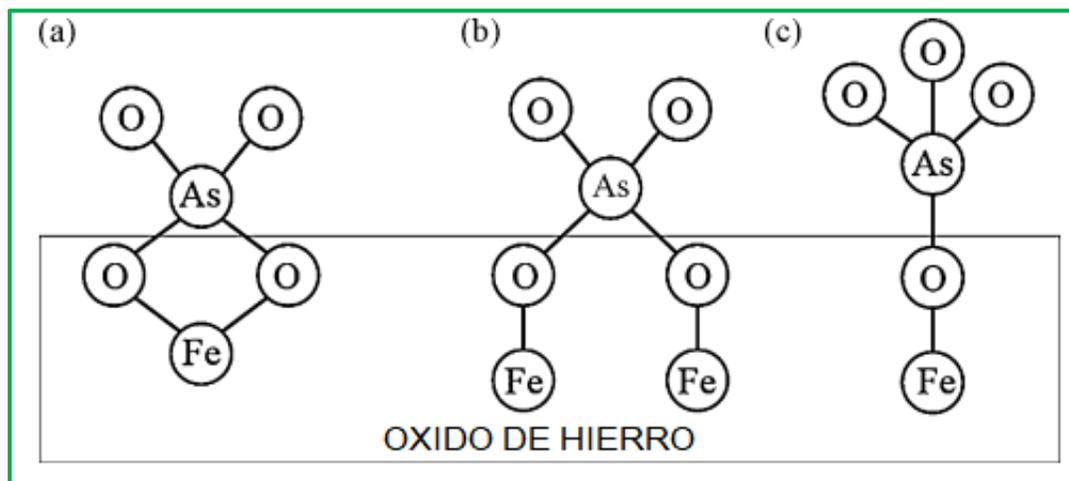
La presencia de aniones como silicato, fosfato, materia orgánica en la solución reducen la cantidad de adsorción de arsénico en los minerales de óxido de hierro (Guo et al., 2007b). La presencia de silicato tiene un fuerte efecto negativo sobre la adsorción de As (V). Este efecto puede minimizarse operando a un pH 5. La presencia de fosfato también disminuye significativamente la capacidad de adsorción. La adición inicial de 6,5 mg/L de fosfato puede reducir la adsorción de As (V) en dosis de mineral de hierro de 5 g/L en un 30-50% a pH 7 (Giménez et al., 2007). Esto podría explicarse por los efectos competitivos de los solutos concurrentes en la adsorción de arsénico, como la reacción de complejación de la superficie. Debido a su química similar con As (V) y su presencia común en aguas naturales (Gallegos-García et al., 2012). La presencia de cloruro tienen un efecto ligeramente positivo en la remoción de As (V) y As (III) por su función como catalizador en la doble capa (Arcibar-Orozco, et al., 2014).

2.9.2. Mecanismos de adsorción de arsénico en óxidos de hierro natural

La adsorción de As (V) en minerales de óxido de hierro se ha estudiado utilizando la técnica de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) extendida (Sherman & Randall, 2003). En todos estos estudios, se concluye que los complejos de núcleo interno binuclear bidentados (**Figura 28 b**) son los más favorecidos termodinámicamente y, por lo tanto, son las especies más abundantes en las superficies de óxido de hierro. Sin embargo, hay algunas contradicciones en las conclusiones con respecto a la formación de complejos mononucleares y monodentados bidentados (**Figura 28 a y c**) respectivamente, lo que demuestra que la adsorción de arseniato en los óxidos de hierro no se entiende completamente (Carabante et al., 2009).

Figura 28

Complejos que pueden formar en la superficie del óxido de hierro



Nota. Representación esquemática de diferentes complejos que pueden formar en la superficie del óxido de hierro. (a) mononuclear bidentado; (b) binuclear bidentado; (c) monodentado. Fuente (Carabante et al., 2009).

El mecanismo propuesto consta de dos pasos, la formación de un complejo de superficie monodentada en la esfera interna con una alta tasa de adsorción, y un intercambio lento de ligando que conduce a la formación de complejos bidentados en la esfera interna (Carabante et al., 2009). Los complejos de la esfera interna se definen como enlaces covalentes entre el ion adsorbido y el grupo funcional de superficie reactiva (Wang & Mulligan, 2008).

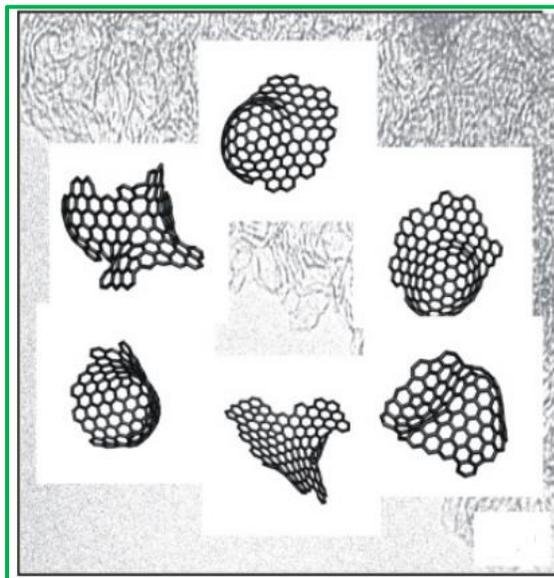
La complejación binuclear bidentada sigue siendo el principal mecanismo de unión para la adsorción de As (V) en la goetita. Los tres tipos de complejos de superficie de arseniato-goethita también dependen de la edad de los óxidos que cubren la superficie. Con una cobertura superficial extremadamente baja, una reacción de intercambio de ligando de $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ con grupos OH superficiales formó el complejo monodentado (Gao et al., 2006).

La adsorción específica de arsénico en las superficies minerales implica reacciones de intercambio de ligandos donde los aniones desplazan OH^- y/o H_2O de la superficie y, por lo tanto, cambian la intensidad de las bandas después y antes de la adsorción, lo que podría determinarse mediante espectroscopía FTIR (Y. Zhang et al., 2003).

2.10. Carbón activado (CA)

Figura 29

Muestra la imagen HRTEM del carbón activado "duro" típico



Fuente: (Balasubramanian & Burghard, 2005)

Los carbones activados (CA) son estructuras de carbono con alta porosidad y área de superficie ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) que capturan los contaminantes del ambiente circundante mediante un proceso llamado adsorción (Lee et al., 2006).

La capacidad de adsorción de los CA es diferente según el método de preparación y los precursores utilizados. Mediante un examen cuidadoso de los carbonos recién preparados y tratados térmicamente, se concluyó que la estructura consistía en fragmentos discretos de láminas de carbono curvadas, en las que los pentágonos y heptágonos se dispersan al azar a través de redes de hexágonos (**Figura 29**) (Balasubramanian & Burghard., 2005).

Los átomos de carbono en los bordes de las capas gráficas están normalmente unidos con heteroátomos que forman grupos reactivos. Los grupos reactivos ubicados en las capas de carbono junto con el sistema π del plano basal de grafito son responsables de los sitios activos en el carbón activado (Harris et al., 2008).

2.10.1. Procesos de activación

Los procesos de preparación de CA se clasifican en métodos de activación física, química y fisicoquímica (Boehm, 1994). El objetivo básico de todos los métodos de preparación de CA es la generación de poros con un diámetro interno apropiado y grupos químicos eficaces de adsorción como cetonas, carboxilos, fenoles, éteres o lactonas en la superficie de CA (Zhao, et al., 2006).

En el método de activación física, se utilizan agentes gaseosos como CO_2 , vapor y aire para generar poros en la superficie del carbón. En presencia de estos agentes de activación gaseosa a altas temperaturas, algunos átomos de carbono del carbón se oxidan y dejan la superficie del carbón, lo que conduce a la producción de poros (Lidzey et al., 2000). También algunos átomos de carbono superficiales de carbón se oxidan de forma incompleta y se convierten en grupos químicos eficaces de adsorción.

2.10.1.1. Activación física

La activación física consiste de dos pasos.

El primer paso es el proceso de carbonización. En este paso, el precursor se piroliza en la atmósfera de gases inertes como nitrógeno o argón, lo que conduce a la formación de carbón sólido como producto principal. Dependiendo del precursor, la temperatura del pirolizado varía de 200 a 950 °C (Xia & Mokaya, 2005).

En el segundo paso, el carbón obtenido se activa en la atmósfera de CO₂, vapor u otros agentes de activación gaseosa. En presencia de estos gases, algunos de los átomos de carbono del carbón se oxidan. La oxidación completa de carbono conduce al desarrollo de poros (disminución del contenido de C) y la oxidación parcial conduce a la generación de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de CA (aumento del contenido de O) (Lidzey et al., 2000).

2.10.1.2. Activación química

Otro proceso de preparación de CA es el método de activación química. Este método implica la carbonización precursora en presencia de hidróxidos alcalinos como KOH, NaOH y ácidos inorgánicos como H₃PO₄, HNO₃ y H₂SO₄. La preparación de CA utilizando el método de activación química incluye.

Paso 1. Impregnación del precursor por el agente de activación química; en esta etapa el precursor se empapa en una solución de agente de activación y luego se seca.

Paso 2. Carbonización de la muestra impregnada en atmósfera inerte; la etapa de carbonización en el método de activación química es la misma que la de la activación física. En esta etapa, la muestra impregnada se calienta en atmósfera inerte durante el tiempo apropiado (Ryoo et al., 2000).

2.10.2. Estructura

La estructura porosa del carbón activado es muy diversa y muchos modelos han intentado explicar los detalles del mismo. Uno de los modelos pioneros más simples de estructura de carbono es el modelo Norit en el que el carbono está formado por capas gráficas desalineadas; algunos de estos son eliminados por procesos activados que conducen a la formación de poros en carbón activado (Goyal et al., 2010).

Los poros se clasifican según el criterio propuesto por Rodríguez-Reinoso et al., (2008), según esta clasificación, los microporos tienen menos de 2 nm de ancho, los mesoporos tienen entre 2 y 50 nm y los macroporos tienen más de 50 nm. La energía de adsorción depende del tipo de poros en los que se realiza; en los microporos es mayor que en los mesoporos debido a la superposición de las fuerzas de adsorción de las paredes opuestas de los microporos.

2.10.3. Química de la superficie del carbón activado

La química de la superficie de los carbonos activados también ha sido objeto de varios estudios y revisiones (Aredes et al., 2012). La mayoría de las características químicas de la superficie de los carbonos activados se confieren mediante la incorporación de grupos funcionales de oxígeno durante el proceso de activación. Durante el proceso de activación, algunas capas gráficas se eliminan del carbono, dejando sitios vacantes que con el fin de convertirse en oxígeno químico estable (Harris, et al., 2008)

Las características químicas de los carbonos activados están determinadas en gran medida por un cierto grado de heterogeneidad química superficial, que está relacionada con la presencia de heteroátomos. Es decir, átomos presentes en la estructura de carbono que no son carbono, como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y fósforo. El tipo y la cantidad de estos elementos se derivan de la naturaleza del material de partida o se introducen durante el proceso de activación (El-Sayed & Badosz, 2004).

2.10.3.1. Superficie ácida

El carácter ácido de las superficies de carbón activado está estrechamente relacionado con los grupos de superficie que contienen oxígeno. Estos grupos que están presentes principalmente en la superficie externa contribuyen a la naturaleza química del carbono.

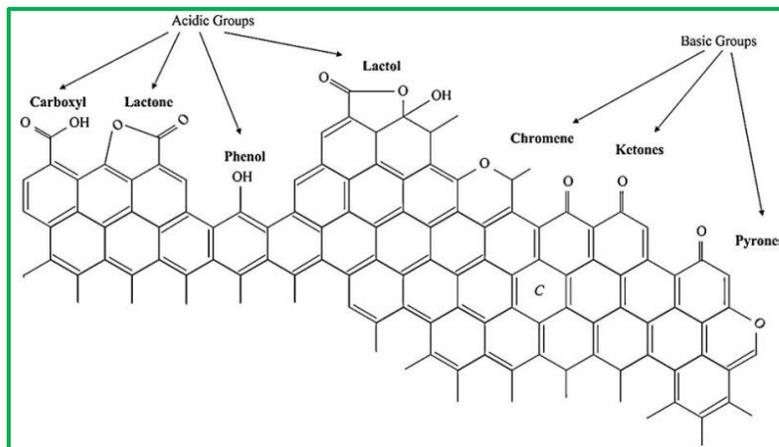
Estos sitios externos son los que participan en los procesos de adsorción. Por ello, la concentración de oxígeno en la superficie tiene un gran impacto en las capacidades de adsorción del carbono.

Algunos ejemplos de funcionalidades que contienen oxígeno detectadas en la superficie del carbono incluyen los siguiente; grupos carboxílico, lactona, fenol, carbonilo, pirona, cromeno, quinona y éter (**Figura 30**).

Los grupos funcionales de oxígeno en la superficie pueden clasificarse en tres clases según sus propiedades químicas; ácido, básico o neutro. Se han postulado grupos funcionales como el ácido carboxílico o el anhídrido carboxílico, la lactona y el hidroxilo fenólico como fuentes de acidez superficial (Zhao, et al., 2006)

Figura 30

Funcionalidades superficiales ácidas y básicas en un plano basal de carbono



Fuente: (Shafeeyan et al., 2010).

Las funcionalidades que contienen oxígeno se crean cuando la superficie de carbono se oxida y la oxidación en fase líquida puede introducir una mayor cantidad de oxígeno en la superficie del carbono. Es así, que se ha demostrado que el ácido nítrico o la mezcla de ácido nítrico y sulfúrico son agentes oxidantes muy efectivos debido a la introducción de un número significativo de funcionalidades ácidas oxigenadas en la superficie del carbono que incluyen principalmente grupos carboxílico, lactona e hidroxilo fenólico (Shafeeyan, et al., 2010).

2.10.3.2. Superficie básica

La basicidad del carbón activado se puede asociar con; (i) electrones π -resonantes de anillos aromáticos de carbono que atraen protones, y (ii) funcionalidades básicas de la superficie (por ejemplo, grupos que contienen nitrógeno) que son capaces de unirse con protones (Montes-Morán et al., 2004).

2.10.4. Funcionalización del carbón activado

La funcionalización del carbón activado se basa en la idea de oxidación selectiva por la aplicación de ácidos, al cual se le llama como oxidación en fase líquida (tratamiento con ácido y reflujo), este método corta la estructura e introduce grupos funcionales (-OH y -COOH). Los oxidantes

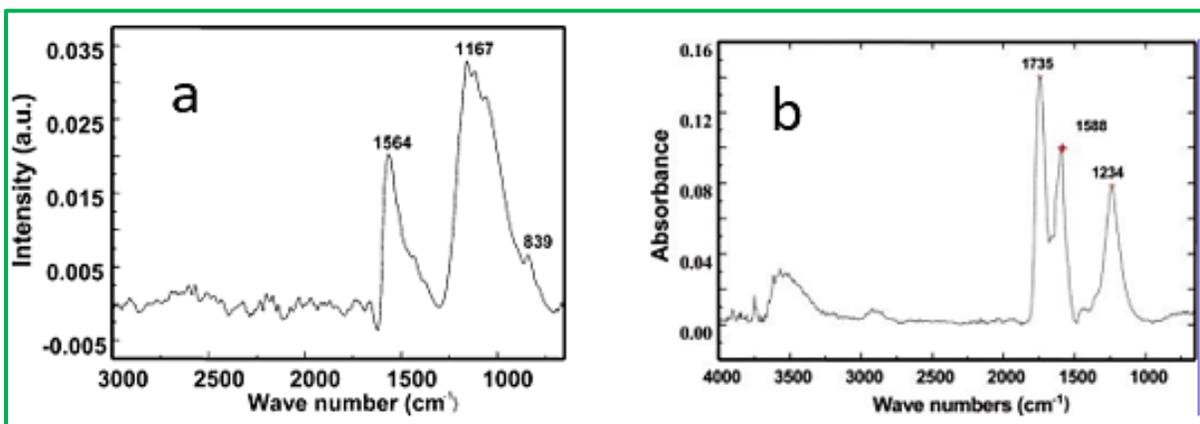
comúnmente utilizados para la oxidación en fase líquida incluyen HNO_3 , H_2O_2 o una mezcla de H_2O_2 y HCl , una mezcla de H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 y NaOH (Zhao et al., 2006).

El ácido nítrico es el reactivo más utilizado para la funcionalización del carbón activado por su capacidad de oxidación suave y que puede eliminar selectivamente el carbono amorfo. Pero, la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 concentrado (1:3) es más efectivo en la funcionalización y eliminación de impurezas. El método de funcionalización se refiere a la oxidación de los centros más reactivos (es decir, un anillo de láminas gráficas de cinco miembros y siete miembros o carbono amorfo) en la superficie del carbono mediante el uso de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico (Pistone et al., 2012).

Varios grupos funcionales que contienen oxígeno (CO , COOH , OH) se insertan en la superficie del carbono. La oxidación se facilita aún más si se lleva a cabo bajo agitación ultrasónica. De hecho, las ondas ultrasónicas producen burbujas microscópicas en el líquido cuyo lapso crea ondas de choque que resultan en un aumento en la humectación del carbono con el medio ácido oxidante (Balasubramanian & Burghard., 2005).

Figura 31

FTIR de carbón activado a diferentes condiciones



Nota. El gráfico muestra; a) espectro típico de FTIR del carbón activado b) espectro típico de FTIR de carbón activado tratado con la mezcla ácida $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ concentrado (3:1) durante 2 h. Fuente: (Y. Zhang et al., 2003).

La **Figura 31**, muestra el espectro FTIR de la funcionalización del carbón activado, la mezcla ácida es lo suficientemente fuerte como para romper los enlaces carbono-carbono y generar una gran cantidad de grupos funcionales. El pico que aparece de alrededor de 1735 cm^{-1} normalmente se asigna a la vibración de fuerza de C=O en el grupo COOH, lo que significa que el tratamiento de la mezcla ácida introduce algunos grupos de C=O. El pico originalmente alrededor de 1564 cm^{-1} , que se asigna a los grupos -C=C- (**Figura 32 a**), cambió a una frecuencia más alta alrededor de 1588 cm^{-1} (**Figura 32 b**), lo que puede sugerir un cambio en la estructura del carbón.

2.11. Metodologías para incorporar oxidhidróxidos de hierro en carbón activado

Se desarrolló un procedimiento de varios pasos para impregnar carbón activado con hierro para lograr altas cantidades, distribución uniforme y estabilidad del hierro. El cloruro ferroso se utilizó como precursor debido a su alta solubilidad en un amplio rango de pH. Se agregaron treinta gramos de carbón activado en una botella de vidrio de 250 ml llena con solución de cloruro ferroso 0,5 M sin espacio de cabeza para evitar la oxidación y precipitación ferrosa. La botella se colocó en un agitador giratorio durante 24 h a temperatura ambiente para lograr la penetración y saturación completas de ferroso en los poros de CA. Luego, el CA se separó de la solución ferrosa y se colocó en un horno convectivo a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10h. En el horno, el ferroso se oxidó a férrico haciéndolo menos soluble al mismo tiempo que se secaba el carbón activado. Los pasos anteriores se repitieron varias veces dando como resultado más hierro impregnado después de cada repetición (Chang et al., 2010a, 2010b; Nieto-Delgado & Rangel-Mendez, 2012).

2.11.1. Prueba de estabilidad del hierro

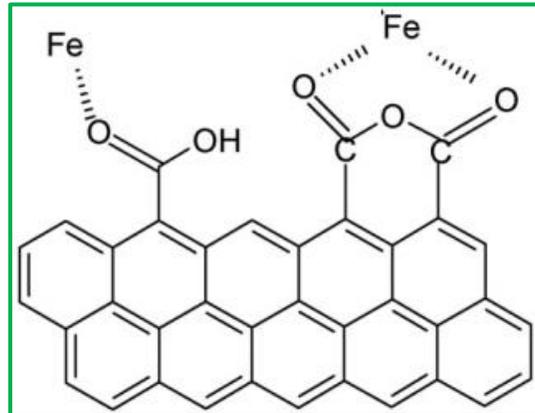
Esta prueba se realizó para evaluar la estabilidad del hierro impregnado. Se añadieron quinientos miligramos de Fe-CA a 40 ml de agua DI y se agitó durante 48 h. Los Fe-CA se separaron mediante filtración utilizando papel de filtro GF/C. La desorción del hierro impregnado se evaluó según la masa de hierro disuelto en agua DI (Chang et al., 2010).

Dado el alto tiempo de contacto que queda entre las soluciones de hierro y los carbones activados (48 h como se describe en la sección anterior), se espera que la adsorción de las especies de hierro sea completa, como sugieren los primeros trabajos (Onganer, 1998). Dos mecanismos para el dopaje con hierro del carbón activado por especies de hierro soluble son posibles y deben considerarse: (i) adsorción no selectiva, que tiene lugar en cualquier lugar en la superficie

disponible, y (ii) el intercambio iónico y la formación de complejos (Pakuła & Biniak, 1998), que se produce en los grupos ácidos situados en los bordes de las capas de carbono aromático (Figura 32).

Figura 32

Intercambio de iones por grupos funcionales en superficie de carbón activado



3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Metodología

Tipo de investigación. Aplicada.

Nivel de investigación. Explicativo.

Método. Analítico, deductivo.

3.2. Población y muestra

Población. Yacimiento minero de óxido de hierro natural.

Muestra. Óxido de hierro natural del yacimiento minero de Huaricolca-Tarma-Junín.

3.3. Operacionalización de variables.

3.1.1. Variable independiente

Grado de adsorción de arsénico con óxido de hierro natural de aguas superficiales.

Indicadores.

- ✓ pH.
- ✓ Cantidad de adsorbente.
- ✓ Especiación del arsénico.
- ✓ Tamaño de partícula.
- ✓ Tiempo de contacto.

3.1.2. Variable dependiente

Óxido de hierro natural de aguas superficiales.

Indicadores.

- ✓ Tipo de óxido.
- ✓ Composición química.
- ✓ Composición mineralógica.

3.4. Materiales, equipos y reactivos químicos empleados

Materiales

- ✓ Mortero de ágata.
- ✓ Eppendorf de 1,5 mL.
- ✓ 1 electrodo de referencia: Ag/AgCl [KCl 3M].
- ✓ 1 electrodo de trabajo: Pasta de carbono.
- ✓ 1 electrodo auxiliar: Alambre de Platino.
- ✓ Celda electroquímica de 60 mL.
- ✓ Vaso precipitado de 50, 100 y 200 mL.
- ✓ Luna de reloj.
- ✓ Espátula.
- ✓ Micropipetas de 5, 10, 20, 50, 100, 250 y 500 μ L.
- ✓ Puntas para micropipeta.
- ✓ Frascos de 60 mL.
- ✓ Vial de 20 mL.
- ✓ Bombilla.
- ✓ Alúmina.
- ✓ Pulidor de electrodo.
- ✓ Fiolas de 10, 25, 100 y 250 mL.
- ✓ Soporte universal.
- ✓ Bolsas de polietileno de 1 Kg.
- ✓ Papel de aluminio.
- ✓ Muestreador.

- ✓ Juego de malla estándar de la serie Tyler (10, 14, 20, 30, 40, 50, 100, 140, 200 y 400).

Equipos

- ✓ Chancadora de quijada de 6x5 pulgadas.
- ✓ Chancadora de quijada de 5x4 pulgadas.
- ✓ Molido de rodillos.
- ✓ Lona para el muestreo.
- ✓ Estufa.
- ✓ Tamizador mecánico.
- ✓ Concentrador magnético.
- ✓ Espectroscopía Raman.
- ✓ Difracción de rayos-X (DRX).
- ✓ AutoLab asociado con el software Nova y celda convencional de tres electrodos.
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Plancha de calentamiento.
- ✓ Centrífuga.
- ✓ Shaker.
- ✓ Campana extractora.
- ✓ Balanza analítica de 4 dígitos.
- ✓ Sistema de reflujo.
- ✓ Termómetro.

Reactivos químicos

- ✓ Hematita sintética: α -Fe₂O₃.
- ✓ Magnetita sintética: Fe₃O₄.
- ✓ Goethita sintética: α -FeOOH.
- ✓ Hematita natural: >% α -Fe₂O₃.
- ✓ Magnetita natural: >% Fe₃O₄.
- ✓ Goethita natural: >% α -FeOOH.
- ✓ Aceite de parafina.
- ✓ Carbón vulcan.

- ✓ Electrolitos de soporte H_2SO_4 (0,5 M) y HCl (1 M).
- ✓ Solución madre de As (V) 1000 mg.L^{-1}
- ✓ Ácido sulfúrico concentrado: H_2SO_4
- ✓ Ácido nítrico concentrado: HNO_3
- ✓ Ácido nítrico: HNO_3 0,1 M.
- ✓ Ácido nítrico: HNO_3 6 M.
- ✓ Ácido clorhídrico: HCl 1 M.
- ✓ Permanganato de potasio: KMnO_4 $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.
- ✓ Gas inerte: $\text{N}_{2(\text{g})}$
- ✓ Fosfato como P(V).
- ✓ Agua ultrapura (resistividad $\geq 18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$)

3.5. Muestreo del óxido de hierro natural en el yacimiento minero Huaricolca-Tarma

La muestra de óxido de hierro natural fue extraída del yacimiento minero Huaricolca Provincia de Tarma, Región Junín. Coordenadas UTM 18L, Este: 432255.00 Norte: 8735788.00 a una altitud de 4 161 m.s.n.m,

Figura 33

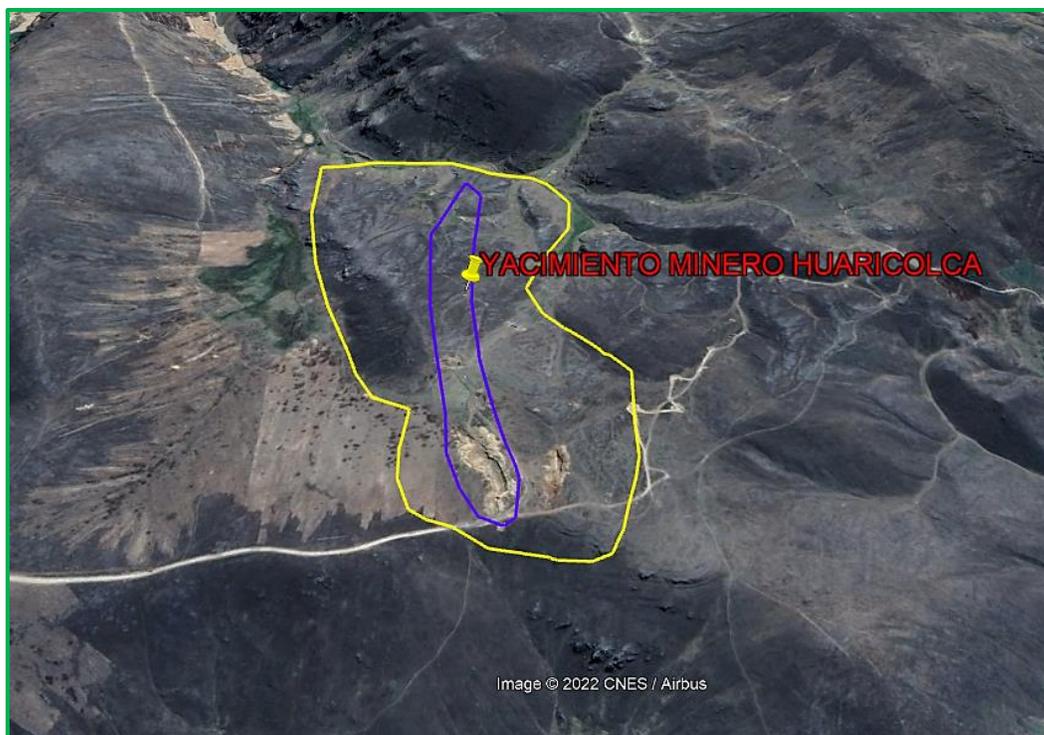
Minera Huaricolca



Nota. Imágenes de la minera Huaricolca-Tarma: a) en el medio el jefe del proyecto FONDECYT-078 Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez y b) la geolocalización del yacimiento.

Figura 34

Ubicación geográfica del yacimiento minero Huaricolca



Nota. Imagen obtenida obtenida por Google Earth

3.5.1. Muestreo superficial del mineral

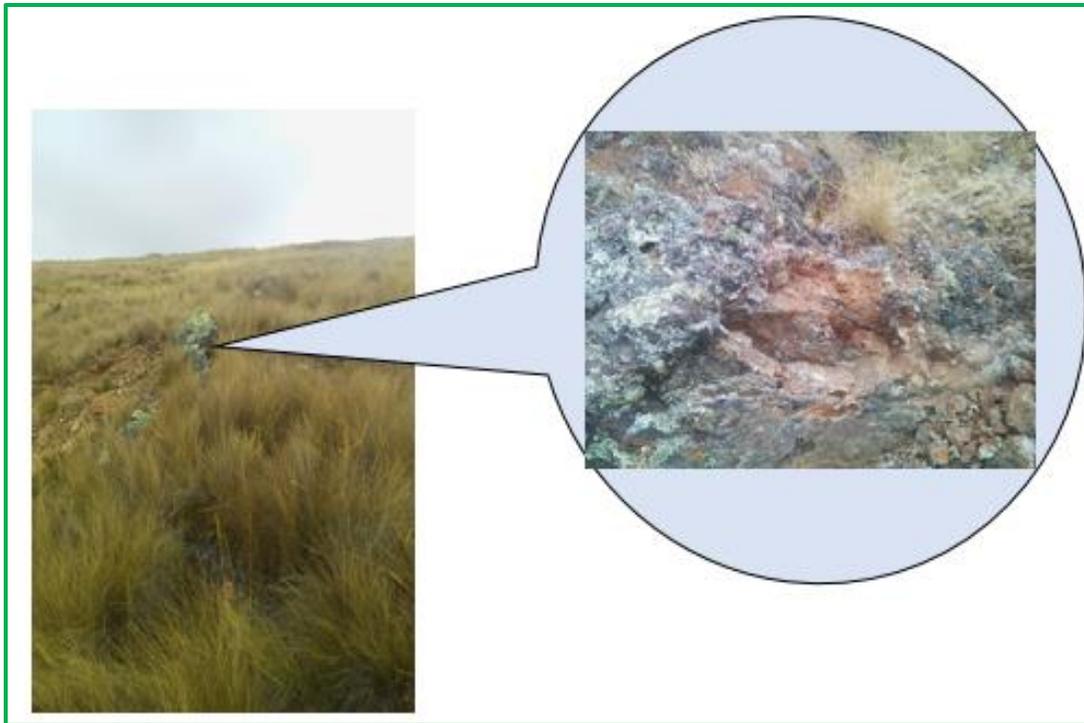
Una vez detectada el área de interés, se procedió a muestrear llevando a cabo dos tipos de muestreo superficial; 1) Chips sample y 2) Trinchera, para lograr una muestra representativa del mineral de óxido de hierro del área delimitada de color morado, tal como se muestra en la **Figura 35**.

a) Chips Sample

Se realizó según la técnica de Chips sample en una dimensión longitudinal de 300 m. Se recogió 1 kg de muestra cada 50 metros; llegando a obtener 6 kg de muestra en los 300 metros de longitud. La muestra se codificó como **PR78-MM-001 (proyecto 078-muestra de mena-número 001)**. La codificación de la muestra se llevó a cabo tomando como referencia al Manual de inventario de recursos minerales aprobado según Resolución de Presidencia N°148-2013-INGEMMET/PCD anexo 4.

