

FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL  
CONSTITUIDO POR DIÓXIDO DE MANGANESO SOBRE CARBÓN  
ACTIVADO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE  
IONES DE ARSÉNICO Y PLOMO PRESENTES EN AGUA.

# TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS  
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA

I.Q. ELIZABETH MANRIQUEZ REZA



SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO., MÉXICO, SEPTIEMBRE DEL 2008.



Director de Posgrado  
PICYT – CIDESI  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del alumno ELIZABETH MANRIQUEZ REZA, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL CONSTITUIDO POR DIÓXIDO DE MANGANESO SOBRE CARBÓN ACTIVADO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE IONES DE ARSÉNICO Y PLOMO PRESENTES EN AGUA”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 21 días del mes de Agosto del año dos mil ocho.

Dr. Roberto Contreras Bustos  
Tutor Académico

Dr. José de Jesús Pérez Bueno  
Asesor

Dr. José Luis Hernández López  
Tutor de Planta



Director de Posgrado  
PICYT – CIDESI  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno ELIZABETH MANRIQUEZ REZA, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL CONSTITUIDO POR DIÓXIDO DE MANGANESO SOBRE CARBÓN ACTIVADO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE IONES DE ARSÉNICO Y PLOMO PRESENTES EN AGUA”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los 21 días del mes de Agosto del año dos mil ocho.

Dr. Ricardo Guerra Sánchez  
Presidente

Dra. Ana Laura Martínez Hernández  
Secretario

Dra. Linda Victoria González Gutierrez  
Vocal

Dra. Julieta Torres González  
Vocal

Dr. Roberto Contreras Bustos  
Vocal

## Abstract

New water treatment techniques are being researched to provide effective materials for removing heavy metals from water. In this work, a novel material was prepared through the oxidation of manganese ions with ozone in acid solutions of sulfate manganese and in the presence of granular activated carbon (AC). The oxidation parameters considered were stirring speed, temperature, the ozone, sulfuric acid and AC concentrations, and the AC particle size.

The resulting material was characterized with the Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray microanalysis (EDS). The SEM images show manganese particles on some activated carbon samples. The lead and arsenic adsorption capacity of manganese dioxide-activated carbon material (AC-OMD) was evaluated.

Tests were conducted at 25 °C with a stirring speed of 300 rpm (orbital agitation). After a period of 24 hours the solutions were filtered under vacuum and were evaluated by Inductively Coupled Plasma Spectrophotometry (ICP). The maximum lead adsorption capacity achieved was 90.58 mg Pb<sup>+2</sup>/g AC-OMD, while the maximum arsenic adsorption capacity was 25.14 mg As<sup>+5</sup>/g AC-OMD. This adsorption was achieved with the material prepared with 2 M of sulfuric acid and 1 g/L of AC. The adsorption of arsenic and lead on the AC-OMD was promoted by the ion exchange of manganese dioxide produced with ozonation (OMD). The adsorption mechanism promoted by untreated AC has some influence but it is less than the adsorption by AC-OMD.

## Resumen

En la búsqueda de mejorar las eficiencias de los procesos de remoción de iones contaminantes de agua se están desarrollando nuevos materiales a base de adsorbentes o intercambiadores iónicos combinados. En este trabajo se preparó un material a base de dióxido de manganeso sobre carbón activado (AC) a través de la oxidación de soluciones ácidas de sulfato de manganeso por ozono en presencia de carbón activado granular. Los parámetros considerados durante la ozonización fueron la velocidad de agitación, temperatura, concentración de ácido sulfúrico, concentración de ozono en solución y por último, concentración y tamaño de partícula del carbón activado.

El material obtenido se caracterizó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y por microanálisis de dispersión de rayos X (EDS). Las micrografías y los espectros obtenidos revelaron partículas de manganeso depositadas sobre algunas muestras de carbón activado preparado a diferentes condiciones de ozonización. Adicionalmente se evaluó la capacidad de adsorción de iones de plomo y arsénico en el material adsorbente. Las pruebas de adsorción se realizaron a una temperatura de 25 °C y una velocidad de agitación de 300 rpm, el tiempo de experimentación fue de 24 h. Pasado este tiempo, las muestras se filtraron al vacío y se analizaron las soluciones por Espectroscopia por Emisión de Plasma (ICP).