Figura 35

Toma de muestra superficial con código PR78-MM-001



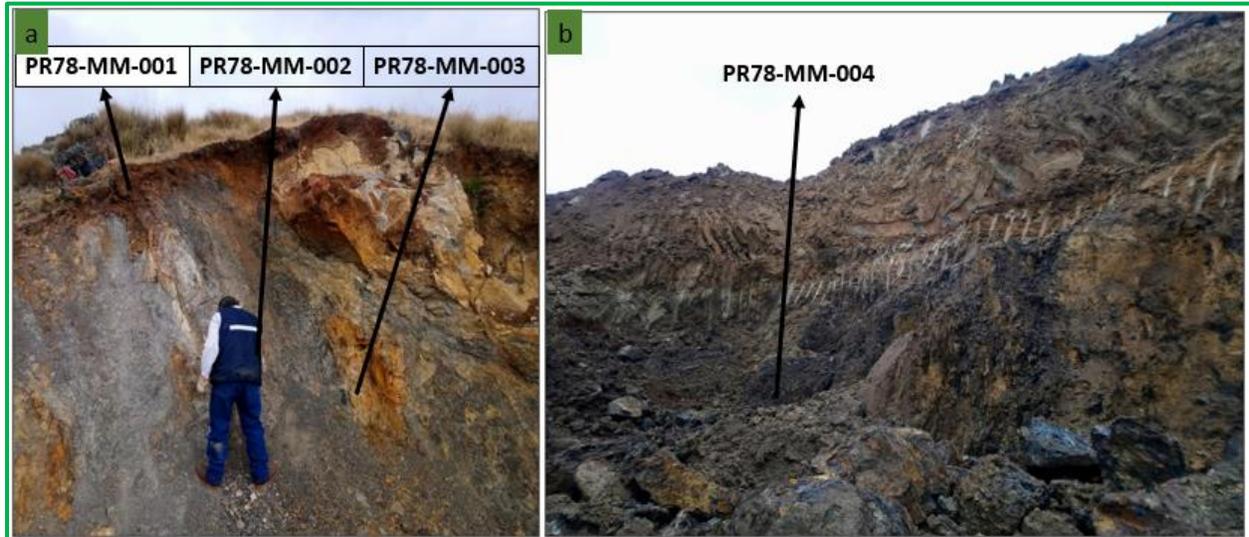
b) Por trinchera: (Trench)

Zanjas fueron cavadas con el uso de una máquina retro excavadora a una profundidad de 6 metros sobre la superficie. A una profundidad de 2 metros se observó dos betas de distintos colores, los cuales han sido codificados como **PR78-MM-002** y **PR78-MM-003** tal como se muestra en la **Figura 36 (a)**; estas dos betas desaparecen a tres metros de profundidad, continuando una beta de diferentes tonalidades el cual ha sido codificado como **PR78-MM-004**, tal como se muestra en la **Figura 36 (b)**. La cantidad de muestra recogida fue de 6 kg de cada punto.

Cabe señalar, que la muestra **PR78-MM-001** ha sido seleccionada para los estudios posteriores de remoción de arsénico en muestras de agua sintética y aguas naturales. Las otras muestras fueron entregados a otros tesisistas que conforman el proyecto 078-FONDECYT-BM.

Figura 36

Puntos de muestreo del mineral de óxido de hierro natural



Nota. Las imágenes a y b son puntos de muestreo a diferentes profundidades. a) se observa dos betas de diferentes colores.

3.5.2. Recepción del mineral de óxido de hierro natural

Después del muestreo del mineral de óxido de hierro en la minera Huaricolca, las muestras fueron transportadas hacia la ciudad de Lima debidamente rotuladas a la Universidad Nacional de Ingeniería al laboratorio de metalurgia (área de conminución de minerales), donde se almacenaron para su posterior tratamiento físico-mecánico (conminución).

3.5.3. Conminución del mineral

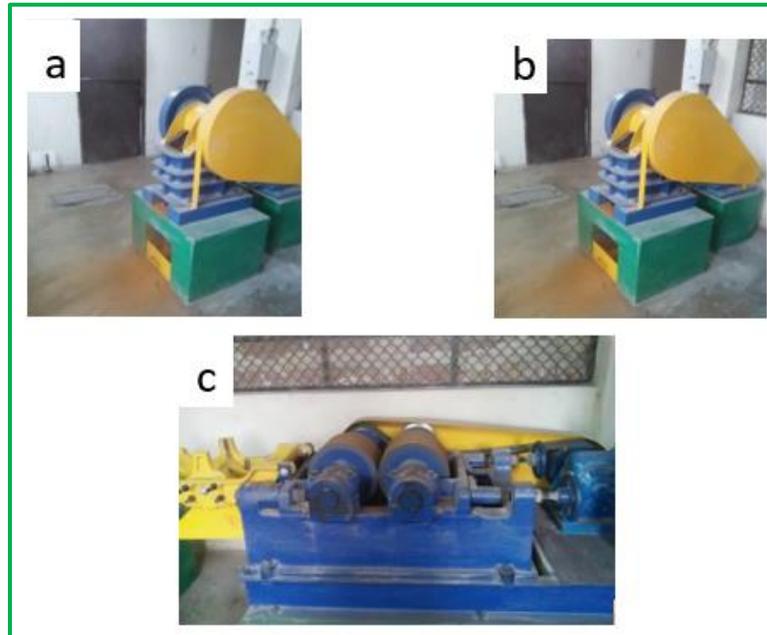
El proceso de reducción de tamaño de partícula se realizó en 2 etapas.

- ✓ Para la primera etapa (trituración), se empleó dos chancadoras quijada marca Denver de 6x5 pulgadas y 5x4 pulgadas.
- ✓ Para la segunda etapa (molienda) se empleó un molino de rodillos marca Denver, tal como se muestra en la **Figura 37**.

Importante: Los Equipos de Protección Personal (EPP)

Figura 37

Equipos de trituración y molienda



Nota. La ilustración muestra; a) Imagen de la Chancadora de Quijada marca Denver 6x5 pulgadas (Etapa 1) b) Imagen de la Chancadora de quijada de 5x4 pulgadas (Etapa 2) y c) imagen del Molino de rodillos marca Denver (Etapa 3).

3.5.3.1. Etapa de trituración

Primera etapa.

Los 6 kg de muestra PR78-MM-001 recogidas en el yacimiento minero se pasó por la chancadora de quijada de 6x5 pulgadas, se obtuvo un material de 0,7874 pulgadas. Este material se pasó a la segunda etapa de trituración.

Segunda etapa.

El material de 0,7874 pulgadas obtenido en la primera etapa se redujo a 0,3149 pulgadas mediante el empleo de la chancadora de quijada de 6x5 pulgadas.

3.5.3.2. Etapa de molienda

- ✓ El material de la segunda etapa se pasó por una malla 10 y se obtuvo dos tamaños de partícula; material +M10 (>2mm) y material -M10 (≤2mm).
- ✓ El material +M10 (>2mm) se pasó por un Molino de Rodillos y el material -M10 (≤2mm) se guardó en un recipiente rotulado para su posterior tratamiento.
- ✓ El mineral con granulometría mayor a malla 10 se pasó por el Molino de Rodillos, hasta la obtención del mineral a malla 10 al 100%.
- ✓ El mineral con un tamaño de partícula ≤ 2mm obtenido en la segunda etapa y en la etapa de molienda se colocó en un recipiente rotulado para determinar el porcentaje de humedad.

3.5.4. Determinación de porcentaje de Humedad (%H) PR78-MM-001

- ✓ Se pesó una bandeja limpia y seca, obteniendo una masa 1 (m_i).
- ✓ La muestra del mineral de la etapa de molienda (tamaño de partícula ≤2mm) se colocó en la bandeja obteniendo una masa 2 (m_f).
- ✓ Se llevó a la estufa a 80 °C por 4 horas.
- ✓ Una vez transcurrido el tiempo programado, se retiró la bandeja que esta con la muestra seca, se enfrió y finalmente se pesó obteniendo una masa 3 (m_f).
- ✓ Finalmente determinamos el porcentaje de humedad empleando la siguiente ecuación.

$$\%H = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100 \dots \dots \dots \text{ecuación (5)}$$

Se realizó los mismos pasos experimentales anteriores para determinar el %H de la muestra PR78-MM-002.

3.5.5. Clasificación granulométrica empleando mallas valoradas de la serie Tyler

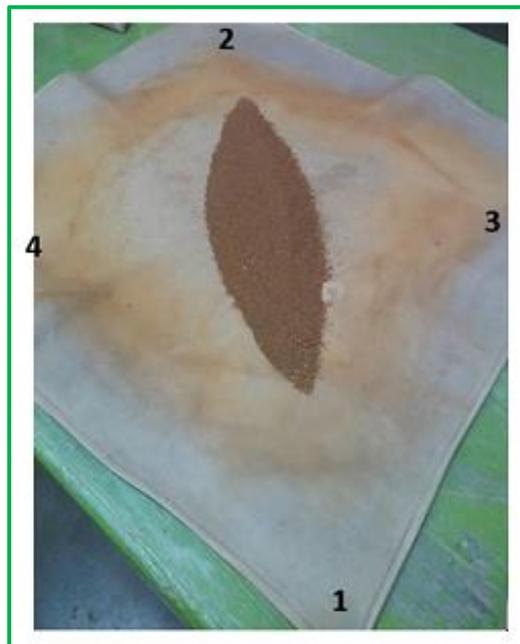
Esta etapa sirvió para realizar la caracterización por Espectroscopia Raman de las muestras PR78-MM-001 y PR78-MM-002 a diferentes mallas. El resultado cualitativo brindó información de la liberación de cierto tipo de mineral de óxido de hierro a un número de malla determinado, pues las muestras contenían diferentes tipos de óxido de hierro.

3.5.5.1. Homogenización

La muestra PR78-MM-001 seca que se encuentra en la bandeja (etapa de determinación de %H) se colocó en una lona limpia y se realizó el proceso de homogenización sobre la mesada de trabajo (los extremos de la lona 3, 4 se une para lograr que los extremos de la muestra estén orientados a 1 y 2 (**Figura 38**). Seguidamente, los extremos 1 y 2 de la lona se unirán para lograr que los extremos de la muestra estén orientados a 3 y 4. Esta operación se ha repitió 10 veces y se logró obtener una muestra homogénea y representativa.

Figura 38

Proceso de homogenización de la muestra PR78-MM-001



3.5.5.2. Muestreo por el método de las proporciones

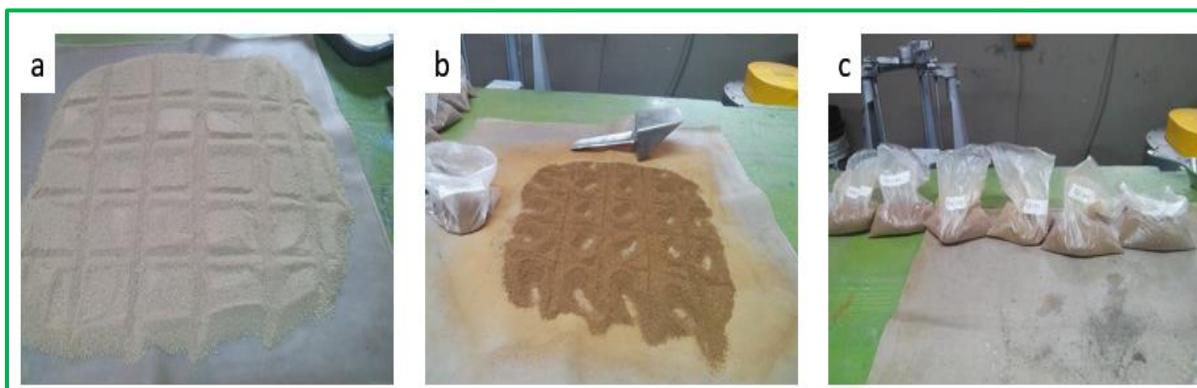
- ✓ La muestra homogenizada de la etapa anterior se extendió en casi el 80% del área de la lona formando cuadrículas **Figura 39 (a)**.
- ✓ Con el mango del muestreador se extrajo aproximadamente 40 gramos de muestra de cada cuadrícula con el objetivo de obtener muestra representativa **Figura 39 (b)**.

Importante; La extracción de la muestra se realizó hasta obtener 500 g en una bolsa destinada para este fin. Las bolsas fueron rotuladas como se muestra en la **Figura 39 (c)**.

Las operaciones anteriores se realizaron para obtener 8 bolsas con 500 g de muestra y lo que resta se guardó en una bolsa rotulada con el nombre de muestra cabeza.

Figura 39

Pasos del muestreo por el método de las proporciones



Nota. Las imágenes muestran; a) *Muestra con cuadrículas de aprox. del mismo tamaño*, b) *recolección de muestras de cada cuadrícula para obtener una muestra total de 500 g* y c) *bolsas rotuladas con 500 gramos de muestra*.

De manera análoga se realizó los mismos pasos anteriores para la muestra PR78.MM-002.

3.5.5.3. Clasificación granulométrica por mallas valoradas

Etapa 1

En la etapa anterior se obtuvo 8 bolsas c/u con 500 g de muestra del mineral PR78-MM-001. De los cuales, se seleccionó una bolsa al azar y se realizó los siguientes pasos.

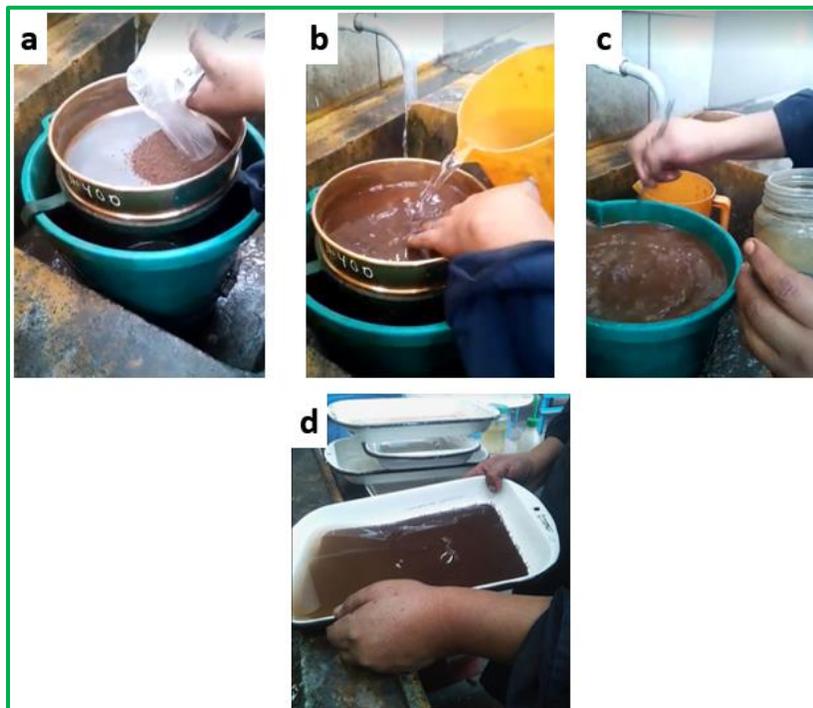
- ✓ Se realizó un tamizado en húmedo a malla 400 [**Figura 40 (a y b)**], obteniendo dos productos.
 - 1) material que no pasó por la malla 400 (+M400) y 2) material que pasó por la malla 400 (–M400). El primer material se llevó a una estufa a 80 °C por 4 horas para garantizar el secado; transcurrido este tiempo el material se empleó para la separación por tamaño de partícula empleando mallas valoradas de la Tyler. El segundo material se dejó decantar por 10 minutos

y al material que se encuentra en suspensión se formó flóculos con un floculante aniónico agregándose 10 mL por 10 litros de muestra [Figura 40 (c)].

- ✓ Una vez decantado toda la muestra del mineral, se pasó a separar obteniendo como producto un material fino con un tamaño granulométrico a -38 micras, el cual se secó a 80°C por 4 horas en una estufa. Transcurrido este tiempo se enfrió y se pesó obteniendo una masa 1 (m1) [Figura 40 (d)].

Figura 40

Clasificación granulométrica a malla 400 de la muestra PR78-MM-001



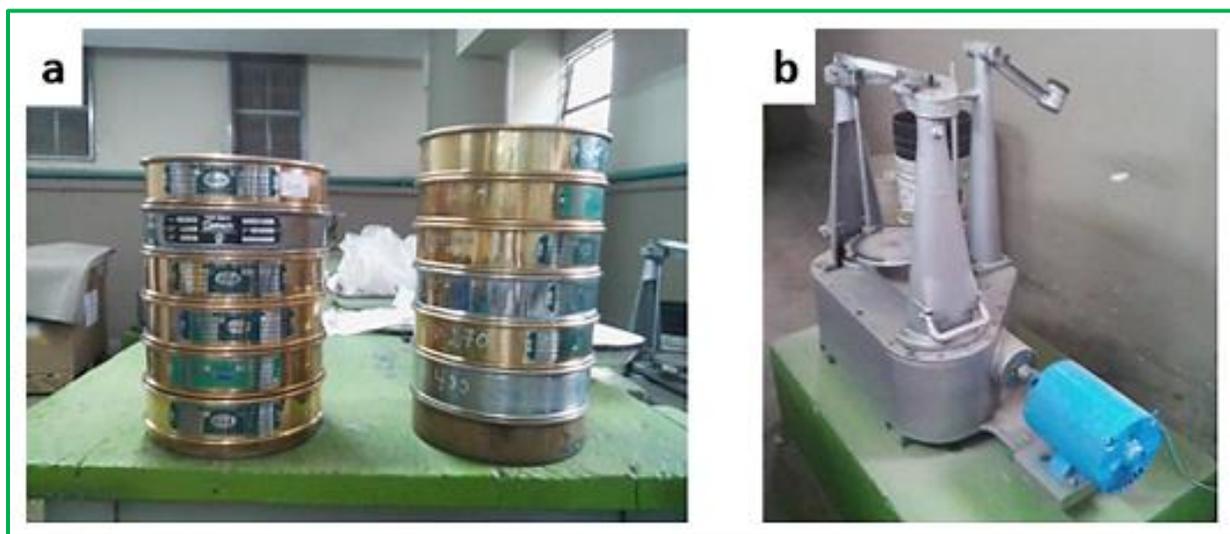
Etapa 2

- ✓ Se habilitó un juego de mallas estándar de la serie Tyler (10, 14, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 140, 200, 400) limpios y secos.
- ✓ Se colocó toda la muestra (+M400) de la etapa anterior en la malla superior. Es decir, en la malla 10, posteriormente se colocó la tapa.
- ✓ Se realizó un tamizado mecánico por 15 minutos [Figura 41 (b)]; una vez transcurrido los 15 minutos, se apagó el equipo.

Se obtuvo 13 muestras de diferentes tamaños de partícula ubicados en cada número de malla, los cuales se pasaron a una bolsa de 1 kg de polietileno previamente etiquetado para poder realizar la caracterización por Espectroscopia Raman.

Figura 41

a) Juego de malla de la serie Tyler y b) Tamizador mecánico



Se realizó los mismos procedimientos experimentales anteriores para la clasificación granulométrica de la muestra PR78-MM-002.

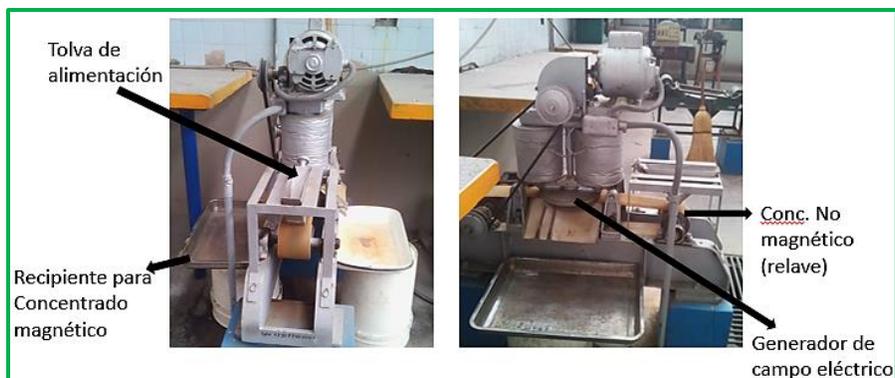
3.5.6. Concentración magnética

Este procedimiento se realizó con el objetivo de obtener un concentrado magnético (magnetita natural).

1 kg de muestra PR78-MM-001 (2 bolsas c/u con 500 g). Seguidamente se llevó al equipo de separación magnética obteniéndose dos productos. 1) Concentrado magnético y 2) Concentrado no magnético (relave), para lo cual se aplicó una corriente de 2,8 Amperios y un voltaje de 110 voltios.

Figura 42

Vista lateral y frontal del concentrador magnético



Las muestras obtenidas fueron colocadas en una bolsa de polietileno para su respectiva caracterización.

Los procedimientos anteriores también se realizaron para la muestra PR78-MM-002.

3.6. Caracterización de los óxidos de hierro natural

La caracterización de los minerales naturales de óxido de hierro del yacimiento minero de Huaricolca-Tarma se realizó por:

- ✓ Espectroscopia Raman.
- ✓ Difracción de Rayos X (DRX).
- ✓ Electroquímica.
- ✓ Análisis mineralógico.

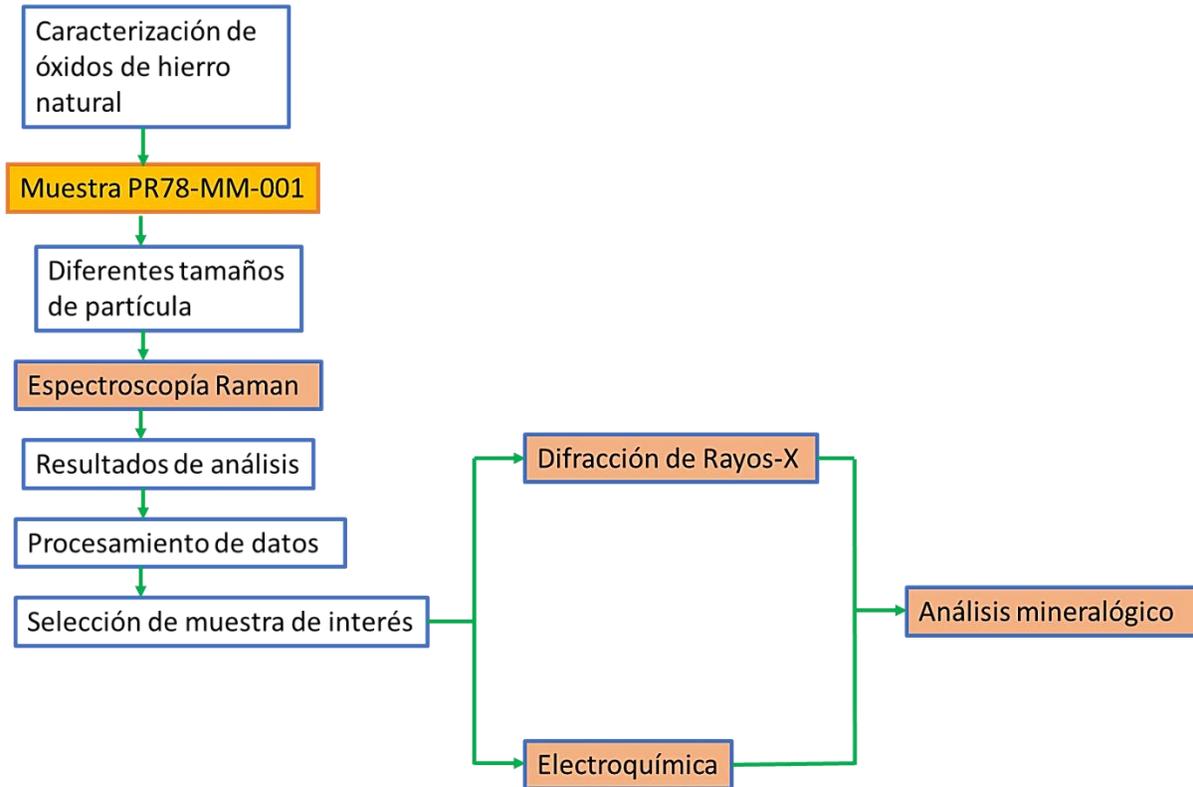
Estos análisis servirán como base para determinar la pureza de los siguientes minerales de óxido de hierro.

- ✓ Hematita.
- ✓ Magnetita.
- ✓ Goethita.

3.6.1. Metodología

Figura 43 Diagrama de proceso de caracterización

Diagrama de proceso de caracterización de óxido de hierro natural



3.6.2. Espectroscopia Raman

Para esta caracterización, se seleccionó los siguientes tamaños de partícula de las muestras PR78-MM-001 y PR78-MM-002; 40M (425 μ m), 70M (212 μ m), 106M (106 μ m), 270M (53 μ m) y -400M (menos 38 μ m).

a) Caracterización de la muestra PR78-MM-001

- ✓ Se separó 80 mg de muestra de cada tamaño de partícula seleccionado en un microtubo de 1,5 mL tipo eppendorf.

- ✓ Se obtuvo los espectros Raman de cada muestra y se analizó a qué tipo de mineral de óxido de hierro pertenece y a qué número de malla se libera en mayor porcentaje dicho óxido.

Se repitió los mismos pasos experimentales para la muestra PR78-MM-002

b) Análisis del concentrado magnético y no magnético de la muestra PR78-MM-001

- ✓ Se separó 80 mg de concentrado magnético y el relave (no magnético) y se colocó en dos microtubos de 1,5 mL tipo eppendorf debidamente etiquetados.
- ✓ Se obtuvo los espectros Raman de cada muestra y se analizó si el concentrado magnético tiene espectros de magnetita.

Se utilizó el mismo criterio para caracterizar al concentrado magnético y relave de la muestra PR78-MM-002.

3.6.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante la caracterización por espectroscopia Raman se determinó el número de malla en el cual hay mayor porcentaje de liberación de hematita, goethita o magnetita en las muestras PR78-MM-001, PR78-MM-002 y el concentrado magnético de ambas muestras.

a) Caracterización de la muestra PR78-MM-001 seleccionada con espectroscopia Raman

- ✓ Se tomó 80 mg de muestra que se ha seleccionado previamente y se colocó en un microtubo de 1,5 mL tipo eppendorf.
- ✓ Con los resultados de la caracterización por DRX, se comparan con los espectros de la literatura.

3.6.4. Caracterización Electroquímica

En la caracterización electroquímica, se utilizó carbón vulcan y aceite de parafina altamente puro, el cual sirvió como aglutinante no electrolítico. Para la preparación de electrodos de pasta de carbono, la pasta contuvo 70% de polvo de carbón vulcan comercial y 30% de aceite de parafina puro espectroscópico. Se utilizaron óxidos de hierro naturales (PR78-MM-001 y PR78-MM-002) y sintetizados (magnetita, hematita y goetita) como modificadores.

La pasta modificada tuvo la siguiente composición; 61% de carbón vulcan en polvo, 26% de aceite de parafina pura espectroscópica, y 13 % de óxido de hierro.

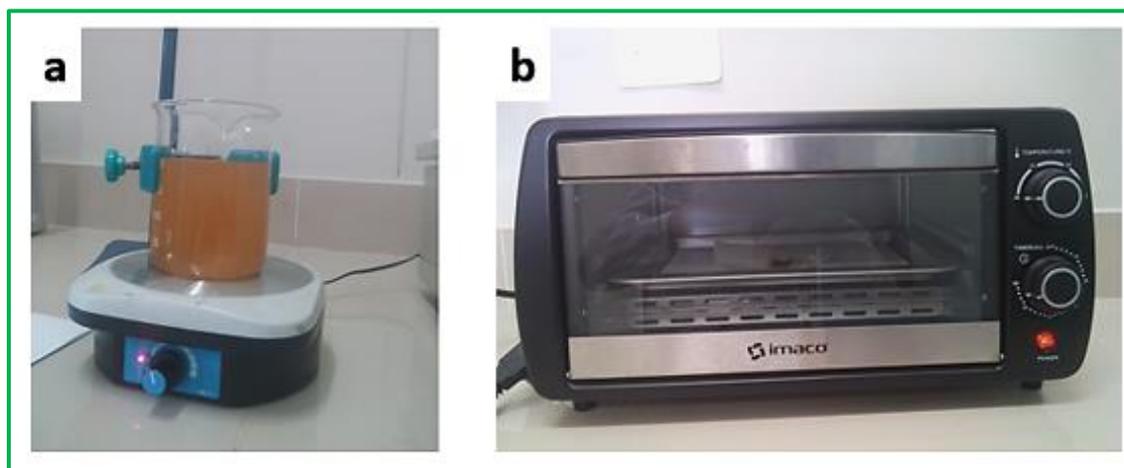
3.6.5. Determinación de tamaño de partícula mínima empleando la Técnica de dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La clasificación granulométrica por mallas valoradas nos dió un tamaño de partícula mínima menor a 38 μm . Sin embargo, existen partículas que podrían llegar a escala nano. Para comprobar esta hipótesis, se utilizó la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS).

- ✓ Se separó 500 mg de la muestra que ha pasado por la malla 400 y se colocó en un vaso de precipitado de 250 mL limpio y seco.
- ✓ Seguidamente se agregó 200 mL de agua ultrapura y se agitó por 10 minutos para la dispersión de la muestra tal como se muestra en la **Figura 44 (a)** y se dejó decantar por gravedad por un tiempo de 24 horas.
- ✓ Después de las 24 horas, se separó la muestra que no se ha decantado. Es decir que está disperso en el líquido y se centrifugó por 10 minutos a 2000 rpm.
- ✓ Una vez centrifugado, se secó la muestra por 4 horas a una temperatura de 40 °C [**Figura 44 (b)**].

Figura 44

Tratamiento de la muestra para análisis por DLS



Nota. Las imágenes muestran; a) dispersión de la muestra PR78-MM-001 y b) secado a 40 °C por 4 horas de la muestra centrifugada para el análisis por Espectroscopia Raman.

Esta muestra se caracterizó por Espectroscopia Raman para determinar si es mineral de óxido de hierro u otro tipo de mineral. Finalmente se dispersó en 10 mL de agua ultrapura en un vial de 20 mL y se llevó para la determinación del tamaño de partícula por DLS.

3.7. Adsorción de arsénico empleando minerales de óxidos de hierro natural

3.7.1. Preparación de muestra de agua sintética de 0,5 mg/L de As (V)

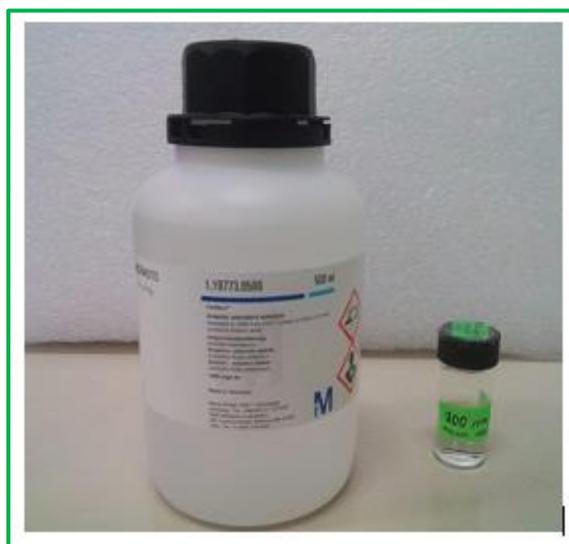
Los materiales de vidrio y los recipientes de reacción se limpiaron con ácido nítrico al 1% y se enjuagaron 3 veces con agua ultrapura antes de utilizar.

- ✓ Se preparó solución de As (V) a una concentración de 100 mg.L^{-1} por dilución con HNO_3 0,1 M a partir de la solución madre de 1000 mg.L^{-1} (Dixit & Hering, 2003). Esta dilución se guardó a 4°C por un periodo de 3 meses (Aredes et al., 2012).
- ✓ A 40 mL de agua ultra pura que se encuentra en un frasco de 60 mL se le añadió 200 uL de 100 mg.L^{-1} de As (V) a pH 6,5 el cual se empleará para realizar las pruebas de adsorción.

El último paso, se repitió varias veces para preparar una muestra de agua sintética de 500 ppb de As (V).

Figura 45

Solución estándar de 1000 ppm de As (V) de 500 mL



Nota. A la derecha de la solución estándar de 1000 ppm de As (V) de 500 mL se muestra la dilución de 100 ppm de As (V) de 10 mL.

3.7.2. Evaluación de los factores físico-químicos de adsorción

Este experimento se realizó con el objetivo de comprobar lo siguiente.

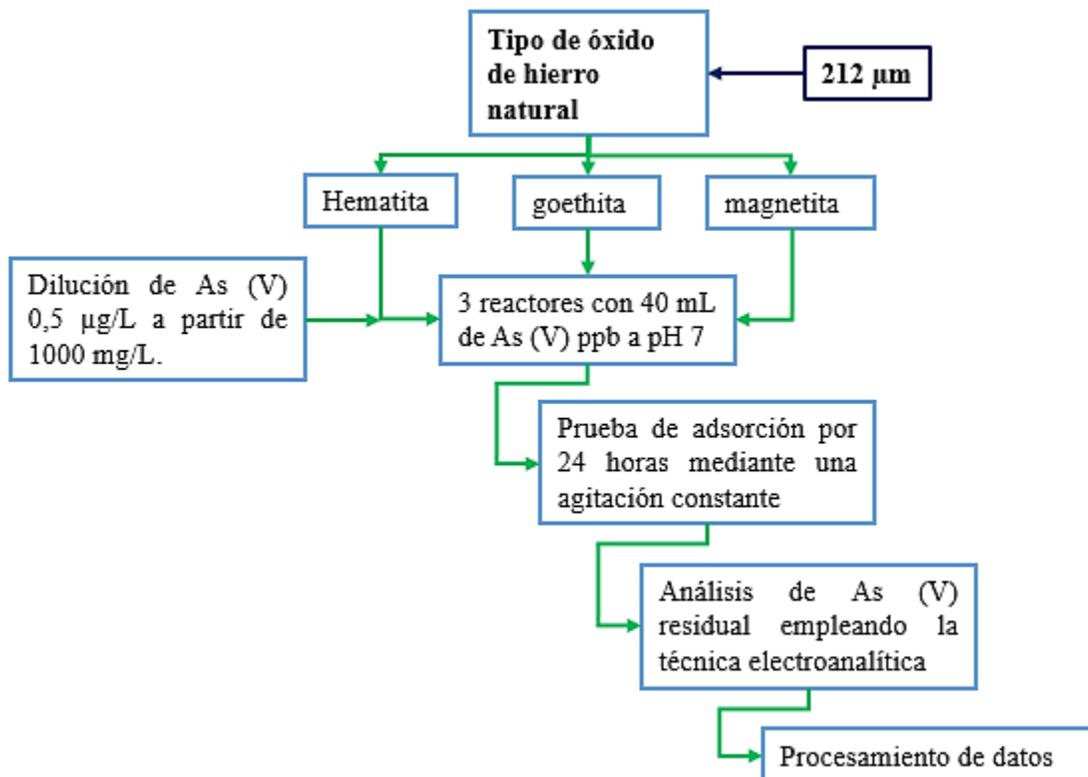
- ✓ Tipo de óxido con mayor eficiencia de adsorción.
- ✓ Tamaño de partícula ideal.
- ✓ Dosis de adsorbente.
- ✓ Tiempo de contacto eficiente.

3.7.2.1. Tipo de óxido

a. Metodología

Figura 46

Diagrama de proceso de evaluación de tipo de óxido



3.7.2.2. Pasos experimentales

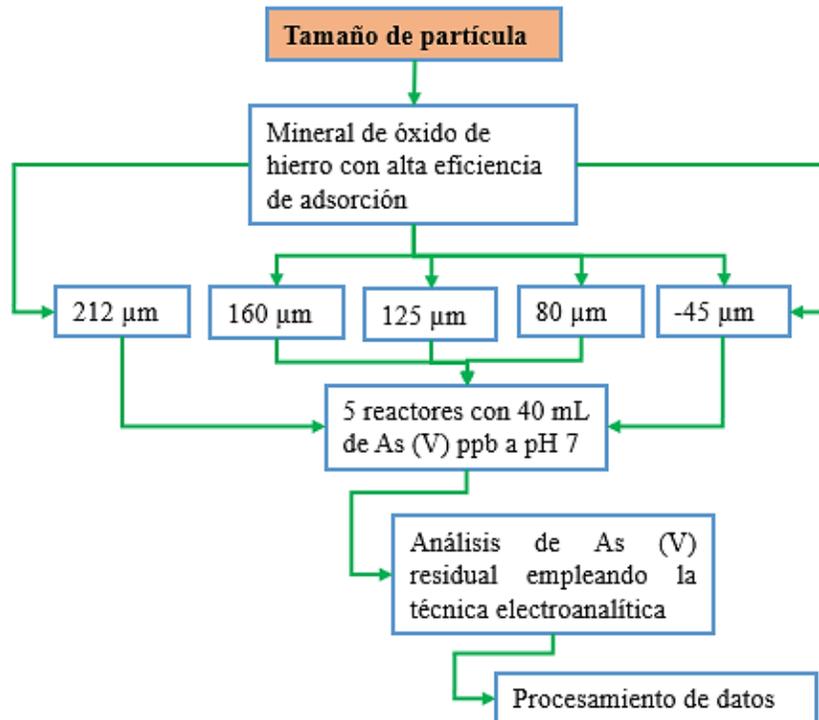
- ✓ Se preparó tres frascos de 40 mL de As (V) a una concentración de 500 ppb. Se pesó 80 mg de cada muestra que contienen principalmente hematita, goethita y magnetita a un tamaño de partícula de 212 μm , que han sido seleccionadas de las muestras PR78-MM-001, PR78-MM-002 y PR78-MM-002(a) en la etapa de caracterización.
- ✓ Los 80 mg de cada muestra se trasvasaron en el mismo instante a los reactores correspondientes que contienen 500 ppb de As (V). Se agitó con un SHAKER a una velocidad constante por un periodo de 24 horas. Luego de 24 horas, se analizó el As (V) residual del sobrenadante utilizando un potenciostato Methrom Autolab mediante la técnica de Voltamperometría de extracción anódica pulso diferencial.

3.7.2.3. Tamaño de partícula

a. Metodología

Figura 47

Diagrama de proceso de evaluación de tamaño de partícula



b. Pasos experimentales

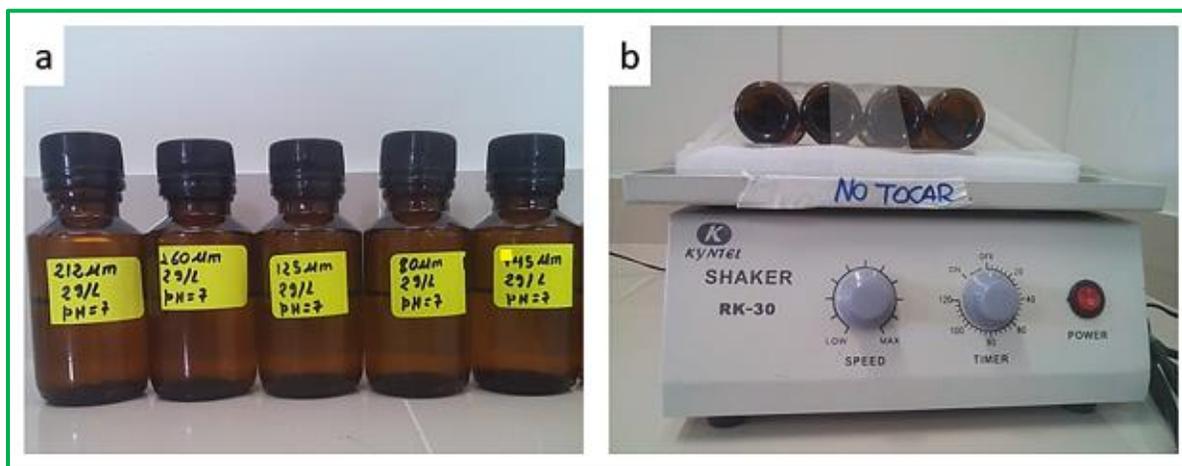
En esta etapa, se empleó 5 tamaños de partícula de 160, 125, 80 y menor a 45 μm los cuales han sido obtenidas de las mallas valoradas, tal como se muestra en la **Figura 48 (a)**.

- ✓ Se preparó 200 mL de muestra de agua sintética de 500 ppb de As (V) a pH 7 en un vaso de precipitado de 250 mL y se trasvasó 40 mL a 5 frascos de vidrio limpio y seco de 60 mL debidamente etiquetadas.
- ✓ Se le agregó 80 mg de muestra de un tamaño de partícula determinado al frasco que le corresponde.
- ✓ Se agitó con un SHAKER (**Figura 48 b**) a una velocidad constante por un periodo de 3 horas. Transcurrido las 3 horas, se analizó el arsénico (V) residual del sobrenadante utilizando un potenciostato Methrom Autolab mediante la técnica de Voltametría de pulso diferencial.

Con los resultados del análisis, se determinó el efecto de tamaño de partícula del mineral de óxido de hierro natural seleccionado en la adsorción de arsénico.

Figura 48

Tamaño de partícula



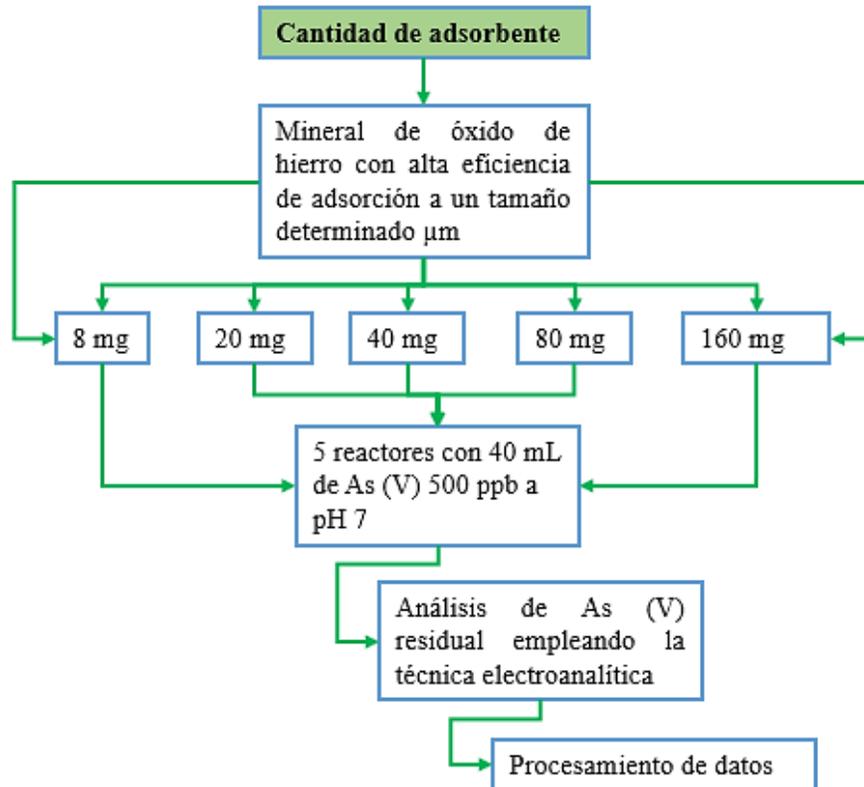
Nota. Imagen del proceso de efecto de tamaño de partícula. a) frascos con 40 mL de As (V) [0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$] a diferentes tamaños de partícula de la muestra CS-01 y b) Equipo Shaker en proceso de agitación.

3.7.2.4. Cantidad de adsorbente

a. Metodología

Figura 49

Diagrama de proceso de evaluación de cantidad de adsorbente



b. Pasos experimentales

En esta etapa se empleó el tamaño de partícula que tiene alta eficiencia de adsorción de arsénico.

- ✓ Las cantidades de adsorbente utilizados fueron 8, 20, 40, 80 y 160 mg (0,2; 0,5; 1,0; 2,0 4,0 g/L respectivamente), tal como se muestra en la **Figura 50** (Guo et al., 2007) y (Aredes et al., 2012).
- ✓ Se preparó 200 mL de muestra de agua sintética de 500 ppb de As (V) a pH 7 en un vaso de precipitado de 250 mL.
- ✓ Seguidamente se trasvasó 40 mL a 5 frascos de vidrio limpio y seco de 60 mL debidamente etiquetadas.

- ✓ Se le agregó cada adsorbente a un peso determinado al reactor que le corresponde
- ✓ Se agitó con un SHAKER a una velocidad constante por un periodo de 3 horas.
- ✓ Transcurrido las 3 horas, se analizó el arsénico (V) residual del sobrenadante utilizando un potenciostato Methrom Autolab mediante la técnica de Voltametría de pulso diferencial.

En esta etapa se determinó la cantidad de adsorbente ideal para la adsorción del As (V).

Figura 50

Cantidad de adsorbente



Nota. Imagen de los frascos con 40 mL de As (V) [0,5 mg.L⁻¹] a diferentes dosis de adsorbente de la muestra CS-01 a tamaños de partícula uniforme.

Este resultado sirvió como base para determinar la cantidad de mineral natural de óxido de hierro en el proceso de adsorción de arsénico en muestras de agua superficial.

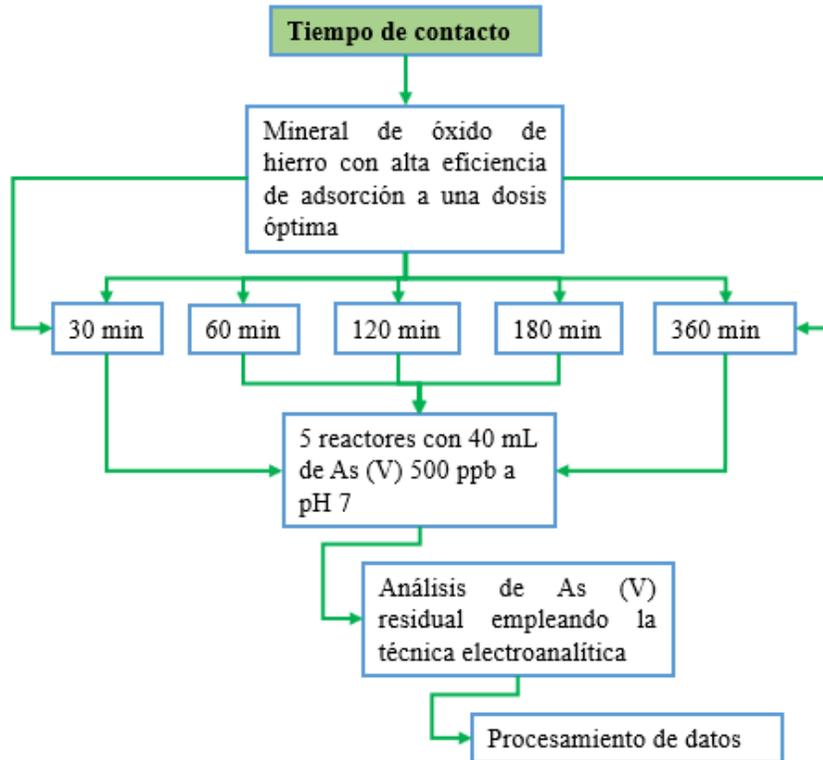
Además, Con este resultado se determinó si nuestro material adsorbente es efectivo para adsorber arsénico empleando cierta cantidad a pH 7. Hasta esta etapa se observa cómo va aumentando la eficiencia de adsorción. y si cumple con los límites máximos permisibles para el arsénico en cuerpos de agua natural que están destinadas al consumo humano, en la ganadería, agricultura, piscicultura, etc.

3.7.2.5. Tiempo de contacto

a. Metodología

Figura 51

Diagrama de proceso de evaluación de tiempo de contacto



b. Pasos experimentales

Se tiene la información de la cantidad de adsorbente que se debe emplear para realizar la adsorción del As (V); ahora, nos toca conocer el tiempo de contacto entre el adsorbente y el As (V) para poder comprobar si es posible llegar a límite máximo permisible de 10 ppb a partir de 500 ppb establecido por el Ministerio del Ambiente MINAM. Puesto que, hasta ahora estamos empleando 3 horas de tiempo de contacto.

- ✓ Se preparó 200 mL de muestra de agua sintética de 500 ppb de As (V) a pH 7 en un vaso de precipitado de 250 mL y se trasvasó 40 mL a 5 frascos de vidrio limpio y seco de 60 mL debidamente etiquetadas.

- ✓ Se le agregó a cada reactor el tamaño de partícula y la cantidad de adsorbente ya definidos en las etapas anteriores.
- ✓ El tiempo de contacto fue de 30, 60, 120, 180 y 360 minutos mediante una agitación mecánica a una velocidad constante (**Figura 52**) (Asta et al., 2009) y (W. Zhang et al., 2004).
- ✓ El As (V) residual del sobrenadante de cada tiempo se determinó empleando la técnica electroanalítica de Voltametría de pulso diferencial VPD utilizando un Potenciostato Methrom Autolab.

Figura 52

Tiempo de contacto



Nota. Imagen de los frascos con 40 mL de As (V) [0,5 mg.L⁻¹], con tamaño de partícula y dosis de adsorbente definido a diferentes tiempos de contacto.

3.8. Determinación de interferencia

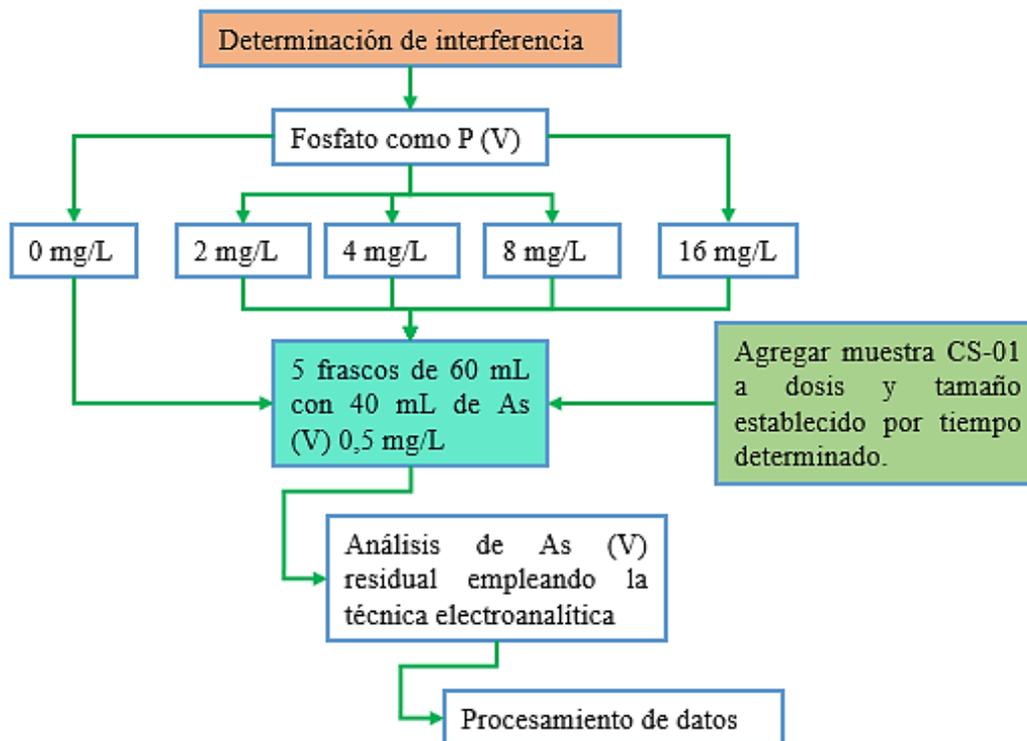
3.8.1. Fosfato P (V)

El fosfato es un ion que tiene similaridad química con el arseniato. Por tal motivo, compete por los sitios de adsorción disminuyendo la eficiencia de remoción (W. Zhang et al., 2004), (Aredes et al., 2012) y (Thirunavukkarasu et al., 2003).

a. Metodología

Figura 53

Diagrama de proceso de determinación de interferencia



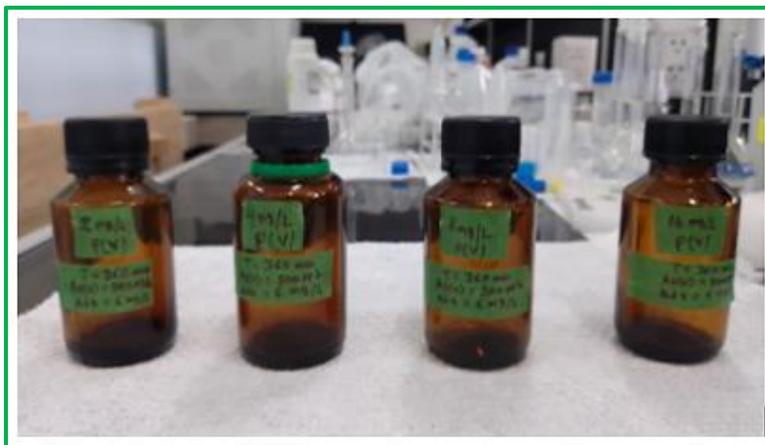
b. Pasos experimentales

- ✓ Se preparó 10 mL de 500 mg.L⁻¹ de P(V) para luego diluirlo a 2, 4, 8 y 16 mg.L⁻¹ en los experimentos de adsorción.
- ✓ A 5 frascos de 40 mL de agua ultra pura se le añadió 200 µL de As (V) 100 mg.L⁻¹. La concentración final del As (V) en los 5 frascos fue de 0,5 mg.L⁻¹.
- ✓ Seguidamente, se le agregó al frasco 1; 160,8 µL al frasco 2; 321,6 µL al frasco 3; 643,2 µL al frasco 4 y 1286,4 µL al frasco 5. Garantizando así, los 2, 4, 8 y 16 mg.L⁻¹ de P (V) en los respectivos reactores.

- ✓ Una vez preparado los 5 reactores con sus respectivas concentraciones de As (V) y P (V), se le añadió el mineral de óxido de hierro natural PR78-MM-001 a una dosis y tiempo establecida en la etapa anterior para el análisis de As (V) residual tal como se muestra en la **Figura 54**.

Figura 54

Determinación de interferencia



Nota. La imagen representa 4 unidades de frasco con 40 mL de muestra que contiene $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ As (V); 80 mg de adsorbente; 2, 4, 8 y 16 mg.L^{-1} P (V) respectivamente, listos para el proceso de adsorción.

3.9. Funcionalización del carbón activado

Los procesos de preparación de CA se clasifican en métodos de activación física, química y fisicoquímica (Boehm, 1994).

El objetivo básico de todos los métodos de preparación de CA es la generación de poros con un diámetro interno apropiado y grupos químicos eficaces de adsorción como cetonas, carboxilos, fenoles, éteres o lactonas en la superficie de CA (Zhao, et al., 2006)

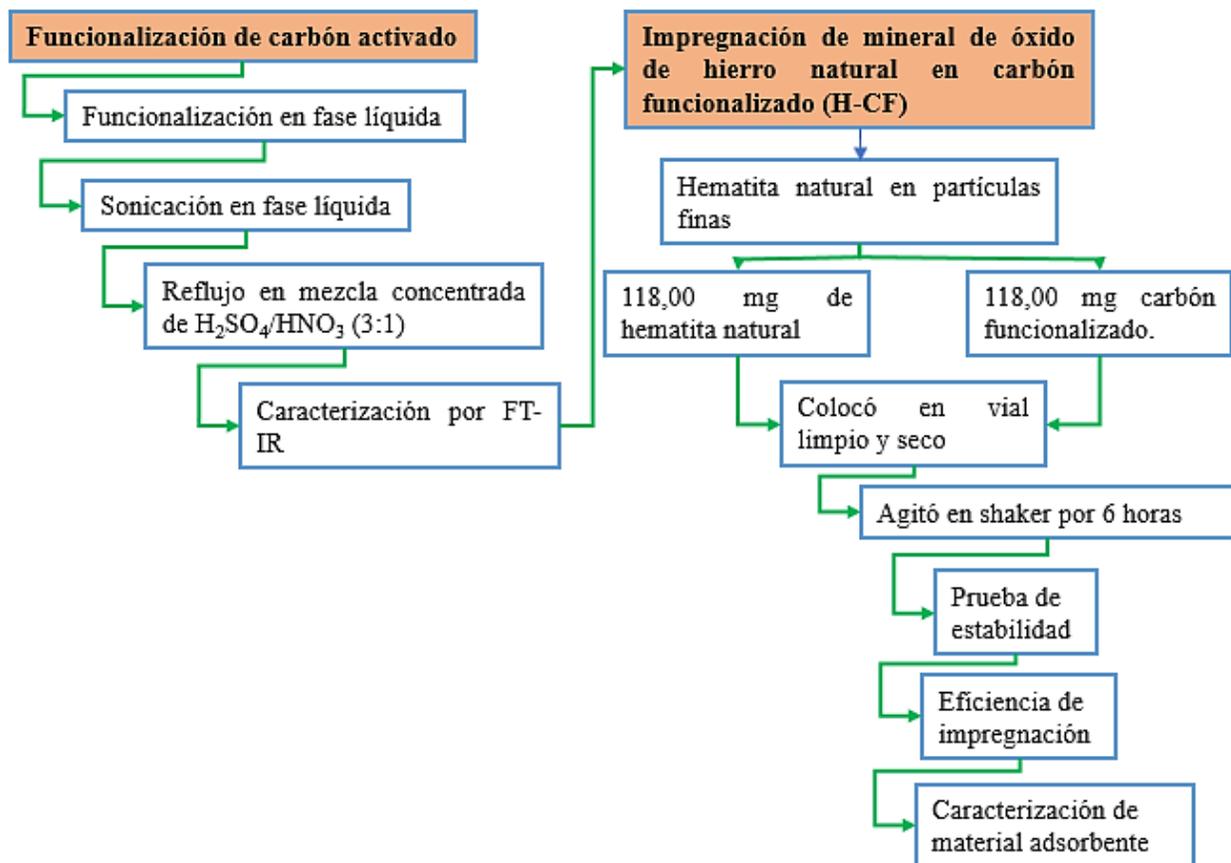
Tomando como base este concepto, la funcionalización del carbón activado se realizó mediante el empleo de ácidos de alta pureza para garantizar la generación de grupos funcionales en la superficie del carbón funcionalizado para poder garantizar la impregnación de los minerales naturales de óxido de hierro.