Las capacidad de adsorción máxima para plomo fue 94.5 mg Pb<sup>+2</sup>/g AC-OMD, mientras que para arsénico fue 25.4 mg As<sup>+5</sup>/g AC-OMD, esto para las pruebas de adsorción realizadas con un material formado con 2 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1 g/L de carbón activado, respectivamente. Se observó que el mecanismo de intercambio iónico del MnO<sub>2</sub> producido por ozonización (OMD) promueve en gran medida la adición de iones plomo y arsénico en el AC-OMD, independientemente de encontrarse como cationes y aniones, respectivamente. El mecanismo de adsorción por parte del AC también tiene influencia en la capacidad adsorbente del AC-OMD pero en menor medida.



*El siguiente trabajo se realizó en el Centro de Investigación y  
Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. bajo la asesoría del  
Dr. Roberto Contreras Bustos*

## ***Agradecimientos especiales:***

*A CONACYT por la beca otorgada para realizar mi maestría.*

*Al Fondo Sectorial SEP-CONACYT de Investigación Básica por el apoyo económico concedido al proyecto “Estudio de la síntesis de un material híbrido formado por dióxido de manganeso y carbón activado con potenciales características de adsorción de iones” con clave 59989.*

## ***Agradezco***

*A mis padres por darme su apoyo incondicional y estar conmigo en todo momento, además de ser un ejemplo de fortaleza para mí.*

*A mis hermanas por alentarme a seguir adelante aún en las situaciones más difíciles.*

*Al Dr. Roberto Contreras por su asesoría y apoyo total durante la realización de este proyecto.*

*A todas las personas que de alguna u otra manera han influido durante el desarrollo de mi vida profesional y personal.*

*Pero sobre todo, agradezco a DIOS por permitirme llegar hasta este momento.*



*A mis padres y hermanas.*

*A mis sobrinos.*

*A todas las personas que han confiado en mí.*

|          |   |    |
|----------|---|----|
| I.       | INTRODUCCIÓN GENERAL  |    |
| 1.1.     | Antecedentes  | 2  |
| 1.2.     | Justificación   | 3  |
| 1.3.     | Objetivos   | 4  |
| 1.3.1.   | Objetivo general  | 4  |
| 1.3.2.   | Objetivos específicos   | 4  |
| 1.4.     | Resultado e impacto esperado  | 4  |
| 1.5.     | Hipótesis   | 5  |
| II.      | ANÁLISIS DE FUNDAMENTOS   |    |
| 2.1.     | Ozono   | 7  |
| 2.2.     | Carbón activado   | 9  |
| 2.3.     | Dióxido de manganeso  | 11 |
| 2.4.     | Iones contaminantes   | 14 |
| 2.4.1.   | Arsénico  | 14 |
| 2.4.1.1. | Características generales   | 14 |
| 2.4.1.2. | Fuentes de contaminación  | 15 |
| 2.4.1.3. | Efectos en la salud   | 16 |
| 2.4.1.4. | Normas reguladoras  | 16 |
| 2.4.2.   | Plomo   | 17 |
| 2.4.2.1. | Características generales   | 17 |
| 2.4.2.2. | Fuentes de contaminación  | 17 |
| 2.4.2.3. | Efectos en la salud   | 17 |
| 2.4.2.4. | Normas reguladoras  | 18 |
| 2.4.3.   | Técnicas aplicadas a remoción de arsénico y plomo en agua                 | 18 |
| III.     | MATERIALES Y MÉTODOS  |    |
| 3.1.     | Precipitación del dióxido de manganeso en carbón activado por ozonización | 22 |
| 3.1.1.   | Materiales y equipo   | 22 |
| 3.1.2.   | Procedimiento experimental  | 23 |
| 3.2.     | Adsorción de iones $Pb^{+2}$ y $As^{+5}$                                  | 25 |
| 3.2.1.   | Materiales y equipo   | 25 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.2. Procedimiento experimental  | 25 |
| IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES  |    |
| 4.1. Precipitación de MnO <sub>2</sub> en AC por ozonización                   | 28 |
| 4.1.1. Velocidad de agitación  | 29 |
| 4.1.2. Concentración de ozono  | 30 |
| 4.1.3. Concentración de ácido sulfúrico  | 33 |
| 4.1.4. Concentración de carbón activado  | 35 |
| 4.1.5. Temperatura   | 37 |
| 4.1.6. Tamaño de partícula de AC   | 39 |
| 4.2. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido                    | 40 |
| 4.2.1. Pruebas preliminares modificando la concentración de AC.                | 40 |
| 4.2.2. Muestras obtenidas bajo las mejores condiciones de precipitación.       | 46 |
| 4.3. Adsorción de iones Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD                             | 53 |
| 4.3.1. Velocidad de agitación  | 55 |
| 4.3.2. Concentración de ozono  | 57 |
| 4.3.3. Concentración de ácido sulfúrico  | 58 |
| 4.3.4. Concentración de AC   | 60 |
| 4.3.5. Temperatura   | 61 |
| 4.3.6. Tamaño de partícula de AC   | 62 |
| 4.4. Adsorción de iones As <sup>+5</sup> en el AC-OMD                          | 64 |
| 4.4.1. Velocidad de agitación  | 65 |
| 4.4.2. Concentración de ozono  | 67 |
| 4.4.3. Concentración de ácido sulfúrico  | 68 |
| 4.4.4. Concentración de AC   | 69 |
| 4.4.5. Temperatura   | 70 |
| 4.4.6. Tamaño de partícula de AC   | 71 |
| V. CONCLUSIONES  | 73 |
| VI. APORTACIONES DEL PROYECTO  | 76 |
| VII. BIBLIOGRAFÍA  | 78 |
| VIII. ANEXOS   |    |
| 6.1. Características del carbón activado empleado en la preparación del AC-OMD | 83 |