3.9.1. Funcionalización en fase líquida

a. Metodología

Figura 55

Diagrama de funcionalización de CA e impregnación de óxido de hierro natural



a) Procedimiento de sonicación en fase líquida

En 250 mL de HNO_3 6M, se agregó 2g de carbón activado y se sonicó en baño a 50 °C durante 4h, se diluyó con agua ultrapura y se enfrió a temperatura ambiente. Luego se filtró sobre una membrana de policarbonato Millipore de 0,22 μm y se enjuagó con agua destilada hasta que el valor de pH del filtrado fue neutro. Finalmente, se despegó un material grueso similar al papel de la membrana del filtro y se secó a 120 °C durante la noche (Balasubramanian & Burghard, 2005). Este procedimiento es un proceso de pretratamiento porque solo puede eliminar las impurezas del carbón activado.

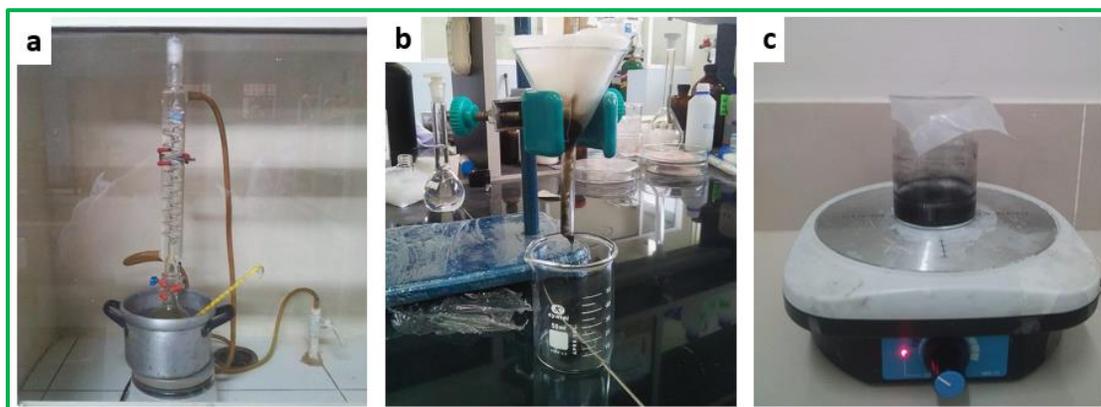
b) Procedimiento de reflujo, mezcla concentrada de H₂SO₄/HNO₃ (3:1)

En un sistema de reflujo de 250 mL se agregó 150 mL de H₂SO₃ (98%) y 50 mL de HNO₃ (65%) (comprado de Aldrich), en el mismo instante se añadió 1g de carbón activado. Se calentó a temperatura optimizada de 120 °C durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con agua destilada seguido del procedimiento de filtrado a través de una membrana Millipore 0,1 µm. Finalmente se secó a temperatura ambiente (Pistone et al., 2012).

Esta muestra se caracterizó por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier FT-IR para poder observar los grupos funcionales.

Figura 56

Funcionalización de carbón activado



Nota. Imagen que muestra; a) Funcionalización del carbón activado en el sistema de reflujo de 250 mL b) Proceso de filtrado y c) Proceso de lavado con agua ultrapura hasta obtener pH 7. (Lab. Química general de la EP ingeniería Química-UNI).

3.10. Impregnación del mineral de óxido de hierro natural en carbon modificado (H-CF)

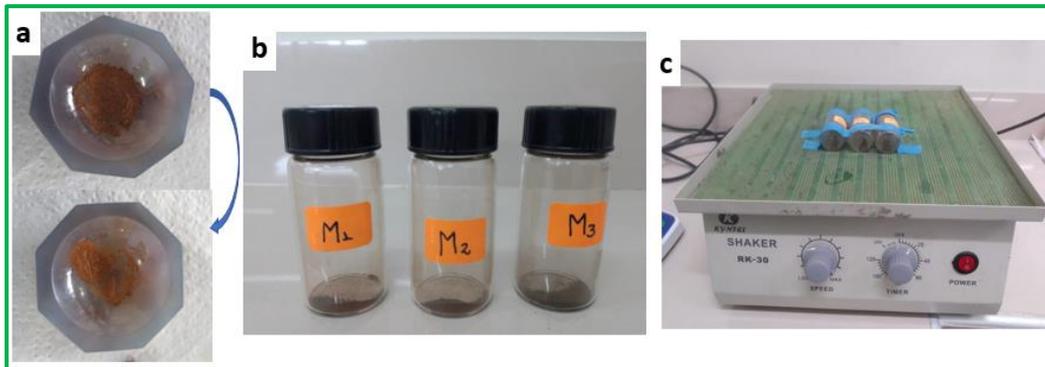
a. Pasos experimentales

En un mortero de ágata limpio y seco se redujo de tamaño de partícula (fino) a la hematita natural, tal como se muestra en la **Figura 57 (a)**. Seguidamente, se pesó 118,00 mg y se colocó en un vial de 20 mL limpio y seco. Después, se pesó en una balanza analítica 118,00 mg de carbón modificado y se colocó en el mismo vial donde se encuentra la hematita natural (**Figura 57 b**). Posteriormente, se agitó en Shaker por 6 horas y finalmente se pesó la masa total de la muestra

que se encuentra en el frasco. Este ensayo se realizó por triplicado (Choi et al., 2008; Liang & Lee, 2012; Park et al., 2015).

Figura 57

Proceso de impregnación de la hematita natural en carbón modificado



Nota. Imagen que muestra; a) reducción de tamaño de partícula de la hematita natural, b) 118,00 mg de hematita natural en el vial y c) Agitación de las muestras.

3.10.1. Prueba de estabilidad

Esta etapa consistió en el lavado con agua ultrapura por 3 veces. Para poder observar si la muestra de hematita se ha impregnado en el carbón modificado.

3.10.2. Eficiencia de impregnación

La eficiencia de impregnación se calculó empleando la siguiente fórmula para la muestra de hematita natural.

$$\%e = mf/mi * 100 \dots \dots \dots \text{ecuación (6)}$$

3.11. Caracterización del material adsorbente

La prueba de caracterización se realizó empleando la técnica de Espectroscopía Raman para poder observar los nuevos enlaces que se han formado, siguiendo los pasos de la **sección 3.2.1** (Park et al., 2015; Shafeeyan et al., 2010).

3.12. Pruebas de adsorción de arsénico en agua natural

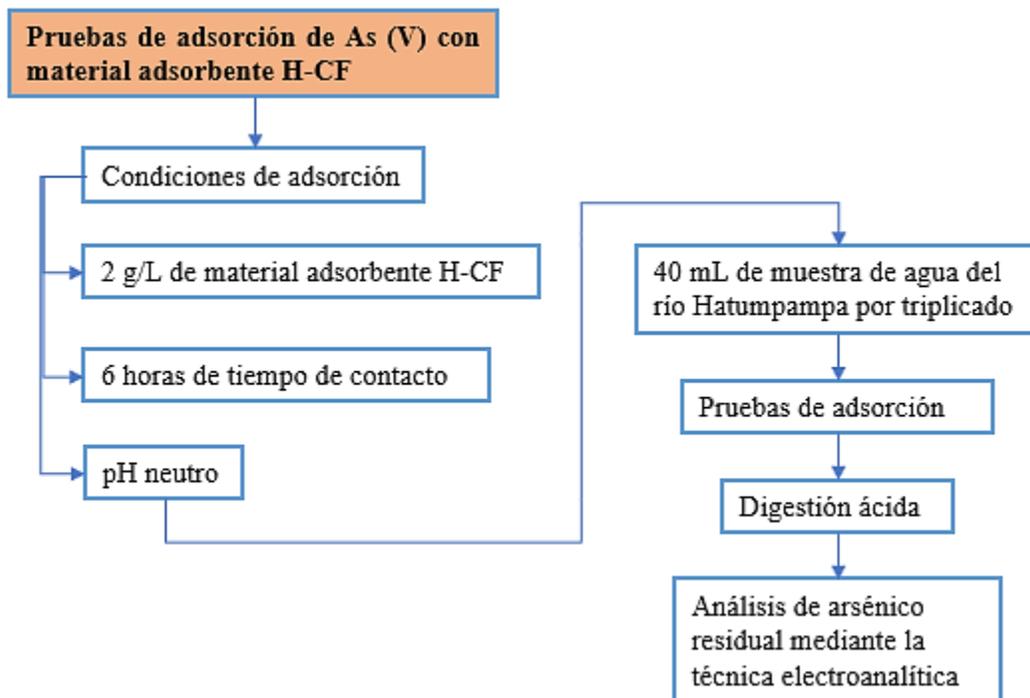
Una vez realizado la caracterización de la muestra H-CF por espectroscopia Raman, se procedió a realizar las pruebas de adsorción del arsénico en muestras de agua natural. Para ello, se empleó 2 g.L⁻¹ de adsorbente (hematita natural en carbón modificado) a pH neutro en 40 mL de muestra del río Hatunpampa por un tiempo de 6 horas.

El agua del río Hatunpampa tuvo una concentración de 54,06 ppb de arsénico total según resultados del análisis por el método de Espectroscopía de masas con plasma inductivamente acoplado ICP-MS y 54,5589 ppb de arsénico total según la técnica electroanalítica (Yuri Ccallocunto., 2021).

3.12.1. Metodología

Figura 58

Diagrama de proceso de adsorción de arsénico con material adsorbente H-CF



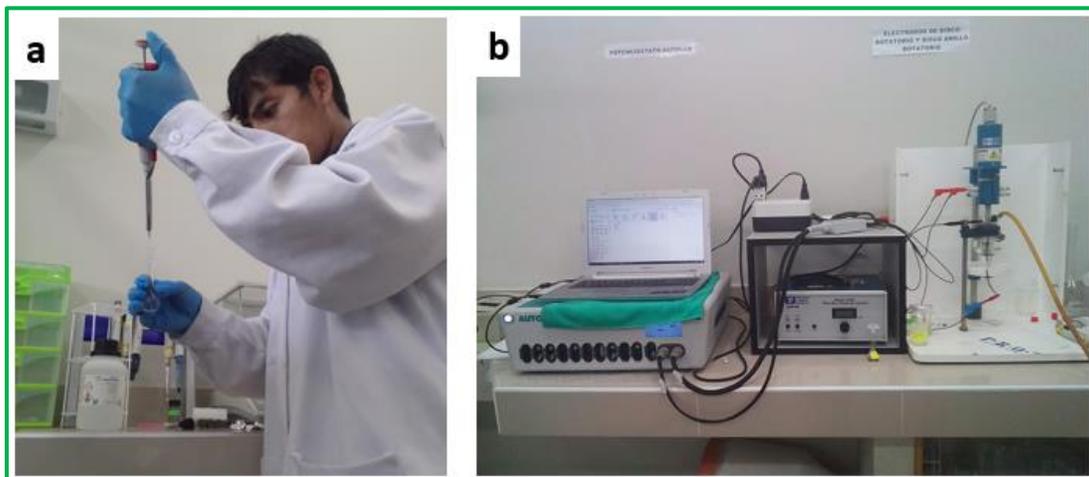
3.12.2. Determinación de As (V) como As total en muestra del río Hatumpampa

Realizado la prueba de adsorción, se filtró empleando el papel de filtro 0,1 μm . seguidamente se realizó la digestión ácida para remover la materia orgánica pues el método electroquímico es altamente sensible (Zhou et al., 2017).

40 mL de muestra se trató con 1mL de HNO_3 concentrado en un vaso de precipitado de 100 mL. Seguidamente, se llevó a evaporar en una campana extractora de gases hasta obtener 10 mL de muestra, se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó a 40 mL en un fiola con agua ultrapura. Se separó 10 mL de muestra a la celda al cual se le agregó 8 mL de HCl 1 M y 67 μL de KMnO_4 0,2 mmol/L. Finalmente se realizó el análisis de arsénico (V) como arsénico total con los parámetros de; tiempo de deposición (150 seg), Potencial de deposición (-0,2 V) y velocidad de rotación (2500 rpm) utilizando la técnica de voltamperometría de extracción anódica de pulso diferencial (Yuri Ccallocunto., 2021)

Figura 59

Determinación de As (V) como As total



Nota. Imagen que muestra; a) acondicionamiento de la muestra antes de analizar As (V) y b) Potenciostato AutoLab y su sistema de rotación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Determinación del % de humedad (%H)

La muestra PR78-MM-002, tiene mayor porcentaje de humedad en comparación con la muestra PR78-MM-001 (**Tabla 8**). Porque, la muestra PR78-MM-002 se encuentra a una profundidad de dos metros y es obvio que tenga mayor presencia de humedad. Por tanto, las muestras deben ser secadas una vez extraídas del yacimiento minero, para garantizar mayor área activa para la adsorción.

Tabla 8

Porcentaje de humedad de las muestras en estudio

| Muestra | %humedad |
|-------------|----------|
| PR78-MM-001 | 13,008 |
| PR78-MM-002 | 18,349 |

4.2. Clasificación granulométrica con mallas valoradas

En esta etapa se obtuvieron 13 tamaños de partícula de las muestras PR78-MM-001 y PR78-MM-002 de 2mm, 1mm, 850, 600, 425, 300, 212, 150, 106, 75, 53, 38 y menos 38 μm a mallas número 10, 14, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 140, 200, 270 y 400 respectivamente. El porcentaje de liberación de muestra en cada malla, figuran en las **Tablas 9 y 10**. Además, la muestra que pasó a la malla 400 (38 μm), es el tamaño de partícula mínima obtenida por las mallas valoradas.

a) Muestra PR78-MM-001

Según los resultados de la clasificación granulométrica por mallas valoradas de la muestra superficial con código CS-01 de un total de 500 gramos, se liberó el 21% de mineral a malla 20 (mayor porcentaje de liberación), mientras a malla 400 se liberó 2,64% del mineral (menor porcentaje de liberación) (**Tabla 9**).

Tabla 9

Porcentaje de liberación de la muestra PR78-MM-001

| SERIE TYLER | | Peso (gr) | % peso |
|-------------|--------------|--------------|-----------|
| malla | micras | | |
| 10 | 2000 | | |
| 14 | 1000 | 58,1 | 11,62 |
| 20 | 850 | 107,01 | 21,40 |
| 30 | 600 | 60,4 | 12,08 |
| 40 | 425 | 46,2 | 9,24 |
| 50 | 300 | 32,95 | 6,59 |
| 70 | 212 | 26,6 | 5,32 |
| 100 | 150 | 20,6 | 4,12 |
| 140 | 106 | 16,85 | 3,37 |
| 200 | 75 | 15,99 | 3,20 |
| 270 | 53 | 15,4 | 3,08 |
| 400 | 38 | 13,22 | 2,64 |
| -400 | | 86,68 | 17,34 |
| | Total | 500 | 100,00 |

b) Muestra PR78-MM-002.

Según los resultados del análisis por mallas valoradas de la muestra superficial con código PR78-MM-001 de un total de 500 gramos, se liberó el 21,08% de mineral a malla 20 (mayor porcentaje de liberación), mientras a malla 400 se liberó 2,23% del mineral (menor porcentaje de liberación) (**Tabla 10**).

Tabla 10*Porcentaje de liberación de la muestra PR78-MM-002*

| SERIE TYLER | | Peso (gr) | % peso |
|-------------|--------------|--------------|---------------|
| malla | micras | | |
| 10 | 2000 | | |
| 14 | 1000 | 65,39 | 13,08 |
| 20 | 850 | 105,40 | 21,08 |
| 30 | 600 | 60,90 | 12,18 |
| 40 | 425 | 49,90 | 9,98 |
| 50 | 300 | 37,50 | 7,50 |
| 70 | 212 | 31,22 | 6,24 |
| 100 | 150 | 25,50 | 5,10 |
| 140 | 106 | 19,56 | 3,91 |
| 200 | 75 | 17,2 | 3,44 |
| 270 | 53 | 14,2 | 2,84 |
| 400 | 38 | 11,15 | 2,23 |
| -400 | | 62,08 | 12,42 |
| | Total | 500 | 100,00 |

4.3. Determinación del tamaño de partícula ideal.

La elección del tamaño de partícula para realizar la caracterización de los óxidos de hierro natural por espectroscopia Raman; fue de, 425, 212, 106, 53 y menos 38 μ m (para muestras PR78-MM-001 y PR78-MM-002).

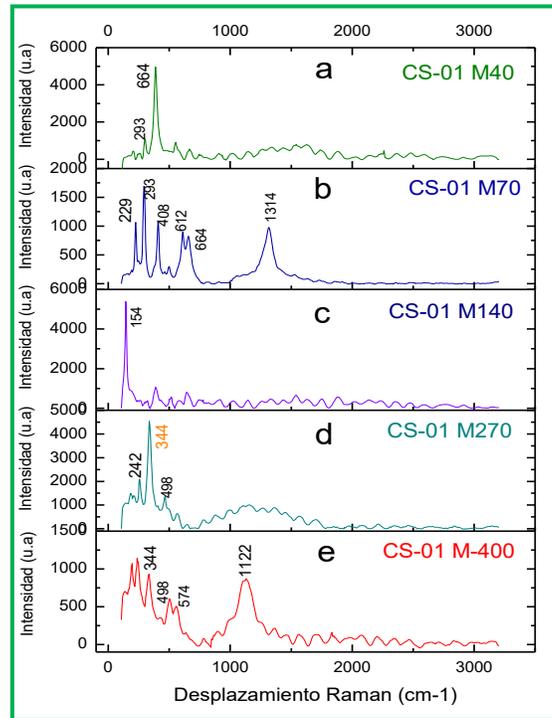
Según estudios realizados por Giménez, et al., (2007) sobre la adsorción de arsénico empleando óxidos de hierro natural el tamaño de partícula empleado para hematita fue de 220 μ m y para goethita 100 μ m. W. Zhang et al., (2004) también realizaron estudios de adsorción de arsénico empleando minerales naturales de óxido de hierro en un rango de tamaño de partícula de -75 + 63 μ m.

4.4. Caracterización de los óxidos de hierro natural**4.4.1. Espectroscopia Raman**

Para esta caracterización, se seleccionó los siguientes tamaños de partícula de las muestras PR78-MM-001 y PR78-MM-002; 40M (425 μ m), 70M (212 μ m), 106M (106 μ m), 270M (53 μ m) y -400M (menos 38 μ m).

Figura 60

Espectros Raman de la muestra PR78-MM-001



Nota. El gráfico representa resultados de espectros Raman a; a) Tamaño de partícula 425 μm . b) Tamaño de partícula 212 μm c) Tamaño de partícula 106 μm d) Tamaño de partícula 53 μm y e) Tamaño de partícula no definido menos de 38 μm .

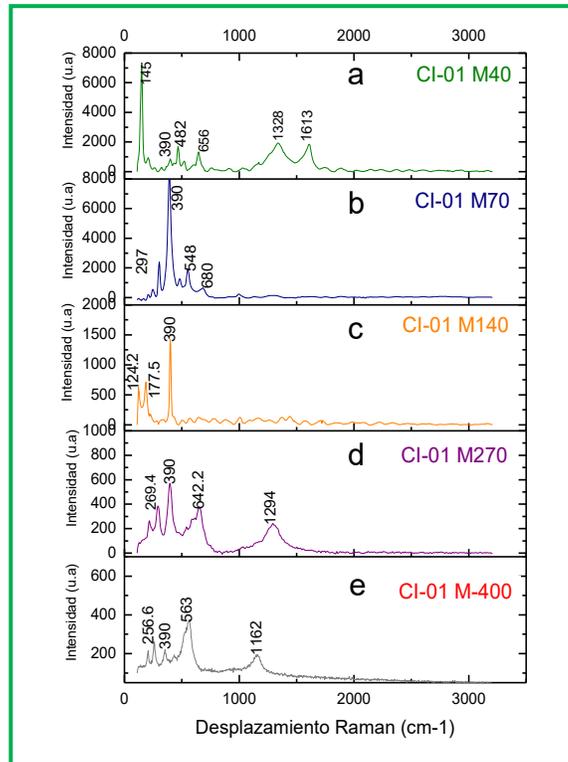
En la **Figura 60 (a)**, se observan dos picos a 293 y 664 cm^{-1} , estas bandas podrían estar relacionados con hematita y magnetita respectivamente (Legodi & de Waal, 2007a).

En la **Figura 60 (b)**, se observan bandas Raman a 229, 293, 408, 612, 664 cm^{-1} , que pertenecen a la hematita (D. L. A. de Faria & Lopes, 2007; M. T. de Faria & Ncio Silva2 De Oliveira1, 1997a) y la banda que aparece a 1314 cm^{-1} es característico de la hematita (Raman et al., 1998).

El pico que aparece a 154 cm^{-1} con una intensidad fuerte, podría estar relacionada al óxido de cobre (**Figura 60 c**); porque, durante el muestreo se ha encontrado en la superficie del mineral de óxido de hierro manchas de color verde. Las bandas que aparecen a 244, 344 y 498 cm^{-1} (**Figura 60 d**) pertenecen a la hematita (244 cm^{-1}) y maghemita (344 y 498 cm^{-1}) y las bandas Raman que aparecen en la **Figura 60 (e)** pertenecen a maghemita (344, 498 y 1122 cm^{-1}) (Hanesch, 2009).

Figura 61

Espectros Raman de la muestra PR78-MM-002



Nota. El gráfico representa resultados de espectros Raman a; a) Tamaño de partícula 425 μm . b) Tamaño de partícula 212 μm . c) Tamaño de partícula 106 μm . d) Tamaño de partícula 38 μm y e) tamaño de partícula no definido menos 38 μm .

Como resultado de este análisis. Podemos decir, que la muestra PR78-MM-001 es un mineral mixto de óxidos de hierro que contiene principalmente; hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y magnetita (Fe_3O_4). Si realizamos una clasificación granulométrica, podemos obtener principalmente hematita a una malla 70 (212 μm).

Las bandas Raman que se muestran en la **Figura 61 (a)** pertenecen a goethita (390, 482 cm^{-1}) magnetita (656 cm^{-1}), hematita (1320, 1613 cm^{-1}) (M. T. de Faria & Ncio Silva2 De Oliveira1, 1997) y a 145 cm^{-1} podría estar relacionada con el óxido de cobre.

En la **Figura 61 (b)** se muestran bandas Raman a 297, 390, 548 cm^{-1} son características de la goethita con un pico intenso a 390 cm^{-1} , lo que significa que a este tamaño granulométrico se liberó

mayor porcentaje del mineral de goethita y la banda a 680 cm^{-1} está relacionada con la magnetita (Legodi & de Waal, 2007b).

Las bandas que aparecen a $124,2\text{ cm}^{-1}$ y $177,5\text{ cm}^{-1}$ no están definidas. Sin embargo, el pico que aparece a un desplazamiento Raman de 390 cm^{-1} pertenece a la goethita (**Figura 61 c**).

En la **Figura 61 (d)** las bandas Raman que se muestran a $269,4$ y 1294 cm^{-1} pertenecen a la hematita, a 390 y $642,2\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas a la goethita y magnetita respectivamente (D. L. A. de Faria & Lopes, 2007).

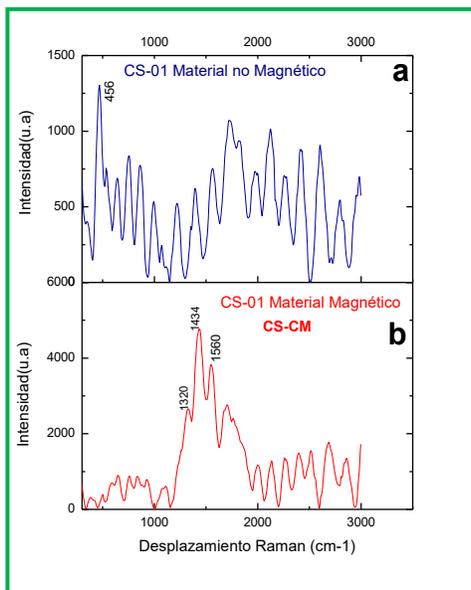
En la **Figura 61 (e)** se muestran bandas a $256,6$ y 1162 cm^{-1} que corresponde a la hematita, 390 cm^{-1} banda característico de la goethita y 563 cm^{-1} pertenece a la magnetita (Raman et al., 1998).

4.4.2. Concentrado magnético y no magnético.

La idea de este proceso, fue la obtención de magnetita (concentrado magnético) libre de hematita y goethita (relave).

Figura 62

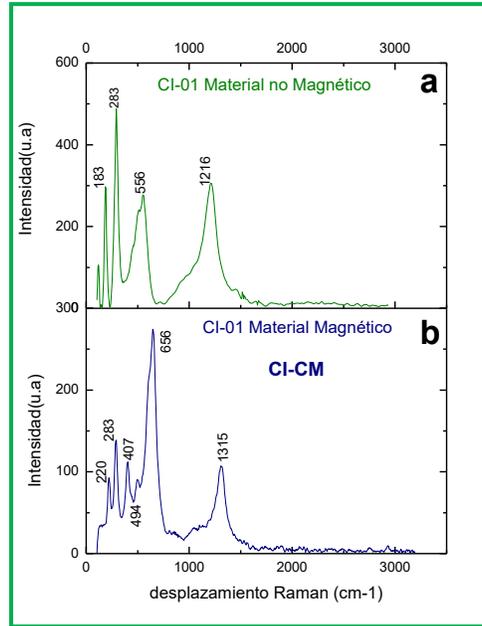
Espectro Raman del concentrado magnético de la muestra PR78-MM-001(a)



Nota. La Figura muestra espectros Raman de a) Relave (material no magnético). b) Concentrado magnético

Figura 63

Espectro Raman del concentrado magnético PR78-MM-002(a)



Nota. Espectros Raman del mineral natural de óxido de hierro PR78-MM-002(a) a un tamaño menor a $600\mu\text{m}$. a) Concentrado magnético y b) Relave (material no magnético).

En esta etapa no obtuvimos resultados esperados, como se puede observar en la **Figura 62 (a)**, el espectro Raman a 456 cm^{-1} no pertenece a ningún tipo de óxido de hierro.

La **Figura 62 (b)**, muestra el espectro Raman de hematita (1320 cm^{-1}) (Hanesch, 2009).

Por lo tanto, el concentrado magnético de la muestra PR78-MM-001 no se empleó como material adsorbente.

En la **Figura 63 (a)**, se muestran espectros Raman a 283 y 1216 cm^{-1} que corresponden a la hematita y a 556 cm^{-1} pertenece a la goethita (Das & Hendry, 2011).

En la **Figura 63 (b)**, muestra las bandas Raman del material magnético, el pico intenso a 656 cm^{-1} corresponde a la magnetita. Lo que significa, que sí se obtuvo el mayor porcentaje de magnetita en el concentrado magnético; pero, esta muestra también contiene a la hematita (1315 , 283 , 220 , 407 y 1315 cm^{-1}) (Sherlala et al., 2018)

En conclusión, la muestra PR78-MM-002(a) tiene mayor porcentaje de concentrado magnético. Las muestras seleccionadas para la siguiente etapa de caracterización.

- ✓ PR78-MM-001 a tamaño granulométrico de 212 μ m (>%hematita).
- ✓ PR78-MM-002 a tamaño granulométrico de 212 μ m (>%goethita).
- ✓ PR78-MM-002(a) concentrado magnético (>%magnetita).

4.4.3. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis estructural de identificación de fases cristalinas de las muestras seleccionadas (PR78-MM-001, PR78-MM-002 CI-01 y PR78-MM-002(a)); se llevó mediante difracción de rayos X (DRX), bajo las siguientes condiciones de trabajo; potencial de 45 kV; longitud de onda $\lambda=0,1542$ nm (Cu-K α); paso angular $2\theta = 0,02^\circ$; tiempo de exposición de 8 s; intensidad de corriente de 40 mA.

Figura 64

Espectro DRX de la muestra PR78-MM-001 a 212 micras

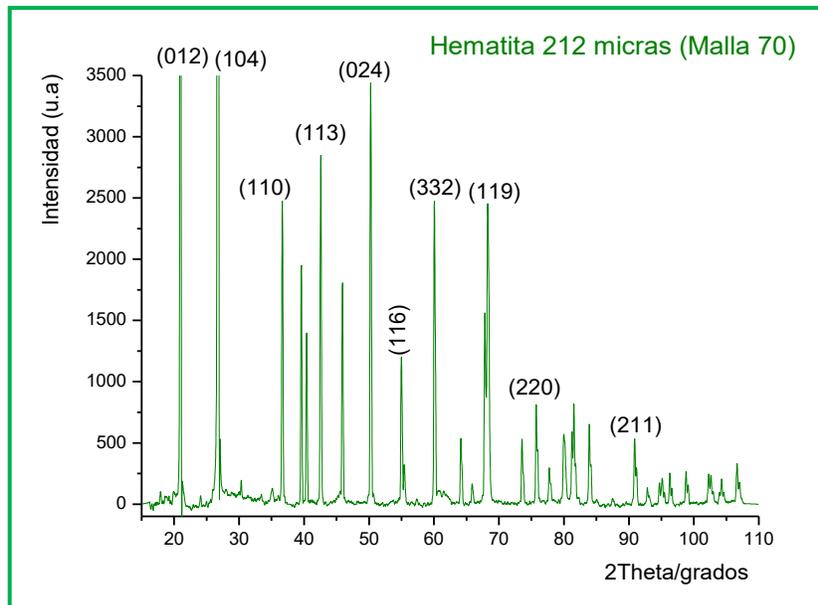
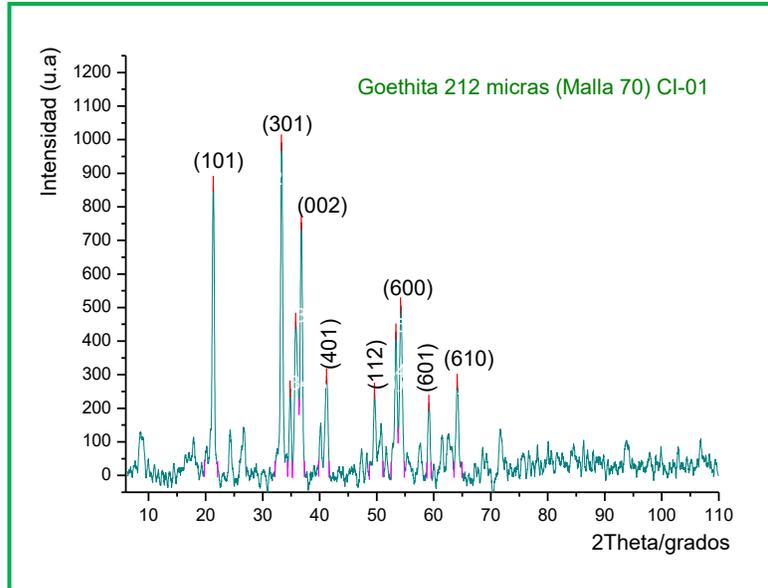


Figura 65

Espectro DRX de la muestra PR78-MM-002 a 212 micras



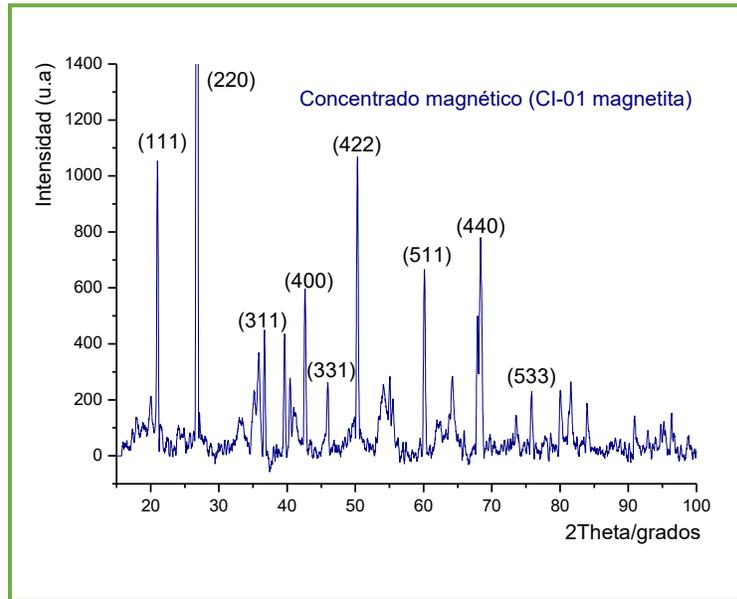
La **Figura 64**, muestra el espectro DRX de la muestra PR78-MM-001. En el cual se observó 10 reflexiones ubicados en la posición angular 2θ ($21,109^\circ$; $42,525^\circ$; $50,311^\circ$; $55,052^\circ$; $60,324^\circ$; $68,395^\circ$; $75,895^\circ$ y $91,200^\circ$). Con estos resultados, se calcularon los espacios interplanares (d_{hkl}) empleando la ecuación de Bragg (Cornell & Schwertmann, 2003), obteniendo los siguientes planos cristalinos de Índice de Miller; (012), (104), (110), (113), (024), (116), (332), (119), (220) y (211), que son característicos de la hematita de estructura hexagonal (Walter, 2006), (Castagnotto et al., 2021), (Jarlbring et al., 2005).

La **Figura 65**, es el espectro DRX de la muestra PR78-MM-002 a malla número 70 (212 micras). En el cual se observó 8 reflexiones ubicados en la posición angular 2θ ($22,532^\circ$; $33,806^\circ$; $37,766^\circ$; $41,412^\circ$; $50,539^\circ$; $55,416^\circ$; $59,062^\circ$ y $64,856^\circ$). Que corresponden a los siguientes planos cristalinos de índice de Miller; (101), (301), (002), (401), (112), (600), (601) y (610), según la ecuación de Bragg (Cornell & Schwertmann, 2003). Estos planos cristalinos son característicos de la goethita (Sileo et al., 2001; Ponomar, 2018).

4.4.4. Muestra CM-CI (>% magnetita)

Figura 66

Espectro DRX del concentrado magnético PR78-MM-002(a)



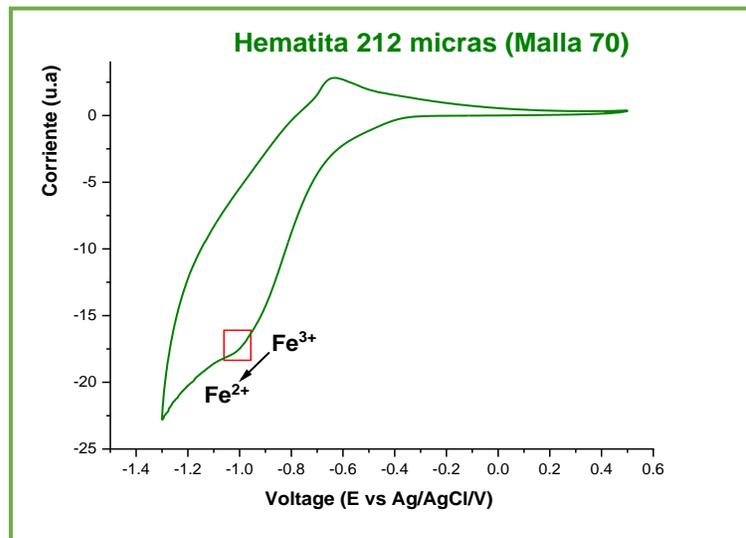
En el análisis DRX del concentrado magnético de la **Figura 66**, se apreció un comportamiento policristalino que corresponde a una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $Fd\bar{3}m$. De igual manera se observó 9 reflexiones ubicados en la posición angular 2θ ($20,960^\circ$; $26,866^\circ$; $36,761^\circ$; $42,645^\circ$; $45,917^\circ$; $50,159^\circ$; $59,868^\circ$; $68,571^\circ$; $75,537^\circ$). A partir de estos resultados, los espacios interplanares (d_{hkl}) se calcularon empleando la ecuación de Bragg (Cornell & Schwertmann., 2003), ya que cada intensidad de espectro tiene su propio valor característico d (nm). Dando como resultado los siguientes planos cristalinos de Índice de Miller; (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (533) que corresponden a la fase de magnetita, según reportes (Chen, 2013; Cornell & Schwertmann., 2003).

4.4.5. Caracterización Electroquímica.

La muestra PR78-MM-001 se sometió a una exploración de VC en una ventana de trabajo de -1,5 hasta 0,6 V, tal como se muestra en la **Figura 67**.

Figura 67

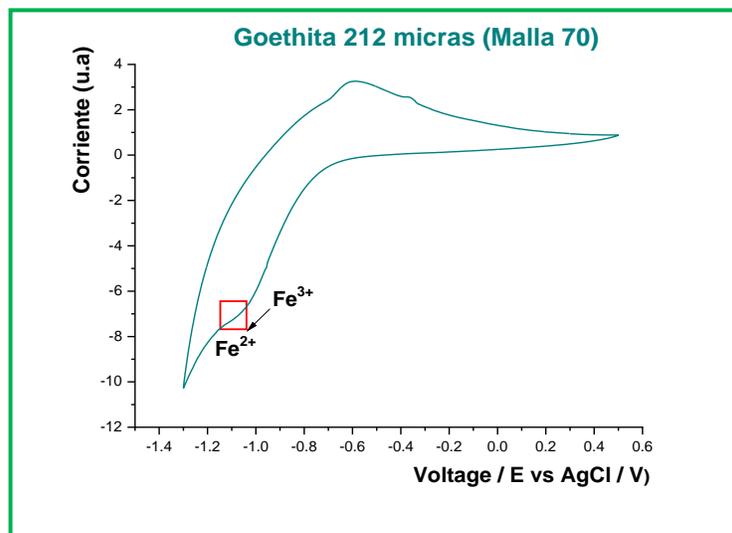
Volpamperograma cíclico del electrodo modificado con hematita natural



Nota. El resultado de la figura fue bajo las siguientes condiciones de trabajo; 0.1 M de NaOH, 50 mVs⁻¹ de barrido de potencial, ventana de trabajo -1,5 hasta 0,6V

Figura 68

Volpamperograma cíclico del electrodo modificado con goethita natural



Nota. Las condiciones de trabajo fueron; en 0,1 M de NaOH, 50 mVs⁻¹ de barrido de potencial, ventana de trabajo -0,5 hasta 0,6V.

El voltamperograma muestra picos catódicos y anódicos que representan las respectivas reacciones de reducción y oxidación.

El pico catódico que se muestra a un potencial -1,012 V está atribuido a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} característico de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Arzaee et al., 2021; NuLi et al., 2008).

Mientras tanto, en la **Figura 68** se registró un voltamperograma característico de la goethita (FeOOH) con un pico de reducción a -1,10 V que está atribuido a la siguiente reacción química (Li et al., 2012; Shou et al., 2012).

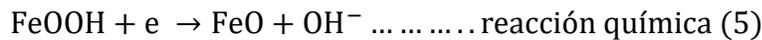
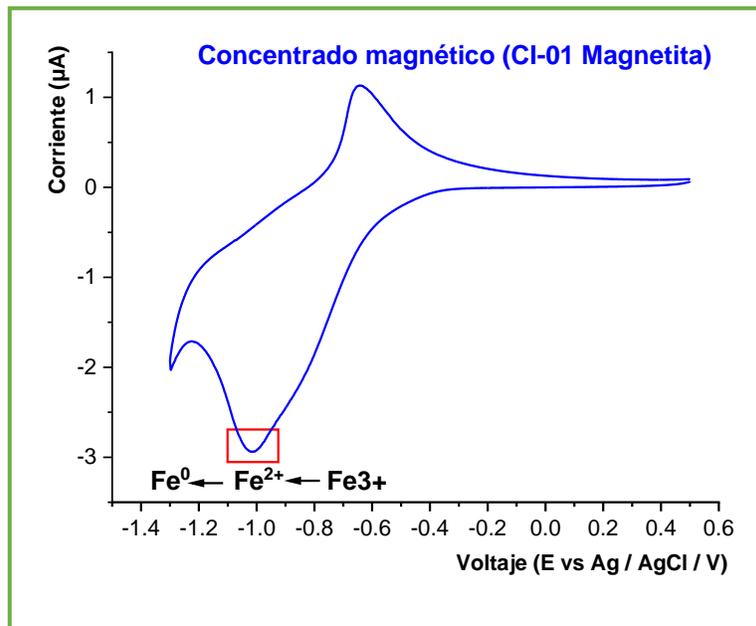


Figura 69

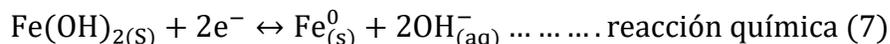
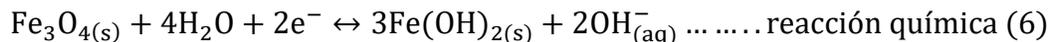
Voltamperograma cíclico del electrodo modificado con magnetita natural



Nota. Las condiciones de trabajo fueron; en 0,1 M de NaOH, 50 mVs⁻¹ de barrido de potencial, ventana de trabajo -0,5 hasta -0,6V.

La VC de la muestra CM-CI se muestra en la **Figura 69**. El pico pronunciado que se presenta a -1,02 V está cerca de las condiciones identificadas para la reducción directa de magnetita a hierro

metálico $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8e^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Novák et al., 2018). Sin embargo, no hay datos relevantes en la literatura que confirmen la transformación directa de Fe_3O_4 en hierro. De hecho, la mayoría de los estudios sugieren la reducción de magnetita a compuestos de Fe^{2+} según la ecuación (6) y (7) (Kitamura et al., 2012; Monteiro et al., 2016).



4.4.6. Análisis mineralógico

Se realizó un estudio mineralógico de las muestras de óxido de hierro natural previamente caracterizados ppor espectroscopía Ramán DRX y Electroquímica empleando un Microscopio de polarización-Carl Zeiss y Capturador de imagen-Carl Zeiss. Obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 11

Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-001

| MUESTRA CS-01 | | |
|--------------------|-------------------------|----|
| Especies minerales | Fórmula química | % |
| Pirita | FeS_2 | 2 |
| Calcopirita | Cu_2S | 10 |
| Hematita | Fe_2O_3 | 24 |
| Magnetita | Fe_3O_4 | 9 |
| Esfalerita | ZnS | 14 |
| Calcita | CaCO_3 | 15 |
| Cuarzo | SiO_2 | 16 |
| Otros | | 10 |

Según los resultados del análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-001, se reportó 24% de Hematita con la presencia de pirita, calcopirita, magnetita, esfalerita, calcita, cuarzo y otros elementos en porcentajes variables en la muestra del mineral de óxido de hierro natural. Tal como se muestra en la fotomicrografía en el **Anexo 2**.

Tabla 12

Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-002

| MUESTRA CI-01 | | |
|--------------------|--------------------------------|----|
| Especies minerales | Fórmula química | % |
| Pirita | FeS ₂ | 6 |
| Calcopirita | Cu ₂ S | 5 |
| Calcocita | Cu ₂ S | 2 |
| Dygenita | Cu ₉ S ₅ | 1 |
| Hematita | Fe ₂ O ₃ | 49 |
| Magnetita | Fe ₃ O ₄ | 10 |
| Cuarzo | SiO ₂ | 27 |

Según resultados de los análisis por espectroscopía Raman, Difracción de Rayos-X y Electroquímica de la muestra PR78-MM-002 reportan como una muestra que contiene >%hematita. Sin embargo, en los resultados del estudio mineralógico no se reporta la presencia de Goethita.

Esto se debe principalmente a la influencia de la luz excitante que emite el microscopio de polarización el cual llega a una temperatura por encima de los 200 °C. Se sabe que la Goethita por encima de esta temperatura sufre un proceso de reordenamiento atómico en su estructura por una transformación de fase (Cornell & Schwertmann, 2003).

A consecuencia del proceso anterior, la goethita pasa a la fase hematita. Por esta razón, en el análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-001 se reporta la presencia de hematita en un 49% que está directamente relacionada a la goethita (Romero-Gómez et al., 2013). En el **Anexo 3** se muestra la fotomicrografía de esta muestra.

En la muestra PR78-MM-002(a) según el estudio mineralógico se encuentran diferentes tipos de minerales de óxido de hierro en el cual prevalece la presencia de magnetita en un 64% seguido de cuarzo, pirita, hematita y calcopirita en diferentes porcentajes. La fotomicrografía de esta muestra se representa en el **Anexo 4**.

Tabla 13 Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-002(a)

Análisis mineralógico de la muestra PR78-MM-002(a)

| MUESTRA PR78-MM-002(a) | | |
|------------------------|--------------------------------|----|
| Especies minerales | Fórmula química | % |
| Pirita | FeS ₂ | 7 |
| Calcopirita | CuFeS ₂ | 1 |
| Hematita | Fe ₂ O ₃ | 4 |
| Magnetita | Fe ₃ O ₄ | 64 |
| Cuarzo | SiO ₂ | 24 |

Con estos resultados podemos concluir que la muestra PR78-MM-001 contiene principalmente la hematita, la muestra PR78-MM-002 la goethita y la muestra PR78-MM-002(a) la magnetita.

4.4.7. Determinación del tamaño de partícula mínima

Estudios realizados por Guo, et al., (2007) el tamaño de partícula sobre la adsorción de arsénico tiene un efecto positivo. Es decir, que los nanomateriales tienen alta eficiencia de remoción de arsénico por el proceso de adsorción.

Figura 70

DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-002

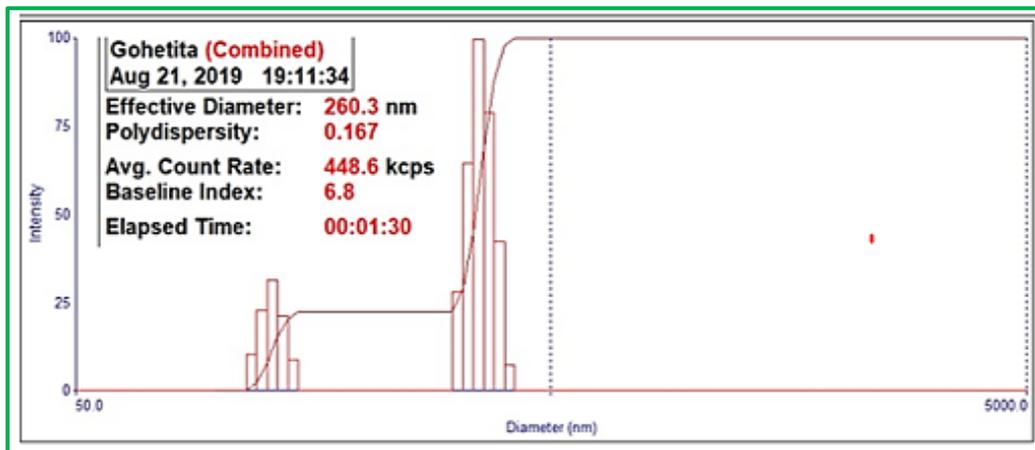


Figura 71

DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-001

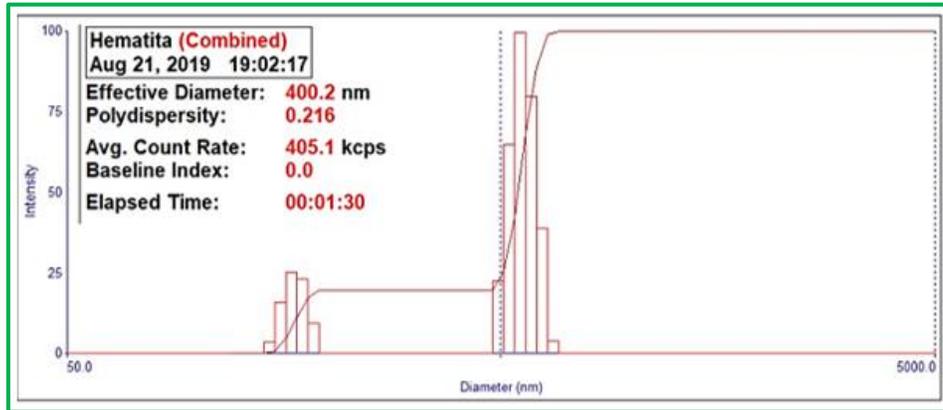
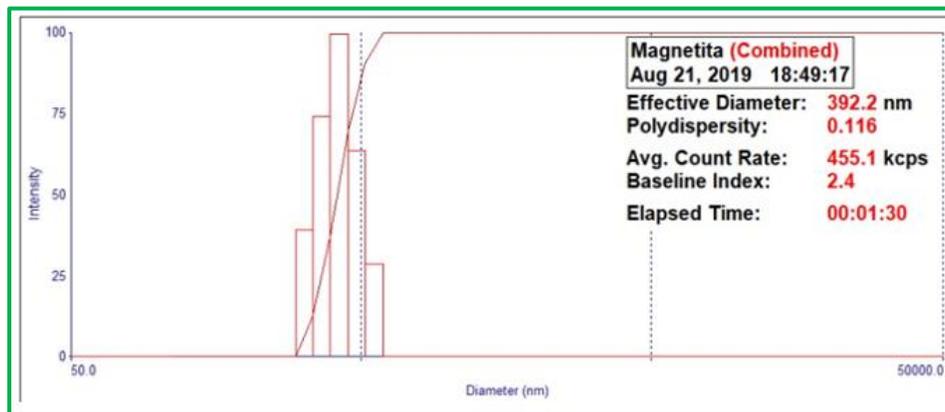


Figura 72 DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-002(a)

DLS de las partículas en suspensión de PR78-MM-002(a)



Los tamaños de partículas ($<38 \mu\text{m}$) en suspensión de las muestras PR78-MM-002, PR78-MM-001 y del concentrado magnético es de 260,3 nm (0,2603 μm) (**Figura 70**); 400,2 (0,4002 μm) (**Figura 71**) y 392,2 nm (0,3922 μm) (**Figura 72**).

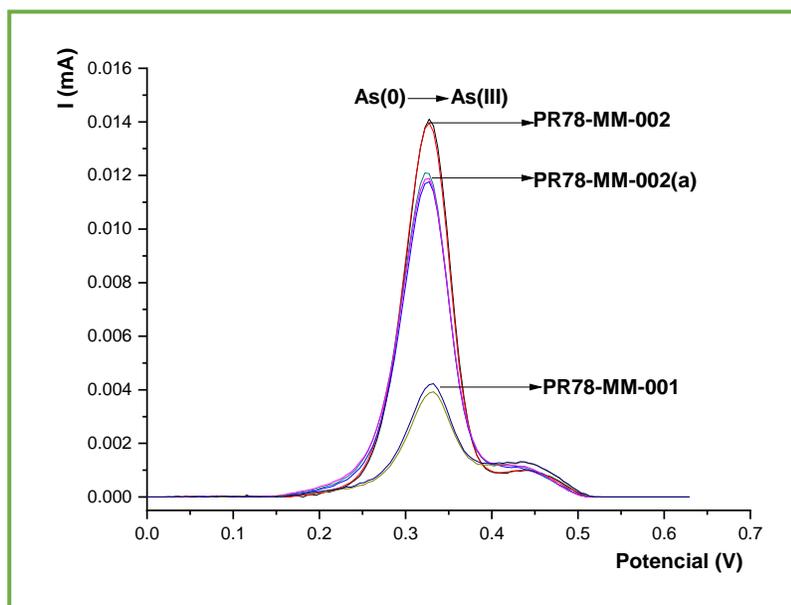
4.5. Evaluación de los factores físico-químicos de adsorción

4.5.1. Tipo de óxido de hierro natural.

Para escoger al óxido de hierro natural que tiene alta capacidad de adsorción (>% de hematita, >% de Magnetita y >% de Goethita) de As (V), se dejó en contacto con la muestra sintética previamente preparada en un reactor herméticamente cerrado por 24 horas mediante una agitación constante. La concentración inicial del As (V) fue de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, se utilizó $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ del material adsorbente y el tamaño de partícula fue de $212 \mu\text{m}$ a pH 7.

Figura 73

Voltamperometría de pulso diferencial de la oxidación de As (0) a As (III)



Nota. El gráfico representa el pico de corriente de la oxidación de As (0) a As (III) con diferentes tipos de mineral óxido de hierro: PR78-MM-001 (CS-01) (>% hematita), PR78-MM-002(a) (CM-CI) (>% magnetita) y PR78-MM-002 (CI-01) (>% goethita) a $212 \mu\text{m}$. Los parámetros empleados fueron, tiempo de deposición 360 seg, potencial de deposición -0.2 V ; empleando la técnica de voltametría de pulso diferencial.

Como se puede observar en la **Figura 73**, El pico de oxidación de As (0) a As (III) se diferencia según el tipo de mineral empleado para la adsorción del As (V).

La muestra de mineral que contiene mayor porcentaje de hematita (PR78-MM-001) tiene alta capacidad de adsorción en comparación con los dos óxidos de hierro natural empleados.

Los picos de corriente están directamente relacionados con el arsénico residual en el sistema de trabajo; es decir, el arsénico que no ha sido adsorbido por el óxido de hierro natural.

Tabla 14

Arsénico residual en las diferentes muestras empleadas

| Muestra | Comp. De la muestra | Tam. de partícula μm | As(V) residual ppb |
|----------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|
| PR78-MM-002 | >% Goethita | 212 | 57,89 |
| PR78-MM-002(a) | >% Magnetita | 212 | 55,23 |
| PR78-MM-001 | >% Hematita | 212 | 5,94 |

Los resultados que figuran en la **Tabla 14**, demuestra que el mineral PR78-MM-001, en 24 horas de contacto con la muestra contaminada de As (V) ha adsorbido $0,49406 \text{ mg.L}^{-1}$ (495,06 ppb) de arsénico.

Éste resultado indica que se cumple con el límite máximo permitido para el arsénico en las aguas naturales que están destinadas al consumo humano. Por lo tanto, esta muestra será empleado para las demás pruebas de adsorción.

4.5.2. Tamaño de partícula.

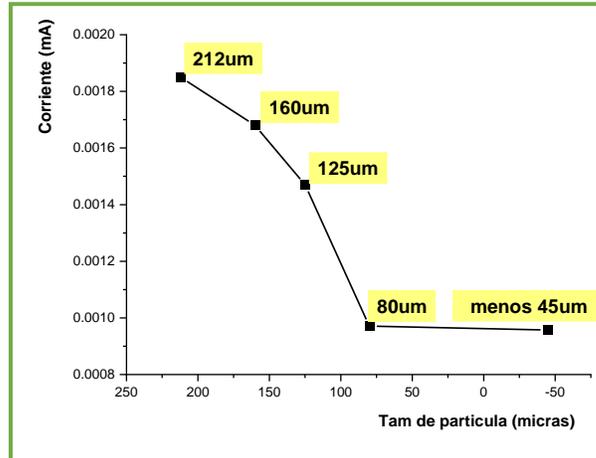
Se investigó el efecto del tamaño de partícula sobre la adsorción del As (V) en el rango de 212, 160, 125, 80 y menor a $45 \mu\text{m}$.

El tamaño de partícula menos $45 \mu\text{m}$ tiene tamaño de partícula mínima de $0,4002 \mu\text{m}$ (400,2 nm), según resultados obtenidos por DLS (**Figura 72**).

La concentración de las muestras de agua sintética preparada en el laboratorio fue 500 ppb de As (V) a pH 7 mediante el empleo de agua ultrapura. Para todos los tamaños se empleó $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorbente, 3 horas de tiempo de contacto bajo una agitación constante.

Figura 74

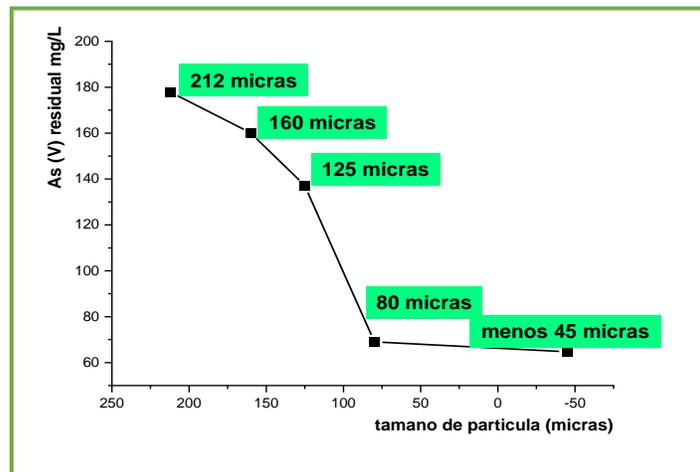
Efecto del pico de corriente en función al tamaño de partícula



Nota. Se empleó la técnica electroanalítica VPD en; 28 mL HCl 1M y 2 mL muestra, electrodo de referencia Ag/AgCl [KCl 3M], tiempo de deposición 360 seg, potencial de deposición -0,2V, rango de escaneo 0,05 V s-1.

Figura 75

Efecto del tamaño de partícula en función de la concentración del As residual



Nota. Se empleó 28 mL HCl 1M (electrolito) y 2 mL muestra, electrodo de referencia Ag/AgCl [KCl 3M], tiempo de deposición 360 seg, potencial de deposición -0,2V, rango de escaneo 0,05 V s-1.

La **Figura 74**, muestra los resultados de análisis del pico de corriente de la oxidación del As (0) al As (III) residual. Como se pudo observar el pico de corriente disminuye al trabajar con tamaños de partícula cada vez más pequeña. A un tamaño de partícula de 80 μm , la variación del pico de corriente no fue tan significativo, por lo que, este tamaño de partícula será empleado para las demás pruebas.

Los resultados experimentales de la **Figura 75**, muestran una variación significativa de la concentración residual de As (V) en todo el rango del tamaño de partícula investigado a excepción de 80 y menos 45 micrómetros, pues la concentración del As (V) residual se mantiene casi constante. Con respecto a este último, Zhang, et al., (2004) fundamenta que las fracciones de tamaño mantienen un área superficial similar por grano de sólido (9,3-10,2 m^2/g). Es decir, que la porosidad interna en lugar del área de superficie externa es el principal determinante del área de superficie de los minerales naturales de óxido de hierro. Por esta razón, la variación de arsénico residual en el sistema ya no es significativo, a pesar que el tamaño de partícula en suspensión es de 0,4002 μm . Por ello el tamaño de partícula ideal para la adsorción del As (V) en el sistema estudiado fue de 80 μm , por las razones anteriores.

Tabla 15

Porcentaje de adsorción de As (V) a varios tamaños de partícula

| Muestra de óxido de hierro natural | Muestra sintética de As (V) (ppb) | tamaño de partícula (μm) | As (V) Residual (ppb) | As (V) adsorbido (ppb) | % Adsorción del As (V) |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| PR78-MM-001 (>%hematita) | 500 | 212 | 177,90 | 322,10 | 64,42 |
| | | 160 | 160,05 | 339,95 | 67,99 |
| | | 125 | 137,11 | 362,89 | 72,58 |
| | | 80 | 69,10 | 430,90 | 86,18 |
| | | -45 | 64,66 | 435,34 | 87,07 |

Nota. Los resultados se obtuvieron bajo las siguientes condiciones: 1,5 g.L^{-1} de adsorbente, 3 horas de contacto y pH 7.

La **Tabla 15** muestra los resultados de los porcentajes de adsorción del As (V). A diferentes tamaños de partícula. A 212 μm el porcentaje de adsorción es de 64,42%. Este resultado indica,

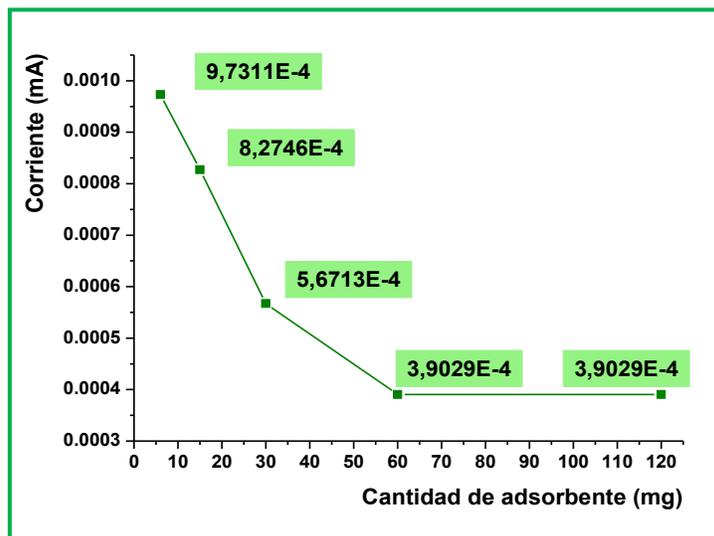
que el tamaño de partícula es eficiente para la adsorción de As (V) para tres horas de contacto. Sin embargo, a 80 μm el porcentaje de adsorción aumenta a 86,18% y para un tamaño de partícula menor a 45 μm aumenta en un 0,89% (87,07%).