|   |    |
|---|----|
| 6.2. Tablas de precipitación de $\text{MnO}_2$ en carbón activado por ozonización           | 84 |
| 6.3. Tablas de capacidades de adsorción de $\text{Pb}^{+2}$ y $\text{As}^{+5}$ en el AC-OMD | 87 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| II.1.  | Concentración de $Mn^{+2}$ en la solución por concentración de HCl en la solución con que se enjuagó el AC empleando agitación orbital a 25°C. | 10 |
| II.2.  | Concentración de $Pb^{+2}$ en solución respecto al tiempo de adsorción con AC (25°C y 300 rpm).  | 11 |
| II.3.  | Gráfica de concentración de $Pb^{+2}$ en solución respecto al tiempo utilizando OMD (pH de 2.5 a 2.7, 25°C y 350 rpm ).                        | 12 |
| II.4.  | Concentración de iones $As^{+5}$ y $Mn^{+2}$ en el agua a diferentes velocidades de agitación (pH 1.8, 25 °C, 100 mA-45s, $[O_3]$ 2250 g/L-h). | 13 |
| II.5.  | Diagrama de potencial-pH para el sistema Mn-H <sub>2</sub> O a 25°C.   | 14 |
| II.6.  | Diagrama de potencial-pH para el sistema As-H <sub>2</sub> O a 25°C.   | 15 |
| III.1. | Equipo para la síntesis de un material formado por OMD en AC.  | 23 |
| III.2. | Reactor de ozonización para la precipitación del OMD en AC.  | 23 |
| III.3. | Esquema del proceso de adsorción de iones $As^{+5}$ y $Pb^{+}$ .   | 26 |
| IV.1.  | Influencia de la velocidad de agitación en la variación de la concentración de $Mn^{+2}$ en solución con respecto al tiempo.                   | 29 |
| IV.2.  | Influencia de la concentración de ozono en la variación de la concentración de $Mn^{+2}$ en solución con respecto al tiempo.                   | 31 |
| IV.3.  | Rapidez de reacción en función de la concentración de ozono.   | 32 |
| IV.4.  | Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la variación de la concentración de $Mn^{+2}$ en solución con respecto al tiempo.         | 33 |
| IV.5.  | Rapidez de reacción en función de la concentración de ácido sulfúrico.   | 34 |
| IV.6.  | Influencia de la concentración de AC en la variación de la concentración de $Mn^{+2}$ en solución con respecto al tiempo.                      | 36 |
| IV.7.  | Rapidez de reacción en función de la concentración de AC.  | 36 |
| IV.8.  | Influencia de la temperatura en la variación de la concentración de $Mn^{+2}$ en solución con respecto al tiempo.                              | 38 |
| IV.9.  | Gráfico de $\ln(k)$ vs. $1/RT$ para la estimación de la energía de activación usando la ecuación de Arrhenius.                                 | 38 |
| IV.10. | Influencia del tamaño de partícula del AC en la variación de la concentración de $Mn^{+2}$ en solución con respecto al tiempo.                 | 39 |
| IV.11. | Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a $[AC]= 1$ g/L,   | 41 |

- ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partículas finas de manganeso con escala de 10 µm y 2000X, (B) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. (Material sin lavado previo).
- IV.12. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a [AC]= 2 g/L, ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X, (B) Partículas finas de manganeso con escala de 10 µm y 2000X. (Material sin lavar). 42
- IV.13. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a [AC]= 3 g/L, ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. (Material sin lavado previo). 43
- IV.14. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a [AC]= 3 g/L, ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. (Material lavado). 44
- IV.15. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a [AC]= 5 g/L, ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. (Material lavado). 45
- IV.16. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a [AC]= 5 g/L, ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. 46
- IV.17. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a 800 rpm ([AC]= 2 g/L, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, [O<sub>3</sub>]=1.32 M, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partículas finas de manganeso con escala de 10 µm y 2000X, (B) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. 47
- IV.18. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada con [O<sub>3</sub>]=1.32 M ([AC]= 2 g/L, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partícula de AC con depósitos de manganeso con escala 10 µm y 2000X. 48
- IV.19. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada con [O<sub>3</sub>]=1.65 M ([AC]= 2 g/L, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M, 600 rpm, 25°C, Ø<sub>AC</sub>=0.59 mm). (A) Partículas de AC con depósitos de manganeso con escala de 10 µm y microanálisis por EDS. 49
- IV.20. Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada con [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1 M 50

|        |  |    |
|--------|--|----|
|        | ([AC]= 2 g/L, [O <sub>3</sub> ]=1.32 M, 600 rpm, 25°C, Ø <sub>AC</sub> =0.59 mm). (A) Partícula de AC con escala de 10 µm y 2000X.   |    |
| IV.21. | Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada a 70°C ([AC]= 2 g/L, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 1 M, [O <sub>3</sub> ]=1.32 M, 600 rpm, Ø <sub>AC</sub> =0.59 mm). (A) Partículas finas de manganeso con escala de 150 µm y 150X, (B) Partícula grande de AC con escala 10 µm y 2000X. | 51 |
| IV.22. | Micrografía SEM de la muestra de AC-OMD preparada con Ø <sub>AC</sub> =1.6 mm ([AC]= 2 g/L, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 1 M, [O <sub>3</sub> ]=1.32 M, 800 rpm, 25°C). (A) Partícula grande de AC con depósitos de manganeso con escala 10 µm y 2000X, microanálisis por EDS.             | 52 |
| IV.23. | Diagrama de precipitación como hidróxido para varios metales.  | 54 |
| IV.24. | Capacidad de adsorción de Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD con respecto a la velocidad de agitación empleada en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, C <sub>i</sub> = 100mg/L).  | 56 |
| IV.25. | Capacidad de adsorción de Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD con respecto a la concentración de ozono en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, C <sub>i</sub> = 100mg/L).   | 57 |
| IV.26. | Capacidad de adsorción de Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD con respecto a la concentración de ácido sulfúrico en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, C <sub>i</sub> = 100mg/L).   | 59 |
| IV.27. | Capacidad de adsorción de Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD con respecto a la concentración de carbón activado utilizado en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, C <sub>i</sub> = 100mg/L).   | 60 |
| IV.28. | Capacidad de adsorción de Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD con respecto a la temperatura de formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, C <sub>i</sub> = 100mg/L).   | 61 |
| IV.29. | Capacidad de adsorción de Pb <sup>+2</sup> en AC-OMD con respecto al tamaño de   | 63 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
|        | partícula de carbón activado utilizado en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, $C_i = 100\text{mg/L}$ )   |    |
| IV.30. | Diagrama de especiación de arsénico.  | 64 |
| IV.31. | Capacidad de adsorción de $\text{As}^{+5}$ en AC-OMD con respecto a la velocidad de agitación de formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura 25°C, Agitación 300 rpm, $C_i 100\text{mg/L}$ ).                              | 66 |
| IV.32. | Capacidad de adsorción de $\text{As}^{+5}$ en AC-OMD con respecto a la concentración de ozono presente en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura 25°C, Agitación 300 rpm, $C_i 100\text{mg/L}$ ).                  | 67 |
| IV.33. | Capacidad de adsorción de $\text{As}^{+5}$ en AC-OMD con respecto a la concentración de ácido sulfúrico empleada en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura 25°C, Agitación 300 rpm, $C_i 100\text{mg/L}$ ).        | 68 |
| IV.34. | Capacidad de adsorción de $\text{As}^{+5}$ en AC-OMD con respecto a la concentración de carbón activado utilizado en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, $C_i = 100\text{mg/L}$ ). | 69 |
| IV.35. | Capacidad de adsorción de $\text{As}^{+5}$ en AC-OMD con respecto a la temperatura de formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, $C_i = 100\text{mg/L}$ ).                                   | 70 |
| IV.36. | Capacidad de adsorción de $\text{As}^{+5}$ en AC-OMD con respecto al tamaño de malla de carbón activado utilizado en la formación del material adsorbente (Condiciones de adsorción: Temperatura = 25°C, Agitación = 300 rpm, $C_i = 100\text{mg/L}$ ). | 71 |