Por lo que, el mineral de óxido de hierro (>% hematita) a 80 μm es ideal para realizar los experimentos de adsorción. Por su fácil trabajabilidad del antes, durante y después de las pruebas de adsorción, ya que no se observó material en suspensión durante las pruebas de adsorción.

4.5.3. Cantidad de adsorbente.

Figura 76

Cantidad de Adsorbente vs Pico de Corriente



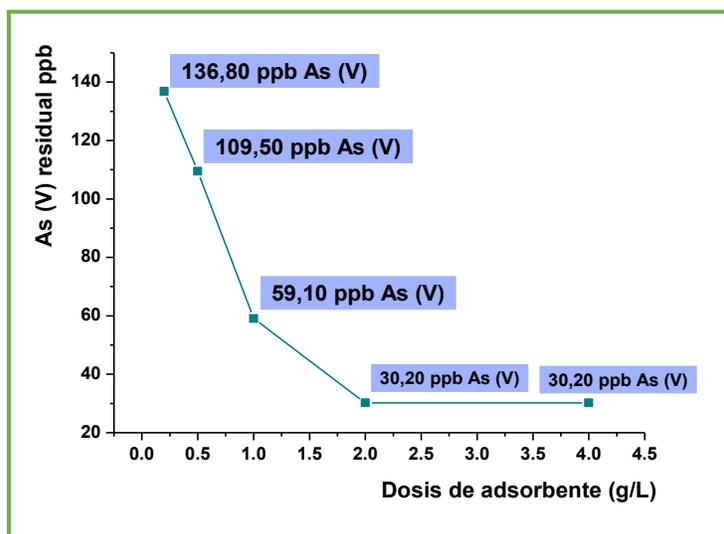
Nota. Las condiciones de trabajo fueron; 29 mL de HCl 1 M (electrolito de soporte) y 1 mL de muestra. Para lo cual se empleó la técnica de VPD. Las condiciones de trabajo fueron, tiempo y potencial de deposición 360 seg y -0,2 V, rango de escaneo 0,05 V s⁻¹ utilizando un equipo Autolab Metrohm

La **Figura 76**, muestra los resultados de pico de corriente de la oxidación de As (0) al As (III) residual, utilizando electrodo de disco de oro, platino y Ag/AgCl [KCl 3M] como electrodos de trabajo, auxiliar y referencia respectivamente. Una celda electroquímica de 40 mL tenía un contenido de 29 mL de HCl 1 M (electrolito de soporte) y 1 mL de muestra para cada análisis electroquímico. La técnica electroanalítica empleada fue Voltametría de Pulso Diferencial DPV

utilizando un equipo Autolab Metrohm. Como se pudo apreciar, el pico de corriente disminuye al aumentar la dosis de adsorbente. Sin embargo, a 4 g.L^{-1} de adsorbente el pico de corriente permanece constante. Esto significa, que la dosis de adsorbente óptima para el sistema de trabajo es de 2 g.L^{-1} .

Figura 77 Efecto de dosis de adsorbente en función de la concentración de As (V)

Efecto de dosis de adsorbente en función de la concentración de As (V)



Nota. Las condiciones de trabajo fueron; 29 mL de HCl 1 M (electrolito de soporte) y 1 mL de muestra. Para lo cual se empleó la técnica de VPD. Las condiciones de trabajo fueron, tiempo y potencial de deposición 360 seg y -0,2 V, rango de escaneo $0,05 \text{ V s}^{-1}$ utilizando un equipo Autolab Metrohm.

La **Figura 77**, es el resultado de la cuantificación de los picos de corriente de la **Figura 76**. La concentración residual de As (V) disminuye exponencialmente con un aumento en la cantidad de adsorbente.

A partir de una dosis de 2 g.L^{-1} hasta 4 g.L^{-1} se observó que la concentración del arsénico residual permanece constante, por lo que la dosis óptima del adsorbente para el sistema en estudio fue de 2 g.L^{-1} .

Tabla 16

Porcentaje de adsorción de As (V) a diferentes dosis de adsorbente

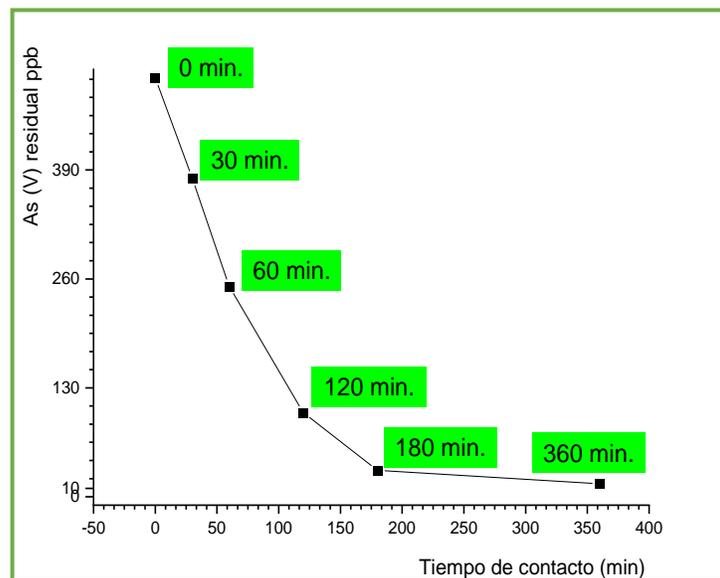
| Muestra de óxido de hierro natural | Dosis de adsorbente (g.L ⁻¹) | As (V) residual (ppb) | As (V) adsorbido (ppb) | % de Adsorción As (V) |
|------------------------------------|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| PR78-MM-001 (>%HEMATITA) | 0,2 | 136,80 | 363,20 | 72,64 |
| | 0,5 | 109,50 | 390,50 | 78,10 |
| | 1,0 | 59,10 | 440,90 | 88,18 |
| | 2,0 | 30,20 | 469,80 | 93,96 |
| | 4,0 | 30,20 | 469,80 | 93,96 |

Nota. Se empleó 80µm tamaño de partícula, la concentración inicial del As (V) fue 500ppb a pH 7.

El porcentaje de adsorción del As (V) en el material adsorbente [CS-01 (>%hematita)] (**Tabla 16**), aumenta según la cantidad del adsorbente en el sistema. Con una dosis de 0,2 g.L⁻¹ de adsorbente, el porcentaje de adsorción fue de 72,64%. Lo que significa, que este material tiene alta afinidad hacia el As (V) a pH 7.

Figura 78

Efecto del tiempo de contacto en función a la concentración de As (V) residual.



La **Figura 78**, muestra los resultados del efecto del tiempo de contacto entre el As (V) y el material adsorbente (>%hematita). La concentración del As (V) residual disminuye exponencialmente de 0,5 mg.L⁻¹ (500 ppb) hasta los 0,03150 mg.L⁻¹ (31,50 ppb) a un tiempo de contacto de 180 minutos (3 horas). Para un tiempo de contacto de 360 minutos (6 horas), la concentración disminuye hasta los 0,01544 mg.L⁻¹ (15,44 ppb). Si se aumenta el tiempo de contacto por 6 horas más (12 horas), la concentración del As (V) residual en el sistema llegaría por debajo de los 0,01 mg.L⁻¹ (<10ppb) que es el límite máximo permisible para agua superficial Tipo 1 (destinadas al consumo humano). Pero, el proceso de tratamiento para 12 horas sería costoso. La concentración de arsénico en la hematita se incrementa con el tiempo (**ver Anexo 6**).

Para reducir el tiempo de contacto se soporta el óxido de hierro natural (>%hematita) en carbón funcionalizado, ya que este último se caracteriza por ser un material adsorbente del arsénico. La eficiencia de adsorción será mayor, porque se tiene dos materiales en un mismo sistema que cumplen la función de adsorber al arsénico.

El porcentaje de adsorción de As (V), tiene un aumento significativo tal como se muestra en la **Tabla 17**. A un tiempo de contacto de 360 minutos el porcentaje de adsorción es de 96,91%, superando así a 180 minutos en 2,95%.

Tabla 17

Porcentaje de adsorción de As (V) a diferentes tiempos de contacto

| Muestra de óxido de hierro natural | Tiempo de contacto (min) | As (V) residual (ppb) | As (V) adsorbido (ppb) | % de Adsorción |
|---|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| PR78-MM-001 (>%HEMATITA) | 0 | 500 | 0 | 0 |
| | 30 | 380,101 | 118,899 | 23,98 |
| | 60 | 250,550 | 249,450 | 49,89 |
| | 120 | 100,450 | 399,55 | 79,91 |
| | 180 | 31,500 | 468,500 | 93,96 |
| | 360 | 15,440 | 484,560 | 96,91 |

Nota. Las condiciones de trabajo fueron; 2 g.L⁻¹ de adsorbente, tamaño de partícula 80 µm, concentración inicial del As (V) 500 ppb, y pH 7.

Con estos resultados, el tiempo de contacto fue de 6 horas para los experimentos posteriores.

4.5.4.1 Isoterma de Langmuir.

Para construir la isoterma de Langmuir se empleó; 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de As (V) inicial, tiempo de equilibrio 300 minutos a diferentes dosis de adsorbente. La concentración en equilibrio se midió a 300 minutos empleando la técnica de voltamperometría de extracción anódica de pulso diferencial.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_e}$$

Donde:

q_e : Cantidad adsorbida en el equilibrio (adsorbato)

C_e : Concentración en el equilibrio (adsorbato)

Q^0 : Constante de Langmuir (capacidad de adsorción)

b : Energía de adsorción.

Además.

$$q_e = \frac{x}{m}$$

x : Masa del adsorbato (arsénico) adsorbido.

m : Masa del adsorbente.

$$x = C_0 - C_e$$

C_0 : Concentración inicial del As (V).

C_e : Concentración en equilibrio del As (V).

Las suposiciones para emplear al modelo de Langmuir, que también se llama el modelo ideal de monocapa localizado, son lo siguiente:

- ❖ Las moléculas se adsorben en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
- ❖ Cada sitio puede acomodar solo una molécula (monocapa).
- ❖ El área de cada sitio es una cantidad fija determinada únicamente por la geometría de la superficie.

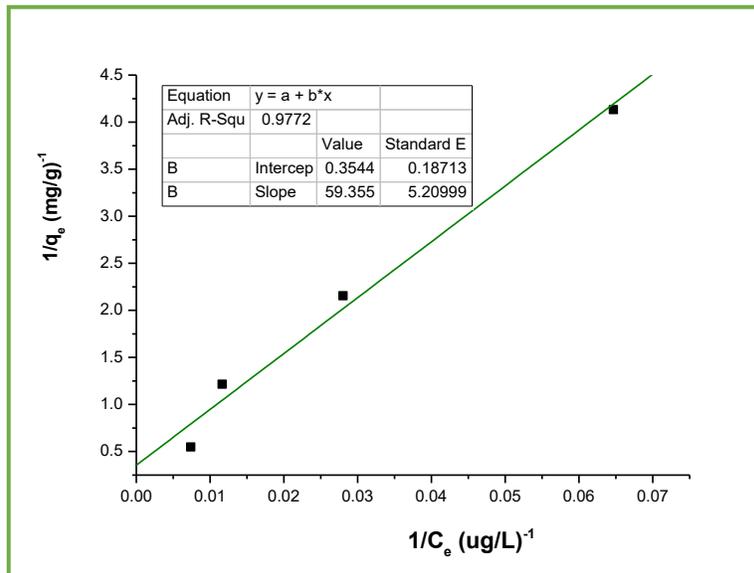
Tabla 18

Datos para graficar la isoterma de Langmuir

| Dosis (g.L ⁻¹) | Ce (µg.L ⁻¹) | x (µg.L ⁻¹) | q = (x/m) mg/g | 1/Ce (µg/L)-1 | 1/q (mg/g)-1 |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|---------------|--------------|
| 0 | 500 | 0 | 0 | 0,00200 | 0 |
| 0,2001 | 135,4321 | 364,5679 | 1,82193 | 0,00738 | 0,55 |
| 0,5033 | 85,7654 | 414,2346 | 0,82304 | 0,01166 | 1,22 |
| 1,001 | 35,6743 | 464,3257 | 0,46386 | 0,02803 | 2,16 |
| 2,002 | 15,4596 | 484,5404 | 0,24203 | 0,06468 | 4,13 |

Figura 79

Isoterma de Langmuir



$$y = 59,355x + 0,3544$$

Despejando la cantidad necesaria para formar una monocapa se tiene (Q⁰).

$$\frac{1}{Q^0} = 0,3544$$

$$Q^0 = 2,8217 \text{ mg/g}$$

La capacidad de adsorción del sistema es de 2,8217 mg As (V) por gramo de hematita natural.

Despejando el valor de la constante de Langmuir.

$$m = 59,355$$

$$m = \frac{1}{bQ^0}$$

$$b = 0,0060 \text{ l/mg}$$

Para el proceso de adsorción de tipo Langmuir, la forma de la isoterma se puede clasificar mediante un término "r", un factor de separación constante adimensional (Mckav et al., 1985) de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$r = \frac{1}{1 + bC_o}$$

$$r = \frac{1}{1 + \frac{0,0060L}{mg} * \frac{0,5mg}{L}}$$

$$r = 0,99$$

Los valores de $r < 1,0$ representan una adsorción favorable y valores superiores a 1,0 representan una adsorción desfavorable.

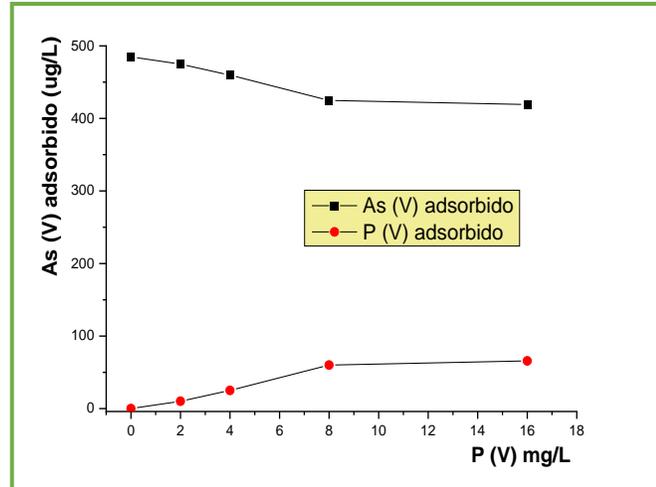
De acuerdo a los resultados, el proceso de adsorción es de tipo Langmuir y el arsénico forma una cobertura de monocapa en la superficie de la hematita natural en el rango de la dosis de adsorbente estudiado.

4.6. Determinación de interferencia (fosfatos).

Como se puede observar en la **Figura 80**, los resultados del P (V) como fosfato tiene efectos negativos en la adsorción del As (V) porque los dos iones compiten por los sitios de adsorción en la hematita natural, disminuyendo así la capacidad de adsorción del As (V).

Figura 80

As (V) y P (V) adsorbido en función a la concentración inicial del P (V) a pH 7



Es claro que cuando P (V) está presente junto con As (V), los dos iones compiten por los sitios de adsorción en la hematita. La adsorción relativa de las dos especies en función de la concentración de P (V) en la mezcla de solución de P (V) y As (V) ($As(V) = 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) se puede ver en la **Figura 80**. Mientras que la adsorción P (V) aumenta, el As (V) adsorbido disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de P (V) en la mezcla de la solución. El P(V) y el As(V) adsorbidos alcanzan niveles de saturación cuando la concentración del P (V) en la mezcla de la solución excede los 8 mg.L^{-1} aprox.

Tabla 19

As (V) y P (V) adsorbido en función a la concentración inicial del P (V)

| P (V) inicial mg.L^{-1} | As (V) adsorbido ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | P (V) adsorbido ($\mu\text{g.L}^{-1}$) |
|----------------------------------|---|--|
| 0 | 484,9034 | 0 |
| 2 | 474,8098 | 10,0936 |
| 4 | 459,8010 | 25,1024 |
| 8 | 424,8683 | 60,0351 |
| 16 | 419,1951 | 65,7083 |

Como se puede observar en la **Tabla 19**, con 2 mg.L^{-1} de P (V) en la muestra, la adsorción de arsénico disminuyó de 484,9034 a $474,8098 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Por lo tanto, significa que $10,0936 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de P (V) se impregnó en la superficie del mineral de Hematita.

Tabla 20

Arsénico residual con y sin presencia de P (V)

| Dosis de adsorbente | As (V) residual ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | As (V) residual ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en 2 mg.L^{-1} P (V) |
|---------------------|--|---|
| 0,2002 | 91,5647 | 128,9876 |
| 0,5023 | 65,8976 | 96,7890 |
| 1,0345 | 45,8765 | 68,9876 |
| 2,0010 | 15,4567 | 24,6789 |

La **Tabla 20**, muestra los resultados del análisis de la variación de la dosis de adsorbente en función al As (V) residual y As (V) residual en presencia de 2 mg.L^{-1} de P (V). A partir de estos resultados se construye la **Figura 81**.

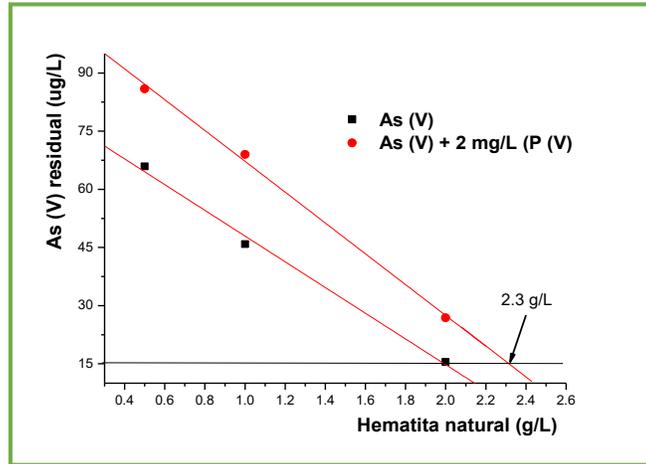
La **Figura 81**, compara el efecto de la dosis de mineral de hierro sobre la adsorción de As (V) de una solución inicial de $0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de As(V) con y sin la presencia simultánea de 2 g.L^{-1} de P (V).

Como se puede observar, las concentraciones residuales de As (V) en ambos casos disminuyen exponencialmente a medida que aumenta la dosis de mineral de hierro. Sin embargo, la capacidad de adsorción de As (V) en presencia de 2 g.L^{-1} de P (V) inicial es considerablemente menor.

Los resultados sugieren que se debe emplear una dosis 0,3 veces mayor ($2,3 \text{ g.L}^{-1}$) si se quiere obtener $0,015 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ As (V) residual si la solución estuviera contaminada con 2 mg.L^{-1} de P (V).

Figura 81

Efecto del interferente fosfato



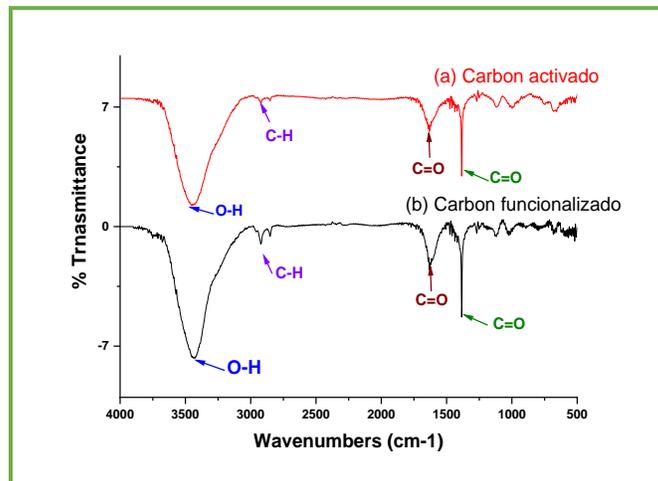
Nota. El gráfico compara el efecto de la adsorción de la dosis de hematita natural del As (V) con y sin adición inicial de 2 mg.L⁻¹ de P (V) a pH 7.

4.7. Funcionalización de carbón activado.

La **Figura 82** es el resultado de la caracterización por espectroscopia FT-IR de la muestra de carbón activado antes (**Figura 82 a**) y después de su funcionalización (**Figura 82 b**), en la cual se puede observar grupos funcionales C=O y -OH a diferentes intensidades en cada muestra.

Figura 82

Análisis FT-IR de la muestra de carbón activado (a) y carbón funcionalizado (b)



La banda ancha de 3441 cm^{-1} se atribuye a los grupos hidroxilo (-OH). La banda que se muestra a 2924 cm^{-1} , se asigna a la banda asimétrica C-H que representa a los grupos alquilo como los grupos metilo y metileno. La banda alrededor de 1616 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del C=O de los grupos carbonilo.

También se muestra la banda alrededor de 1387 cm^{-1} , lo que se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo (Bakti & Gareso, 2018; Sun & Webley, 2010). El resultado de la espectroscopia FT-IR indica que el carbón funcionalizado es rico en grupos funcionales de superficie.

en la **Figura 82 (b)**, se puede observar picos con mayor intensidad en comparación a la Figura (a). Esta diferencia se debe a la generación de más grupos C=O y -OH producto de la funcionalización para lo cual se ha empleado un sistema de reflujo de H_2SO_3 (98%) y HNO_3 (65%) a una temperatura optimizada de $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4h (Pistone et al., 2012).

Cabe señalar que los grupos C=O y -OH son los actores principales en la impregnación del mineral de óxido de hierro. Por esta razón, es la que se ha modificado la muestra de carbón activado.

4.8. Impregnación de hematita natural en carbón funcionalizado (H-CF).

En esta etapa del proceso de impregnación de la hematita natural en carbón funcionalizado, se empleó las masas que se indica en la **Tabla 21** por triplicado.

Después del contacto de las dos muestras mediante la agitación por 6 horas, se observa una muestra homogénea de color rojizo.

Tabla 21

Masas de carbón modificado y mineral de óxido de hierro (Hematita) empleados

| Muestra | Masa 1 (mg) | Masa 2 (mg) | Masa 3 (mg) |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Carbón funcionalizado | 118,0012 | 118,0020 | 118,0040 |
| Hematita natural | 118,0013 | 118,0010 | 118,0030 |
| | 236,0025 | 236,0030 | 236,0070 |

4.8.1. Prueba de estabilidad.

Una vez transcurrido las 6 horas de agitación, se lavó tres veces con agua ultrapura, observándose en el agua de lavado un color rojizo. Esto indica que la muestra de hematita natural no se impregnó al 100% en el carbón modificado ya que es un mineral que tiene impurezas.

Por diferencia de masas se obtiene en la muestra (1) 164,5000 mg, muestra (2) 165,4010 mg y en la muestra (3) 164,4460 mg. De estos resultados, se obtiene un promedio de 164,7823 mg de muestra.

4.8.2. Eficiencia de impregnación.

En la siguiente tabla se muestra los resultados de porcentaje de impregnación de hematita natural en la muestra de carbón funcionalizado. Obteniéndose un promedio de 39,64% de eficiencia.

Tabla 22

Eficiencia de impregnación de hematita natural en carbón funcionalizado

| | Masa (CA+Hematita) | Masa inicial de hematita | Masa de hematita impregnada | %Eficiencia |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------|
| Muestra 1 (mg) | 164,5000 | 118,0013 | 46,4987 | 39,41 |
| Muestra 2 (mg) | 165,4010 | 118,0010 | 47,4000 | 40,17 |
| Muestra 3 (mg) | 164,4460 | 118,0030 | 46,4430 | 39,36 |
| PROMEDIO | 164,7823 | 118,0018 | 46,7806 | 39,64 |

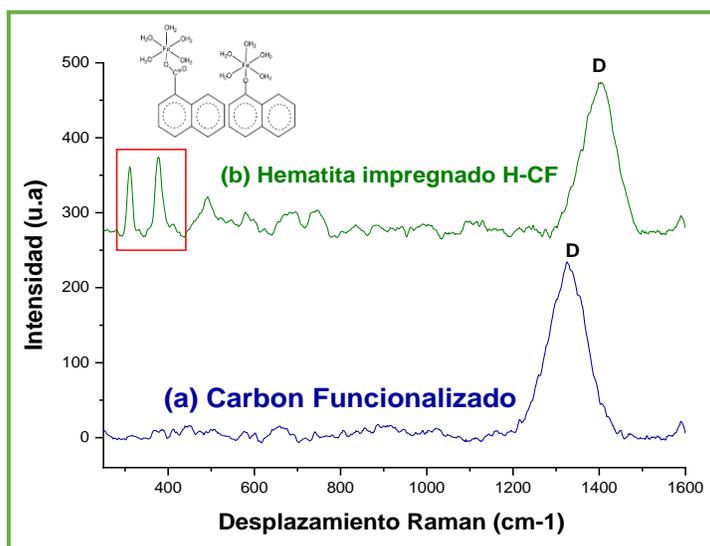
La eficiencia de impregnación se podría mejorar controlando los siguientes parámetros.

- ✓ Pureza de los reactivos
- ✓ Generación de grupos funcionales.
- ✓ Tiempo de contacto.
- ✓ Tamaño de partícula del material de soporte.
- ✓ Tamaño de partícula de la hematita natural.
- ✓ RPM de la agitación.

4.8.3. Caracterización del material adsorbente H-CF.

Figura 83

Espectroscopia Raman del antes y después del proceso de impregnación



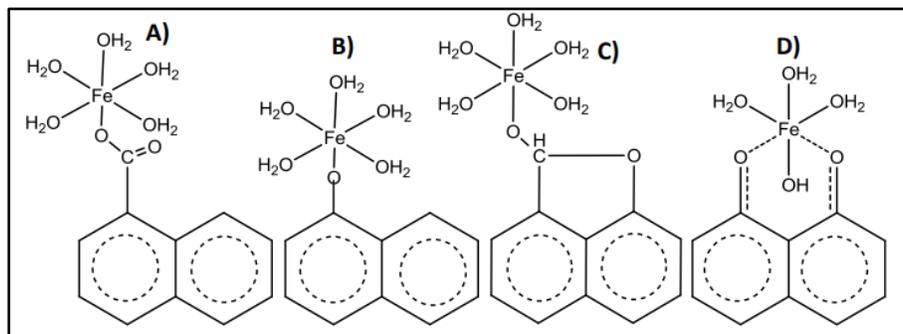
Nota. El gráfico representa el antes y después de la impregnación de la hematita natural en el carbón funcionalizado.

Para la caracterización por la técnica espectroscopia Raman, se empleó dos muestras. carbón funcionalizado (**Figura 83 a**) y hematita impregnada en carbón funcionalizado H-CF (**Figura 83 b**). A un desplazamiento Raman de 1328 cm⁻¹ es característico de la banda D del carbón activado. La banda D está relacionada con el grafito desordenado como consecuencia de la funcionalización (Bakti & Gareso, 2018; Sun & Webley, 2010). En el **Anexo 7**, se muestra la imagen de la hematita impregnada en carbón funcionalizado.

Dado que el carbón funcionalizado contiene grupos de oxígeno en su superficie, se plantea la hipótesis de que el oxígeno en los carbonos actúa como un centro de nucleación para el anclaje de las partículas de oxihidróxido de hierro (hematita natural). Esta hipótesis se demuestra con la caracterización de la muestra H-CF por espectroscopía Raman ya que se observan dos picos a 310 y 376 cm⁻¹ que están estrechamente relacionados a la interacción de grupos hierro y oxígeno en los grupos activados (**Figura 84**).

Figura 84

Posibles interacciones entre los grupos hierro y oxígeno en el carbón activado



Nota. La figura muestra los siguientes grupos funcionales; A) carboxílico, B) fenol, C) lactónico y D) carbonilo.

4.9. Adsorción de arsénico a partir de agua del río Hatunpampa empleando H-CF.

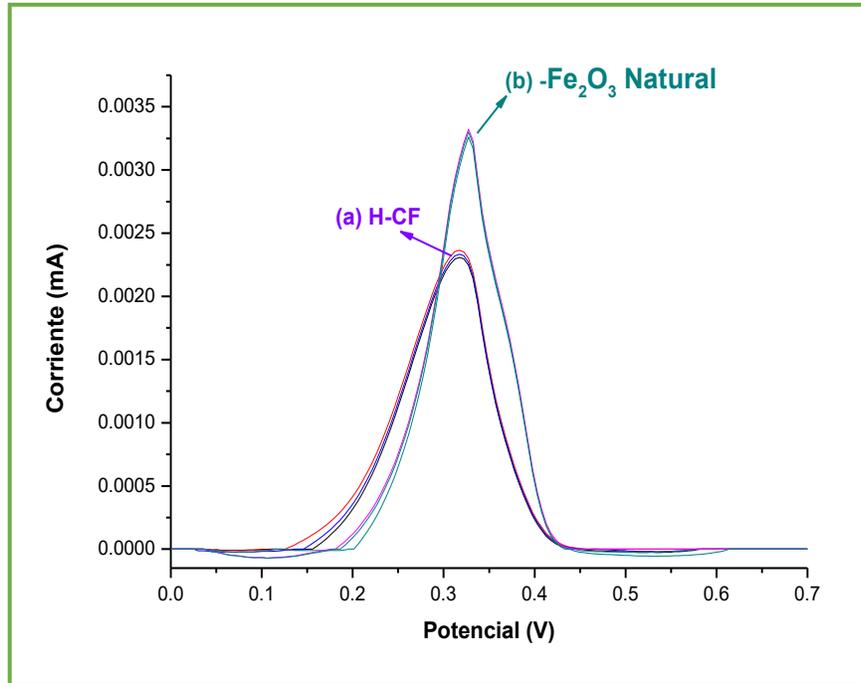
Para este experimento se empleó $5,04 \text{ g.L}^{-1}$ (40 mL de muestra de agua) de material adsorbente H-CF. Ya que esta dosis garantiza la presencia de 80 mg de hematita en el material adsorbente H-CF (39,64% de eficiencia de impregnación), 180 minutos de tiempo de contacto a pH 7, en un rango de tamaño de partícula de $<80\mu\text{m}$ -400,2 nm. Se empleó esta dosis, ya que los resultados del apartado 4.5.3 (cantidad de adsorbente), señala que la dosis óptima para adsorber As (V) es 2 g.L^{-1} .

Según resultados de análisis del laboratorio NSF INTERNATIONAL Inassa Envirolab la concentración de arsénico total en la muestra de agua del río Hatunpampa fue de $54,06 \text{ ug.L}^{-1}$.

La **Figura 85**, son los resultados de los picos de corriente de la oxidación del arsénico residual [As (0) al As (III)] después de la adsorción con hematita natural y hematita natural impregnado en carbón funcionalizado (H-CF) de la muestra del río Hatunpampa. Empleando la técnica de voltamperometría de extracción anódica de pulso diferencial a potencial y tiempo de deposición -0,2V y 190 segundos, 8 mL de HCl 1M (electrolito de soporte), 10 mL de muestra, disco rotatorio de oro (electrodo de trabajo), espiral de platino (contraelectrodo) y electrodo de referencia Ag/AgCl (Ccalocunto, 2019). La prueba se realizó por triplicado.

Figura 85

Pico de corriente de oxidación de arsénico residual (As (0) a As (III))



Nota. Los resultados de los picos de corriente fueron obtenidos con muestra de agua natural del río Hatumpampa con diferentes materiales adsorbentes.

La **tabla 23**, es la cuantificación del arsénico de los picos de corriente obtenido en la **Figura 85 (a)**. Para lo cual, se empleó la curva de calibración del As (V) (**ver Anexo 1**).

Tabla 23

Resultados del análisis del As (V) en la muestra del río Hatunpampa

| | Corriente mA | Promedio |
|------------------|---------------------|-----------------|
| Muestra 1 | 0,00237 | |
| Muestra 2 | 0,00233 | 0,00234 |
| Muestra 3 | 0,00231 | |

0,00234 mA es el resultado de la medida de 10 mL de muestra. La celda electrolítica contiene en total 45 mL (Electrolito más muestra), por lo tanto, se realizó el siguiente cálculo:

Calculando la concentración de As (V) en 18 mL de electrolito

$$y = 0,00166 + b * 0,0002029$$

$$0,00234 = 0,00166 + b * 0,0002029$$

$$b = 3,3514 \mu\text{g. L}^{-1}$$

$$C_1 = \frac{C_2 * V_2}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{3,3514 \mu\text{g. L}^{-1} * 18\text{mL}}{10\text{mL}}$$

$$b = 6,0325 \mu\text{g. L}^{-1}$$

La **tabla 24**, es la cuantificación del arsénico de los picos de corriente obtenido en la **Figura 85 (b)**. Para lo cual, se empleó la curva de calibración del As (V) (**ver Anexo 1**).

Tabla 24

Resultados del análisis del As (V) en la muestra del río Hatumpampa.

| | Corriente mA | Promedio |
|------------------|---------------------|-----------------|
| Muestra 1 | 0,00332 | |
| Muestra 2 | 0,00329 | 0,00329 |
| Muestra 3 | 0,00325 | |

Calculando la concentración de As (V) en 18 mL de electrolito

$$y = 0,00166 + b * 0,0002029$$

$$0,00329 = 0,00166 + b * 0,0002029$$

$$b = 8,0335 \mu\text{g. L}^{-1}$$

$$C_1 = \frac{C_2 * V_2}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{8,0335 \mu\text{g. L}^{-1} * 18\text{mL}}{10\text{mL}}$$

$$b = 14,4603 \mu\text{g. L}^{-1}$$

Con estos datos se concluye que el material adsorbente H-CF ha logrado adsorber 48,5175 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsénico (quedando 6,0325 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsénico residual). Este resultado representa una eficiencia de adsorción de 88,94%.

Mientras tanto, la hematita natural ha adsorbido de 54,55 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de As (V) como arsénico total a 14,4603 $\mu\text{g.L}^{-1}$ empleando 2 g.L^{-1} de hematita natural (80 micras) a un tiempo de contacto 180 minutos a pH 7, logrando una eficiencia de adsorción de 73,49%.

Por lo tanto, el material adsorbente H-CF ha logrado 6,325 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsénico residual en la muestra; este resultado está dentro del límite máximo permisible del arsénico para las aguas destinadas a la producción de agua potable (Categoría 1) establecido por el MINAM.

4.10. Tabla de resumen general

Tabla 25

Resumen de los análisis por espectroscopía Raman, DRX y Electroquímica

| Muestra | Espectroscopía Raman | Difracción de Rayos-X | Electroquímica |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| PR78-MM-001 | >% Hematita | >% Hematita | Hematita natural |
| PR78-MM-002 | >% Goethita | >% Goethita | Goethita natural |
| PR78-MM-002(a) | >% Magnetita | >% Magnetita | Magnetita natural |

Tabla 26*Resultados del estudio de análisis mineralógico*

| Análisis mineralógico | | |
|------------------------------|--------------------------------|----------|
| Muestra | Fórmula química | % |
| PR78-MM-001 | Fe ₂ O ₃ | 24 |
| PR78-MM-002 | Fe ₂ O ₃ | 49 |
| PR78-MM-002(a) | Fe ₃ O ₄ | 64 |

Tabla 27*Resumen de las pruebas de adsorción empleando la muestra CS-01*

| Muestra | Tipo de óxido de hierro natural | Tamaño de partícula | Dosis de adsorbente | Tiempo de contacto | % de adsorción |
|----------------|--|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| PR78-MM-001 | >% Hematita | 80 µm | 2 g.L ⁻¹ | 360 min | 96,91 |

Tabla 28*Eficiencia de impregnación de la hematita natural en carbón modificado*

| Muestra | Tamaño de partícula | Tiempo de contacto físico | Eficiencia de impregnación |
|----------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| PR78-MM-001 | 400,2 nm | 6 horas | 39,64% |

CONCLUSIONES

- La caracterización físico-química empleando espectroscopía Raman (**Figura 60, 61, 62 y 63**), Difracción de Rayos-X (**Figura 64, 65 y 66**) y Electroquímica (**Figura 67, 68 y 69**) de las muestras de los minerales naturales de óxido de hierro CS-01, CI-01 y CM-CI para la adsorción de arsénico en aguas superficiales reportaron que el mineral natural CS-01 a tamaño granulométrico de 212 μm tiene mayor porcentaje de hematita y según estudio mineralógico reporta 24% de hematita natural (**Tabla 26**). El mineral natural CI-01 a tamaño granulométrico de 212 μm contiene mayor porcentaje de goethita y según resultados de estudio mineralógico reporta 49% de hematita (**Tabla 26**) como consecuencia de cambio de fase a causa de la temperatura y la muestra CI-CM concentrado magnético posee mayor porcentaje de magnetita, que según el estudio mineralógico reporta 64% de magnetita (**Tabla 26**).
- Los parámetros que garantizan un alto grado de adsorción de arsénico de las aguas superficiales mediante los minerales naturales de óxido de hierro fueron, el tipo de óxido de hierro en forma de hematita a una pureza de 24%, tamaño de partícula de 80 μm , dosis de adsorbente 2 g/L de hematita, tiempo de contacto de 360 minutos a pH 7 y agitación continua (**Tabla 27**).
- El método para soportar la hematita natural en carbón funcionalizado, consistió en reducir el tamaño de partícula de la hematita a escala nanométrica 400,2 nm (**Figura 70**) luego se realizó el contacto físico con el carbón funcionalizado bajo una agitación continua en un Shaker por un tiempo de 6 horas.
- El grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportados sobre carbón modificado fue de 88,94% (**Item 4.9**).

RECOMENDACIONES

- Para realizar la caracterización de los minerales de óxido de hierro natural, se debe contar con materiales libre de impurezas a fin de evitar resultados erróneos.
- En el análisis de As (V) como arsénico total en las muestras de agua natural y agua sintética por la técnica electroanalítica, siempre garantizar el empleo de reactivos de alta pureza.
- En el análisis de interferencia (fosfatos), se debe utilizar materiales de alta precisión tales como micropipetas a fin de garantizar concentraciones exactas de reactivos químicos para optimizar resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arcibar-Orozco, J. A., Josue, D. B., Rios-Hurtado, J. C., & Rangel-Mendez, J. R. (2014). Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 249, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.096>
- Aredes, S., Klein, B., & Pawlik, M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29–30, 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>
- Arzaee, N. A., Mohamad Noh, M. F., Halim, A. A., Faizal Abdul Rahim, M. A., Haziqah Mohd Ita, N. S., Mohamed, N. A., Farhana Mohd Nasir, S. N., Ismail, A. F., & Mat Teridi, M. A. (2021). Cyclic voltammetry - A promising approach towards improving photoelectrochemical activity of hematite. *Journal of Alloys and Compounds*, 852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156757>
- Asta, M. P., Cama, J., Martínez, M., & Giménez, J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 965–972. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.097>
- Baig, J. A., Kazi, T. G., Arain, M. B., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Sarfraz, R. A., Jamal, M. K., & Shah, A. Q. (2009). Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.069>
- Bakti, A. I., & Gareso, P. L. (2018). Characterization of Active Carbon Prepared from Coconuts Shells using FTIR, XRD and SEM Techniques. *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-Biruni*, 7(1), 33–39. <https://doi.org/10.24042/jipfalbiruni.v7i1.2459>
- Balasubramanian, K., & Burghard, M. (2005). Chemically functionalized carbon nanotubes. In *Small* (Vol. 1, Issue 2, pp. 180–192). <https://doi.org/10.1002/sml.200400118>
- Carabante, I., Grahn, M., Holmgren, A., Kumpiene, J., & Hedlund, J. (2009). Adsorption of As (V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346(1–3), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.05.032>
- Castagnotto, E., Locardi, F., Slimani, S., Peddis, D., Gaggero, L., & Ferretti, M. (2021). Characterization of the Caput Mortuum purple hematite pigment and synthesis of a modern analogue. *Dyes and Pigments*, 185. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108881>
- Ccallocunto, Mendoza, Yuri (2019). *Curva de calibración del as (v) empleando electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo modificado por electrodeposición de oro realizado en el laboratorio de investigación de electroquímica aplicada de la universidad nacional de ingeniería-uni [investigación]*. universidad nacional de san cristobal de huamanga, 86-87.
- Chang, Q., Lin, W., & Ying, W. chi. (2010a). Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.066>

- Chang, Q., Lin, W., & Ying, W. chi. (2010b). Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.066>
- Chen, Y. H. (2013). Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.102>
- Choi, H., Al-Abed, S. R., Agarwal, S., & Dionysiou, D. D. (2008). Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chemistry of Materials*, 20(11), 3649–3655. <https://doi.org/10.1021/cm8003613>
- Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Gregory Koay, F. L., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(1–3), 139–166. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.015>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2004). Colour Plates. In *The Iron Oxides* (pp. xxi–xxxix). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ins>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, Udo. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH.
- Das, S., & Hendry, M. J. (2011). Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chemical Geology*, 290(3–4), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.00>
- de Faria, D. L. A., & Lopes, F. N. (2007). Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45(2), 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.07.003>
- Demarco, M. J., Sengupta, A. K., & Greenleaf, J. E. (2003). Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. In *Water Research* (Vol. 37).
- Dimirkou, A., Ioannou, A., & Doula, M. (2002). *Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonitehematite systems*.
- Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4182–4189. <https://doi.org/10.1021/es030309t>
- El-Sayed, Y., & Bandosz, T. J. (2004). Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: Role of surface basic sites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.006>
- Gallegos-Garcia, M., Ramírez-Muñiz, K., & Song, S. (2012). Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: A review. In *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (Vol. 33, Issue 5, pp. 301–315). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584219>
- Gallios, G. P., Tolkou, A. K., Katsoyiannis, I. A., Stefusova, K., Vaclavikova, M., & Deliyanni, E. A. (2017). Adsorption of arsenate by nano scaled activated carbon modified by iron and manganese oxides. *Sustainability (Switzerland)*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/su9101684>

- Gao, S., Goldberg, S., Herbel, M. J., Chalmers, A. T., Fujii, R., & Tanji, K. K. (2006). Sorption processes affecting arsenic solubility in oxidized surface sediments from Tulare Lake Bed, California. *Chemical Geology*, 228(1-3 SPEC. ISS.), 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.017>
- George, C. M., Sima, L., Jahuira Arias, M. H., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkley, W., & Gilman, R. H. (2014a). Exposition à l'arsenic dans l'eau potable: Une menace méconnue pour la santé au Pérou. *Bulletin of the World Health Organization*, 92(8), 565–572. <https://doi.org/10.2471/BLT.13.128496>
- George, C. M., Sima, L., Jahuira Arias, M. H., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkley, W., & Gilman, R. H. (2014b). Exposition à l'arsenic dans l'eau potable: Une menace méconnue pour la santé au Pérou. *Bulletin of the World Health Organization*, 92(8), 565–572. <https://doi.org/10.2471/BLT.13.128496>
- George, C. M., Sima, L., Jahuira Arias, M. H., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkley, W., & Gilman, R. H. (2014c). Exposition à l'arsenic dans l'eau potable: Une menace méconnue pour la santé au Pérou. *Bulletin of the World Health Organization*, 92(8), 565–572. <https://doi.org/10.2471/BLT.13.128496>
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 575–580. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.020>
- Goyal, M., Dhawan, R., & Bhagat, M. (2010). Adsorption of gallic acid from aqueous solution using fixed bed activated carbon columns. *Separation Science and Technology*, 45(9), 1265–1274. <https://doi.org/10.1080/01496391003688944>
- Guo, H., Stüben, D., & Berner, Z. (2007a). Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry*, 22(5), 1039–1051. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.004>
- Guo, H., Stüben, D., & Berner, Z. (2007b). Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry*, 22(5), 1039–1051. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.004>
- Hanesch, M. (2009). Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177(3), 941–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>
- Harris, P. J. F., Liu, Z., & Suenaga, K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(36). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362201>
- Hradil, D., Grygar, T., Hradilová, J., & Bezdička, P. (2003). Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22(5), 223–236. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00076-0)
- Ingemmet (2003). Manual de inventario de recursos minerales., Segunda edición., Editorial Pentagraf S.A.C, p (86-96).

- Jarlbring, M., Gunneriusson, L., Hussmann, B., & Forsling, W. (2005). Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1), 212–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.005>
- Jolivet, J.-Pierre., Henry, Marc., & Livage, Jacques. (2000). *Metal oxide chemistry and synthesis : from solution to solid state*. John Wiley.
- Kitamura, H., Zhao, L., Hang, B. T., Okada, S., & Yamaki, J. (2012). Effect of Charge Current Density on Electrochemical Performance of Fe/C Electrodes in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(6), A720–A724. <https://doi.org/10.1149/2.049206jes>
- Kosmulski, M., Maczka, E., Jartych, E., & Rosenholm, J. B. (2003). Synthesis and characterization of goethite and goethite-hematite composite: Experimental study and literature survey. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103(1), 57–76. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00083-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00083-0)
- Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. (2006). Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. In *Advanced Materials* (Vol. 18, Issue 16, pp. 2073–2094). <https://doi.org/10.1002/adma.200501576>
- Legodi, M. A., & de Waal, D. (2007a). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74(1), 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038>
- Legodi, M. A., & de Waal, D. (2007b). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74(1), 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038>
- LeVan, M. Douglas. (1996). *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer US.
- Li, Z. C., Guan, M. Y., Lou, Z. S., & Shang, T. M. (2012). Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of flowerlike α -FeOOH. *Micro and Nano Letters*, 7(1), 33–36. <https://doi.org/10.1049/mnl.2011.0511>
- Liang, C., & Lee, P. H. (2012). Granular activated carbon/pyrite composites for environmental application: Synthesis and characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 231–232, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.048>
- Lidzey, G., C Bradley, D. D., Martin, S. J., Pate, M. A., Grice, W., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W. W., Woo, E. P., Phys Lett, A., Redecker, M., Palilis, C., Lidzey, D. G., Inbase-karan, M., Bradley, D. C., Grell, M., Long, X., Mellor, H., Grice, A. W., ... Ni, Y. (2000). Agoston, Color Theory and Its Application in Art and Design. In *Conwell, Synth. Met* (Vol. 12, Issue 1). Springer.
- Mahmood, T., Aslam, M., Naeem, A., Siddique, T., & Din, U. D. (2018). adsorption of as(iii) from aqueous solution onto iron impregnated used tea activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. In *J. Chil. Chem. Soc* (Vol. 63, Issue 1).
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876–881. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.012>
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. In *Talanta* (Vol. 58). www.elsevier.com/locate/talanta

- Meng, X., Korfiatis, G. P., Christodoulatos, C., & Bang, S. (2001). Treatment of arsenic in bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. In *Wat. Res* (Vol. 35, Issue 12).
- Meng, Y., Liu, X. W., Huo, C. F., Guo, W. P., Cao, D. B., Peng, Q., Dearden, A., Gonze, X., Yang, Y., Wang, J., Jiao, H., Li, Y., & Wen, X. D. (2016). When Density Functional Approximations Meet Iron Oxides. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(10), 5132–5144. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00640>
- Milton, A. H., Hasan, Z., Shahidullah, S. M., Sharmin, S., Jakariya, M. D., Rahman, M., Dear, K., & Smith, W. (2004). Association between nutritional status and arsenicosis due to chronic arsenic exposure in Bangladesh. *International Journal of Environmental Health Research*, 14(2), 99–108. <https://doi.org/10.1080/0960312042000209516>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 142, Issues 1–2, pp. 1–53). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Monteiro, J. F., Ivanova, Y. A., Kovalevsky, A. v., Ivanou, D. K., & Frade, J. R. (2016). Reduction of magnetite to metallic iron in strong alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 193, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.058>
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>
- Morales Cabrera, D., Avendaño Cáceres, E., Zevallos Ramos, D., Fernández Prado, J., Mendoza Rodas, Z., & Torres Ventura, A. (2017). Arsénico total no deseado ante valores referenciales de ph en agua superficial, cuenca hidrográfica sama, Región Tacna-Perú. *Revista de Investigaciones Altoandinas - Journal of High Andean Research*, 19(3), 305–312. <https://doi.org/10.18271/ria.2017.295>
- Nieto-Delgado, C., & Rangel-Mendez, J. R. (2012). Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Research*, 46(9), 2973–2982. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.026>
- Ning, R. Y. (2002). Desalination Arsenic removal by reverse osmosis. In *Desalination* (Vol. 143). www.elsevier.com/locate/desal
- Novák, V., Raška, P., Matýsek, D., & Kostura, B. (2018). Electrochemical characterization of fine-grained blast furnace sludge after acid leaching using carbon paste electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(11), 3457–3466. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4056-2>
- NuLi, Y., Zeng, R., Zhang, P., Guo, Z., & Liu, H. (2008). Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanostructures and their size-dependent electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 184(2), 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.004>
- Onganer, Y. (1998). *Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon*.
- Ortega-Guerrero, A. (2003). Origin and geochemical evolution of groundwater in a closed-basin clayey aquitard, Northern Mexico. *Journal of Hydrology*, 284(1–4), 26–44. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00239-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00239-7)

- Park, H. S., Koduru, J. R., Choo, K. H., & Lee, B. (2015). Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.012>
- Pistone, A., Ferlazzo, A., Lanza, M., Milone, C., Iannazzo, D., Piperno, A., Piperopoulos, E., & Galvagno, S. (2012). Morphological modification of MWCNT functionalized with HNO₃/H₂SO₄ mixtures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(6), 5054–5060. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4928>
- Ponomar, V. P. (2018). Thermomagnetic properties of the goethite transformation during high-temperature treatment. *Minerals Engineering*, 127, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.016>
- Rodríguez-Reinoso, F., Nakagawa, Y., Silvestre-Albero, J., Juárez-Galán, J. M., & Molina-Sabio, M. (2008). Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 603–608. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.002>
- Romero-Gómez, P., González, J. C., Bustamante, A., Ruiz-Conde, A., & Sánchez-Soto, P. J. (2013). Estudio in-situ de la transformación térmica de limonita utilizada como pigmento procedente de Perú. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(3), 127–131. <https://doi.org/10.3989/cyv.162013>
- Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V., & Jaroniec, M. (2000). Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network? *Journal of Physical Chemistry B*, 104(48), 11465–11471. <https://doi.org/10.1021/jp002597a>
- Sarkar, S., Blaney, L. M., Gupta, A., Ghosh, D., & Sengupta, A. K. (2008). Arsenic removal from groundwater and its safe containment in a rural environment: Validation of a sustainable approach. *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4268–4273. <https://doi.org/10.1021/es702556t>
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Vol. 89, Issue 2, pp. 143–151). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Sherlala, A. I. A., Raman, A. A. A., Bello, M. M., & Asghar, A. (2018). A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. In *Chemosphere* (Vol. 193, pp. 1004–1017). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.093>
- Sherman, D. M., & Randall, S. R. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22), 4223–4230. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00237-0)
- Shou, Q., Cheng, J., Zhang, L., Nelson, B. J., & Zhang, X. (2012). Synthesis and characterization of a nanocomposite of goethite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.020>
- Sileo, E. E., Alvarez, M., & Rueda, E. H. (2001). Structural studies on the manganese for iron substitution in the synthetic goethite-jacobsite system. In *International Journal of Inorganic Materials* (Vol. 3).
- Singh, R., Mangaraj, S., & Kulkarni, S. D. (2006). *Particle-size analysis of tomato powder*. www.pdfliab.com37(4), 435–450. <https://doi.org/10.1007/s10669-017-9641-x>

- Singh, S. K. (2017). Conceptual framework of a cloud-based decision support system for arsenic health risk assessment. *Environment Systems and Decisions*, 37(4), 435–450. <https://doi.org/10.1007/s10669-017-9641-x>
- Suli, L. M., Hanisah, W., Ibrahim, W., Aziz, B. A., Deraman, M. R., & Ismail, N. A. (2017). A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. In *Chemical Engineering Research Bulletin* (Vol. 19).
- Sun, Y., & Webley, P. A. (2010). Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 883–892. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.031>
- Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. S. (2003). *arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand*. 97, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.026>
- Ueda, T., Oki, T., & Koyanaka, S. (2016). Statistical effect of sampling particle number on mineral liberation assessment. *Minerals Engineering*, 98, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.026>
- Villa-Gonzales, G. F., Huamaní-Pacsi, C., Chávez-Ruiz, M., & Huamaní-Azorza, J. A. (2018). Evaluation of the arsenic removal in superficial waters using home filters. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica*, 35(4), 652–656. <https://doi.org/10.17843/rpmesp.2018.354.3715>
- Walter, D. (2006). Characterization of synthetic hydrous hematite pigments. *Thermochimica Acta*, 445(2), 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.08.011>
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2008). Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. In *Environment International* (Vol. 34, Issue 6, pp. 867–879). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.11.005>
- Weerasekara, N. S., Powell, M. S., Cleary, P. W., Tavares, L. M., Evertsson, M., Morrison, R. D., Quist, J., & Carvalho, R. M. (2013). The contribution of DEM to the science of comminution. In *Powder Technology* (Vol. 248, pp. 3–24). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.032>
- Wilson, S. C., Lockwood, P. v., Ashley, P. M., & Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. In *Environmental Pollution* (Vol. 158, Issue 5, pp. 1169–1181). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.045>
- Xia, Y., & Mokaya, R. (2005). Generalized and facile synthesis approach to N-doped highly graphitic mesoporous carbon materials. *Chemistry of Materials*, 17(6), 1553–1560. <https://doi.org/10.1021/cm048057y>
- Yuan, T., Hu, J. Y., Ong, S. L., Luo, Q. F., & Ng, W. J. (2002). Arsenic removal from household drinking water by adsorption. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 37(9), 1721–1736. <https://doi.org/10.1081/ESE-120015432>
- Zhang, L., Qin, X., Tang, J., Liu, W., & Yang, H. (2017). Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China. In *Applied Geochemistry* (Vol. 77, pp. 80–88). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.014>
- Zhang, W., Singh, P., Paling, E., & Delides, S. (2004). Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering*, 17(4), 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.020>

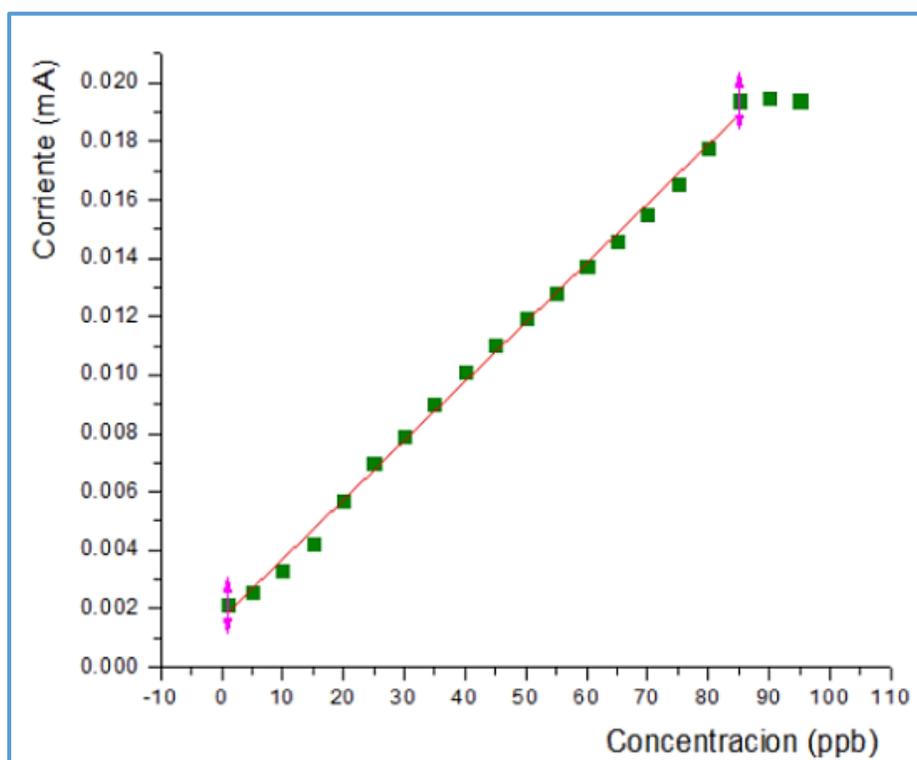
- Zhang, Y., Yang, M., Gao, Y., Wang, F., & Huang, X. (2003). Preparation and adsorption mechanism of rare earth-doped adsorbent for arsenic(V) removal from groundwater. *Science in China, Series B: Chemistry*, *46*(3), 252–258. <https://doi.org/10.1360/02yb0136>
- Zhao, X., Ohkohchi, M., Inoue, S., Suzuki, T., Kadoya, T., & Ando, Y. (2006). Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge. *Diamond and Related Materials*, *15*(4–8), 1098–1102. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.11.002>
- Zhou, C., Yang, M., Li, S. S., Jiang, T. J., Liu, J. H., Huang, X. J., & Chen, X. (2017). Electrochemically etched gold wire microelectrode for the determination of inorganic arsenic. *Electrochimica Acta*, *231*, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.184>
- Zhu, M., Wang, Y., Meng, D., Qin, X., & Diao, G. (2012). Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, *116*(30), 16276–16285. <https://doi.org/10.1021/jp304041m>
- Zouboulis, A., & Katsoyiannis, I. (2002). Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration. *Separation Science and Technology*, *37*(12), 2859–2873. <https://doi.org/10.1081/SS-120005470>

ANEXO

Anexo 1. Resultados de la curva de calibración realizado por Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA EN LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA. Este informe se encuentra en los archivos de la UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTOBAL DE HUAMNAGA EN LA FACULTA DE INGENIERIA QUIMICA EN LA ESCUEL PROFESIONAL DE QUIMICA como informe de prácticas profesionales.

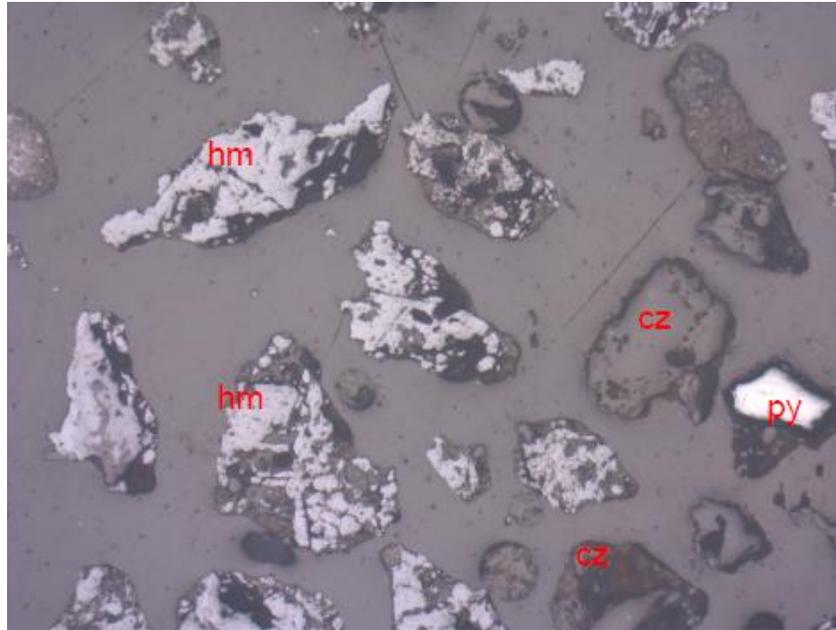
Figura 86

Efecto del incremento de la concentración de As (V) en el pico de corriente

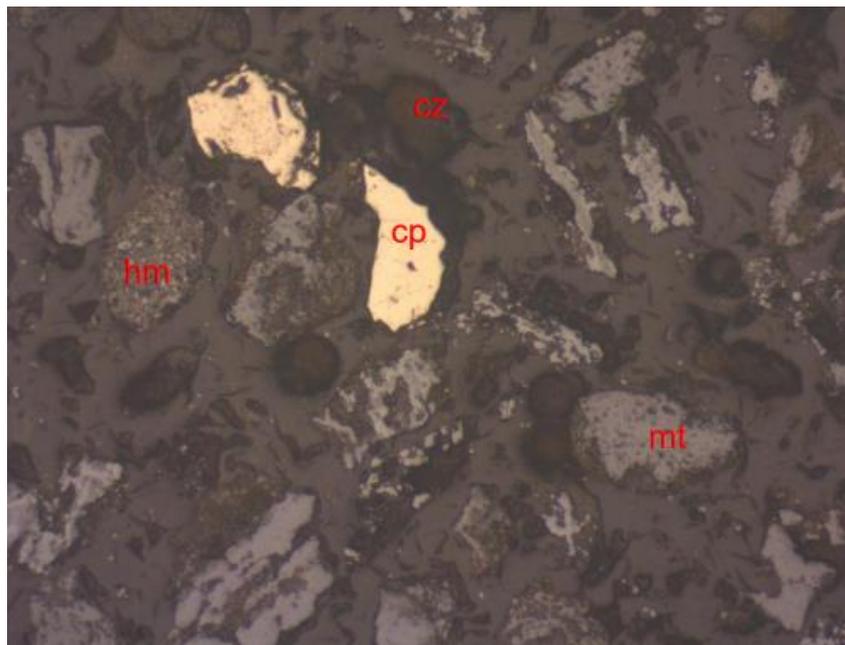


Nota. Las condiciones de trabajo fueron; 45 mL de HCl 1M, 2500 rpm, 190 segundos de deposición, -0,2 V de potencial de deposición, voltamperometría de extracción anódica de pulso diferencial).

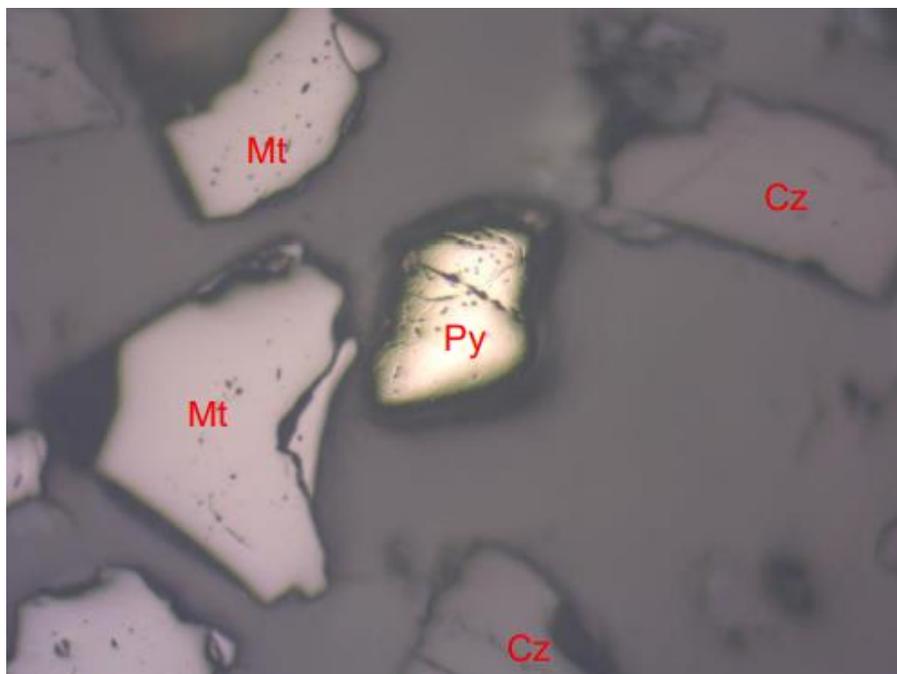
Anexo 2. Fotomicrografía de la muestra CS-01 a malla 70



Anexo 3. Fotomicrografía de la muestra CI-01 a malla 70



Anexo 4. Fotomicrografía de la muestra CM-CI



Anexo 5. Resultados del análisis de arsénico total del río Hatumpampa en el laboratorio NSF INTERNATIONAL Inassa Envirolab.



NSF Inassa

LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO
POR EL ORGANISMO PERUANO DE
ACREDITACION INACAL-DA CON
REGISTRO N° LE-001

INFORME FINAL

J-00333877

Dirección de Entrega:

Pedro Delgadillo
Jr. Celis de La Neyra N° 249 B
Jesus Nazareno, Huamanga
Ayacucho, Peru

Solicitante: C0323787

"Kawsay Lab Asociados y Consultores SAC"
Jr. Celis de La Neyra N° 249 B
Jesus Nazareno, Huamanga
Ayacucho, Peru

| Resultado | Complete | Fecha de Informe | 2019-05-06 |
|-------------------------|----------------------------|------------------|------------|
| Procedencia | Altura Puente Ccatumpampa | | |
| Producto | Agua | | |
| Tipo de Servicio | Análisis | | |
| Informe de Ensayo N° | J-00333877 | | |
| Coordinador de Proyecto | Julio Manuel Zarate Vargas | | |

Gracias por utilizar los servicios de NSF Inassa. Por favor, póngase en contacto con el Coordinador de Proyecto, si desea información adicional o cualquier aclaración que pertenecen a este informe.

Informe Autorizado por

Fecha de Emisión 2019-05-06

Enrique Quevedo Bacigalupo
Director Técnico de Laboratorio

Ing. Victor Suárez Pérez
Evaluador de Informes de Laboratorio
C.I.P N° 158244

Av. La Marina 3035-3059 San Miguel - Lima 32 PERÚ
Tel: (511) 616-5200 Email: inassa@nsf.org Web: www.nsfinassa.pe

F120190506155815

ER12-2; Versión 00; 2018-10-22; Documento de referencia PER12-1

J-00333877

pág 1 de 4

El presente informe no podrá ser reproducido parcial o totalmente excepto con la aprobación por escrito de NSF Inassa. Solamente los documentos originales son válidos y NSF Inassa no se responsabiliza por la validez de las copias. Estos resultados no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas del producto ni la autorización de uso de la Marca NSF. Los resultados se refieren únicamente a los elementos analizados, en la condición de muestra recibida por el laboratorio.



Información General

Matriz: Agua
 Solicitud de Análisis: Cotización N° 40751 (Abr-255)
 Muestreado por: Cliente
 Procedencia: Altura Puente Ccatumpampa

Identificación de Laboratorio: S-0001600820
 Tipo de Muestra: Agua Suprficial
 Identificación de Muestra: A-1
 Fecha y Hora de Muestreo: 2019-04-09 11:02
 Fecha de Recepción de la Muestra: 2019-04-26
 Fecha de Inicio de análisis: 2019-05-03

| Análisis | Resultado | Unidad |
|--|------------------|--------|
| Química | | |
| # Metales Totales. Agua. EPA 200.8, Rev. 5.4: 1994. Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. | | |
| Aluminio Total | 0,924 | mg/L |
| Antimonio Total | N.C.(<0,000 13) | mg/L |
| Arsénico Total | 0,054 06 | mg/L |
| Bario Total | 0,031 7 | mg/L |
| Berilio Total | N.C.(<0,000 06) | mg/L |
| Bismuto Total | N.C.(<0,000 03) | mg/L |
| Boro Total | 0,361 | mg/L |
| Cadmio Total | N.C.(<0,000 03) | mg/L |
| Calcio Total | 25,423 | mg/L |
| Cobalto Total | 0,001 77 | mg/L |
| Cobre Total | N.C.(<0,000 09) | mg/L |
| Cromo Total | N.C.(<0,000 3) | mg/L |
| Estaño Total | N.C.(<0,000 10) | mg/L |
| Estroncio Total | 0,348 0 | mg/L |
| Fósforo Total | N.C.(<0,047) | mg/L |
| Hierro Total | 1,130 1 | mg/L |
| Litio Total | 0,083 5 | mg/L |
| Magnesio Total | 3,922 | mg/L |
| Manganeso Total | 0,097 860 | mg/L |
| Mercurio Total | N.C.(<0,000 09) | mg/L |
| Molibdeno Total | 0,000 33 | mg/L |
| Niquel Total | 0,003 4 | mg/L |
| Plata Total | N.C.(<0,000 010) | mg/L |
| Plomo Total | N.C.(<0,000 6) | mg/L |
| Potasio Total | 5,93 | mg/L |
| Selenio Total | N.C.(<0,001 3) | mg/L |
| Sodio Total | 26,7 16 | mg/L |
| Talio Total | 0,000 16 | mg/L |
| Titanio Total | 0,005 8 | mg/L |
| Uranio Total | 0,000 045 | mg/L |
| Vanadio Total | N.C.(<0,000 3) | mg/L |
| Zinc Total | 0,018 1 | mg/L |



Ensayos realizados por:

Ensayos realizados por: _____ → Id Dirección
Laboratorio Subcontratado

Referencias a los Procedimientos de Ensayo:

Referencia Técnica

IQ1788 #Metales Totales. Agua. EPA 200.8, Rev. 5.4: 1994. Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry.

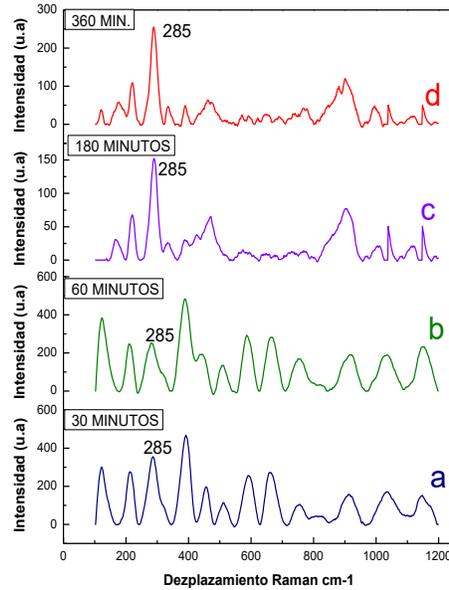
Descripciones de ensayos precedidos por un "*" indican que los métodos no han sido acreditados por el INACAL-DA y la prueba se ha realizado según los requisitos de NSF. De no contar con el "*" indica los parámetros asociados a esta(s) muestra(s) se encuentran dentro del alcance de la acreditación y dentro del ámbito de reconocimiento mutuo de los miembros firmantes de IAAC e ILAC.

Descripciones de ensayos precedidos por un "#" indican que los métodos han sido subcontratados.

Anexo 6. Espectroscopia Raman de Hematita natural a diferentes tiempos de adsorción de As (V).

Figura 87

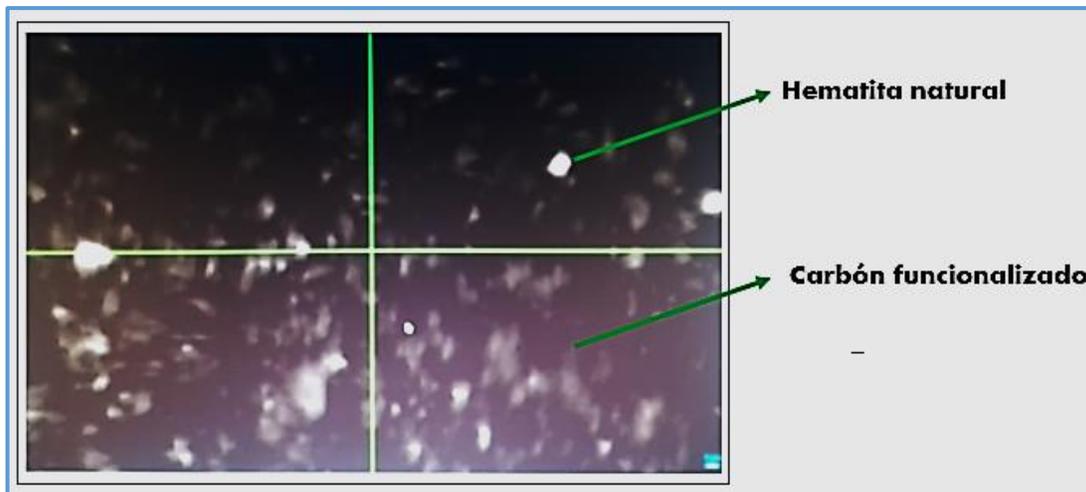
Espectros Raman de adsorción del As (V) en CS-01



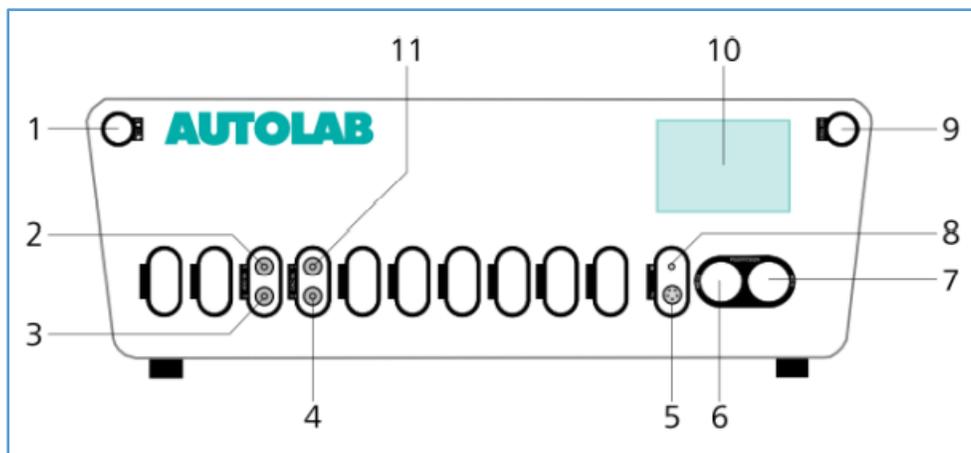
Anexo 7. Imagen de la muestra H-CF obtenido por el microscopio del equipo de espectroscopia Raman.

Figura 88

Imagen de la muestra H-CF, obtenido por microscopio de Raman

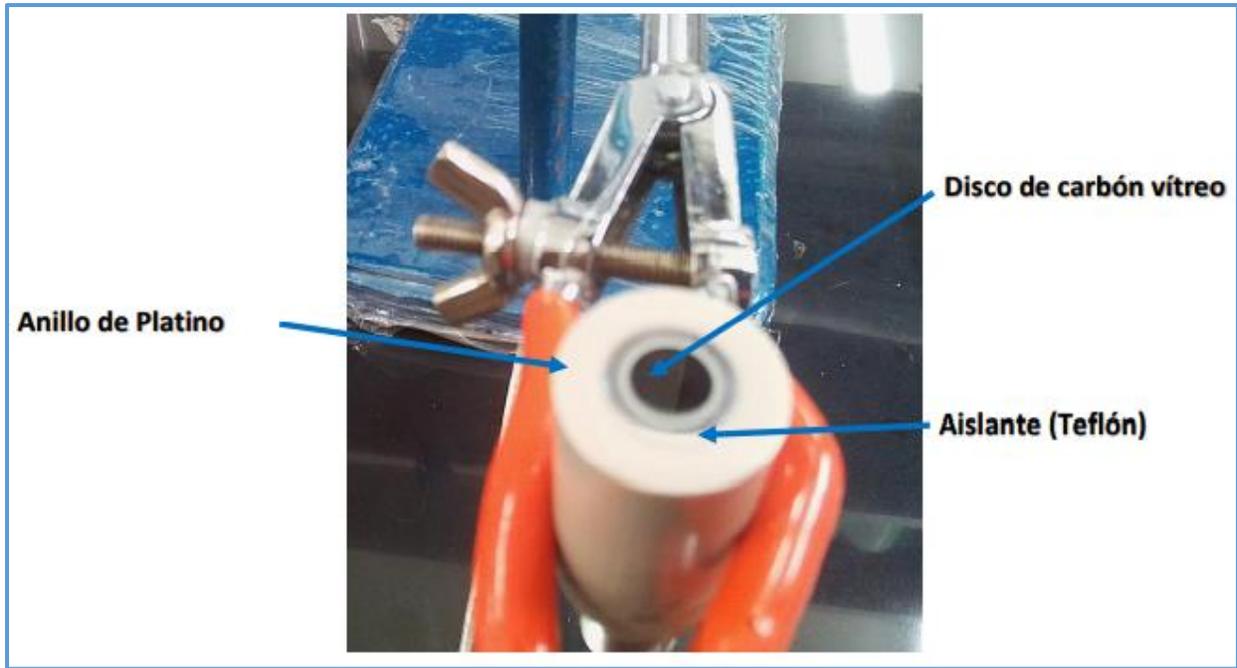


Anexo 8. Panel frontal del potenciostato Autolab, equipo que se utilizó para el análisis de arsénico residual en las muestras.

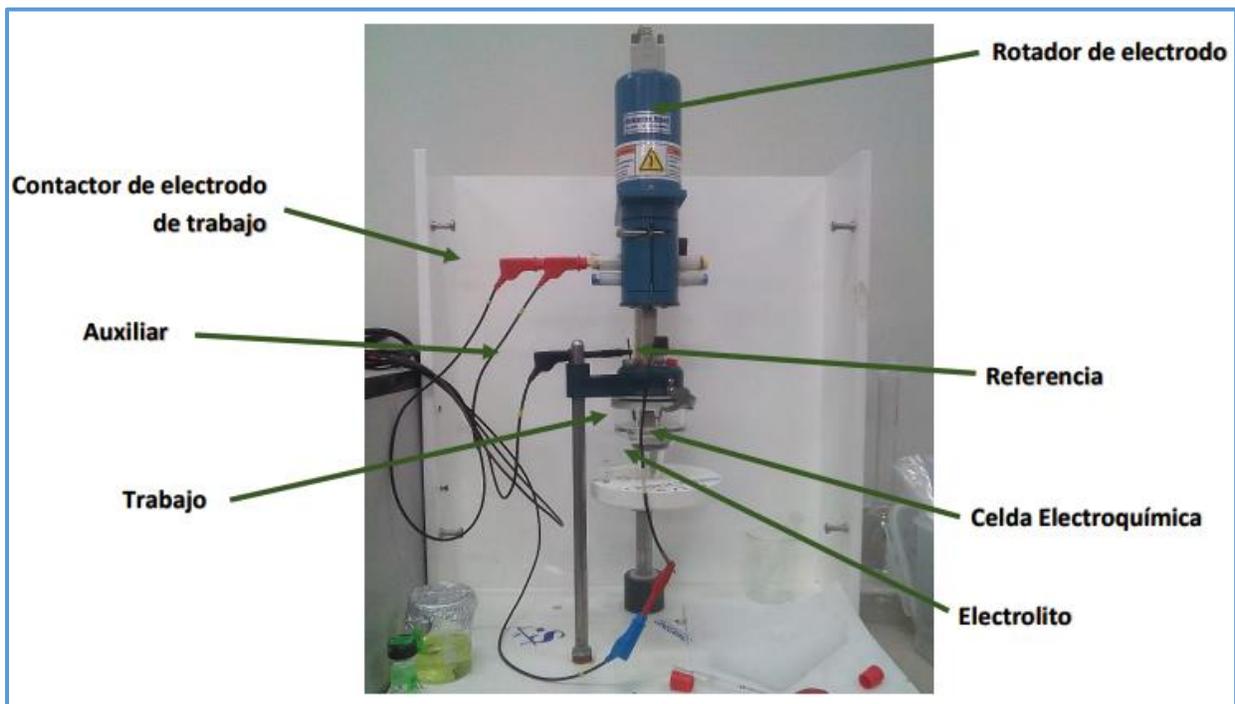


1. Botón Para encender o apagar el Autolab.
2. Entrada analógica para grabar señales externas.
3. Entrada analógica para grabar señales externas.
4. Salida analógica para controlar señales externas.
5. Para conectar el cable del monitor.
6. Para conectar el cable de celda Autolab, proporcionando conexiones al contraelectrodo (CE), electrodo de trabajo (WE) y tierra.
7. Para conectar el amplificador diferencial Autolab, proporcionando conexiones al electrodo de referencia (RE) y al electrodo sensor (S).
8. Conector de tierra adicional para conectar dispositivos externos a la tierra de Autolab.
9. Para habilitar y deshabilitar la celda.
10. Pantalla que indica información en tiempo real sobre la configuración medida actual y potencial e instrumental.

Anexo 9. Partes del electrodo de disco y anillo rotatorio de carbón vítreo. Electrodo que se empleó para detectar trazas de arsénico residual.



Anexo 10. Montaje del sistema de rotación para el análisis de arsénico residual.



**UNSCH**FACULTAD DE INGENIERÍA
**QUÍMICA Y
METALURGIA****ACTA DE SUSTENTACION DE LA TESIS PRESENCIAL****“GRADO DE ADSORCION DE ARSENICO EN AGUAS SUPERFICIALES EMPLEANDO MINERALES NATURALES DE OXIDO DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBON MODIFICADO”****Expositor: Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**
Bachiller en Ingeniería Química

Expediente N° 222711

Resolución Decanal N° 020-2023-UNSCH-FIQM/D.

Fecha: 03-02-2023.

En la Sala de Conferencia “Pedro Villena Hidalgo” de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia, ubicada en la Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga (H-121), siendo las diez de la mañana con cinco minutos del día lunes seis de febrero del año dos mil veintitrés, se reunieron el Bachiller en Ingeniería Química **Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**, los Docentes Miembros del Jurado de Sustentación Ingenieros: Mg. Edgar Gregorio ARONES MEDINA, Mg. Tarcila ALCARRAZ ALFARO y Mg. Abel Nilo JUSCAMAYTA TOMASEVICH (Ausente), bajo la Presidencia del Dr. Guido PALOMINO HERNANDEZ (Decano de la FIQM), M.C. Gloria Inés BARBOZA PALOMINO (Docente Asesor de la Tesis), Coasesor: Dr. Adolfo LA ROSA-TOROGOMEZ (Ausente), el Mg. José Alberto CUEVA VARGAS (Secretario-Docente) y el público asistente;

Acto seguido, el Presidente del Jurado de Sustentación dispuso que el Secretario Docente dé lectura a los antecedentes tramitados para el presente Acto Público de Sustentación de la Tesis: **“GRADO DE ADSORCION DE ARSENICO EN AGUAS SUPERFICIALES EMPLEANDO MINERALES NATURALES DE OXIDO DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBON MODIFICADO”**, presentado por el Bachiller **Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**. A continuación, el Secretario-Docente procedió a dar lectura a la Resolución Decanal N° 020-2023-UNSCH-FIQM/D.

Luego, el Presidente del Jurado invitó al Bachiller **Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**, a pasar al estrado y exponer su trabajo de Tesis en un tiempo máximo de treintaicinco minutos.

Finalizada la exposición del Bachiller, el presidente invitó a los Señores Miembros del Jurado de Sustentación a que formulen sus preguntas y señalen sus observaciones, en el siguiente orden: Mg. Tarcila ALCARRAZ ALFARO y Mg. Edgar Gregorio ARONES MEDINA. Luego el Presidente invitó al M.C. Gloria Inés BARBOZA PALOMINO para que, en su condición de Docente Asesor, se sirva levantar las observaciones del Jurado y efectuar las aclaraciones que considere conveniente.

A continuación, el presidente del jurado invito al sustentante y al público para que se sirva abandonar la sala de conferencia con la finalidad de permitir al jurado de sustentación deliberar sobre la evaluación a otorgar. Se alcanzó el siguiente resultado. **APROBADO POR UNANIMIDAD PROMEDIO DIECISIETE (17)**.

Finalmente, el Presidente del Jurado dispuso que se invite al Sustentante y al



UNSCH

FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y
METALURGIA

ACTA DE SUSTENTACION DE LA TESIS PRESENCIAL

“GRADO DE ADSORCION DE ARSENICO EN AGUAS SUPERFICIALES EMPLEANDO MINERALES NATURALES DE OXIDO DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBON MODIFICADO”

Expositor: Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA
Bachiller en Ingeniería Química

Expediente N° 222711

Resolución Decanal N° 020-2023-UNSCH-FIQM/D.

Fecha: 03-02-2023.

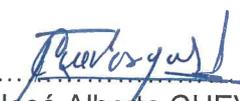
público asistente a que se sirvan ingresar a la sala de conferencias y anunció que, el Bachiller **Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**, ha resultado **APROBADO POR UNANIMIDAD**, y por lo tanto a partir de la fecha la Universidad y la Facultad cuenta con un flamante **INGENIERO QUIMICO** y le augura éxitos en su desempeño profesional.

Siendo las doce del mediodía con veinte minutos se dio por finalizado este acto académico de Sustentación de Tesis. En fe de lo cual firmamos:


.....
Dr. Guido PALOMINO HERNANDEZ
Presidente


.....
Mg. Edgar Gregorio ARONES MEDINA
Miembro


.....
Mg. Tarcila ALCARRAZ ALFARO
Miembro


.....
Mg. José Alberto CUEVA VARGAS
(Secretario Docente)



UNSCH

**FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y
METALURGIA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE
INGENIERÍA QUÍMICA**

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD N° 004-2023-UNSCH-FIQM/EPIQ

El que suscribe, Directora de la **Escuela Profesional de Ingeniería Química** de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, emite la siguiente:

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD

Que, habiendo recibido el requerimiento de Constancia de Originalidad por parte del Bach. **Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**, se procedió a la evaluación y regularización de originalidad del archivo adjunto con el **TURNITIN - UNSCH**, de acuerdo a los criterios establecidos en el **Reglamento de Originalidad de Trabajos de Investigación de la UNSCH**, aprobado con Resolución del Consejo Universitario N° 039-2021-UNSCH-CU; cuyos resultados son:

Tesis: Grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportado sobre carbón modificado

Autor Bach.: **Yuri CCALLOCUNTO MENDOZA**
Identificado : **2028217280**
Fecha : **03 de marzo del 2023**
Archivo : **Tesis**

Se expide la presente constancia de originalidad, con reporte del **15 (Quince) % de ÍNDICE DE SIMILITUD** realizado con **Depósito de trabajos estándar**, a fin de proseguir con los trámites pertinentes; cabe señalar que, los documentos del procedimiento se archivan en el repositorio documental de la Escuela.

Ayacucho, 07 de marzo del 2023


Mg. Tarcila Alcarráz Alfaro
DIRECTORA

Adjunto Reporte de Índice de Similitud
cc. archivo

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERA
QUIMICA Av. Independencia S/N –
Ayacucho Telf. 066-312510 Anexo. 152
Correo: ep.quimica@unsch.edu.pe**

Grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportado sobre carbón modificado

por Yuri Ccallocunto Mendoza

Fecha de entrega: 03-mar-2023 03:02p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2028217280

Nombre del archivo: ejemplar_para_turnitin_Yuri.pdf (4.03M)

Total de palabras: 32820

Total de caracteres: 175330

Grado de adsorción de arsénico en aguas superficiales empleando minerales naturales de óxido de hierro soportado sobre carbón modificado

INFORME DE ORIGINALIDAD

15%

INDICE DE SIMILITUD

15%

FUENTES DE INTERNET

2%

PUBLICACIONES

4%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

| | | |
|---|---|-----|
| 1 | hdl.handle.net Fuente de Internet | 2% |
| 2 | es.scribd.com Fuente de Internet | 2% |
| 3 | repositorio.unsa.edu.pe Fuente de Internet | 1% |
| 4 | docslide.us Fuente de Internet | 1% |
| 5 | repositorio.uchile.cl Fuente de Internet | 1% |
| 6 | repository.uaeh.edu.mx Fuente de Internet | 1% |
| 7 | documents.mx Fuente de Internet | 1% |
| 8 | repositorio.uncp.edu.pe Fuente de Internet | <1% |

| | | |
|----|--|------|
| 9 | dicyt.uto.edu.bo Fuente de Internet | <1 % |
| 10 | tesis.ucsm.edu.pe Fuente de Internet | <1 % |
| 11 | repositorio.unaj.edu.pe:8080 Fuente de Internet | <1 % |
| 12 | vsip.info Fuente de Internet | <1 % |
| 13 | repositorio.unc.edu.pe Fuente de Internet | <1 % |
| 14 | repositorioinstitucional.uaslp.mx Fuente de Internet | <1 % |
| 15 | eprints.uanl.mx Fuente de Internet | <1 % |
| 16 | www.researchgate.net Fuente de Internet | <1 % |
| 17 | bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083 Fuente de Internet | <1 % |
| 18 | doku.pub Fuente de Internet | <1 % |
| 19 | repositorio.unap.edu.pe Fuente de Internet | <1 % |
| 20 | doczz.es Fuente de Internet | <1 % |

| | | |
|----|--|------|
| 21 | bdigital.unal.edu.co Fuente de Internet | <1 % |
| 22 | patents.google.com Fuente de Internet | <1 % |
| 23 | Submitted to Universidad Continental Trabajo del estudiante | <1 % |
| 24 | sedici.unlp.edu.ar Fuente de Internet | <1 % |
| 25 | bibliotecadigital.exactas.uba.ar Fuente de Internet | <1 % |
| 26 | mafiadoc.com Fuente de Internet | <1 % |
| 27 | www.as2014.com.ar Fuente de Internet | <1 % |
| 28 | repositorio.umsa.bo Fuente de Internet | <1 % |
| 29 | rinacional.tecnm.mx Fuente de Internet | <1 % |
| 30 | www.cio.mx Fuente de Internet | <1 % |
| 31 | cimav.repositorioinstitucional.mx Fuente de Internet | <1 % |
| 32 | ninive.uaslp.mx Fuente de Internet | <1 % |

| | | |
|----|--|------|
| 33 | Submitted to UTEC Universidad de Ingeniería & Tecnología Trabajo del estudiante | <1 % |
| 34 | repositorio.unal.edu.co Fuente de Internet | <1 % |
| 35 | Submitted to Universidad Francisco de Paula Santander Trabajo del estudiante | <1 % |
| 36 | creativecommons.org Fuente de Internet | <1 % |
| 37 | ebin.pub Fuente de Internet | <1 % |
| 38 | cybertesis.uni.edu.pe Fuente de Internet | <1 % |
| 39 | ribuni.uni.edu.ni Fuente de Internet | <1 % |
| 40 | www.scielo.sa.cr Fuente de Internet | <1 % |
| 41 | es.slideshare.net Fuente de Internet | <1 % |
| 42 | repositorio.lamolina.edu.pe Fuente de Internet | <1 % |