---

|  |   |
|--|---|
| A  | Factor de frecuencia  |
| AA   | Alumina activada  |
| AC   | Carbón activado   |
| AC-OMD   | Material constituido por dióxido de manganeso sobre carbón activado |
| Al   | Aluminio  |
| As   | Arsénico  |
| C  | Carbón  |
| °C   | Grados Celsius  |
| Ea   | Energía de activación   |
| EDS  | Microanálisis por dispersión de rayos X                             |
| Eh   | Potencial eléctrico   |
| GAC  | Carbón activado granular  |
| h  | Horas   |
| HNO <sub>3</sub>                                     | Ácido nítrico   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                       | Ácido sulfúrico   |
| ICP  | Espectroscopia de absorción atómica de inducción de plasma acoplado |
| k  | Constante de velocidad de reacción                                  |
| K  | Kelvin  |
| L  | Litro   |
| M  | molaridad   |
| mg/L   | Miligramos por litro  |
| ml   | Mililitro   |
| min  | Minuto  |
| Mn <sup>+2</sup>                                     | Manganeso   |
| MnO <sub>2</sub>                                     | Dióxido de manganeso  |
| MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O                  | Sulfato manganoso monohidratado                                     |
| mol/L  | Unidad de molaridad   |
| Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | Arseniato de sodio heptahidratado                                   |
| O <sub>2</sub>                                       | Oxígeno   |
| O <sub>3</sub>                                       | Ozono   |
| ·OH  | Ion hidroxilo   |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| OMD                               | Dióxido de manganeso formado por ozonización                      |
| Pb                                | Plomo   |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Nitrato de plomo  |
| pH                                | Potencial de hidrógeno  |
| rpm                               | Revoluciones por minuto   |
| S                                 | Azufre  |
| SEM                               | Microscopio electrónico de barrido                                |
| Si                                | Silice  |
| T                                 | Temperatura   |
| US-EPA                            | Agencia Protectora del Ambiente de Estados Unidos de Norteamérica |
| VOC                               | Compuestos orgánicos volátiles                                    |
| WHO                               | Organización Mundial de la Salud                                  |
| µm                                | Micrómetro  |

---

## **I. INTRODUCCIÓN GENERAL**

---

### **1.1. Antecedentes**

Hoy en día se estudian las propiedades de algunos materiales para adsorber o intercambiar iones con el fin de combatir la contaminación generada con iones por diversas causas naturales y antropogénicas, tanto en aguas superficiales como subterráneas. Entre los contaminantes más preocupantes se encuentran metales pesados que afectan severamente la salud humana. Dentro de estos iones contaminantes se encuentran el arsénico y el plomo, los cuales han sido de interés en México a lo largo de los últimos años debido a su alta presencia en acuíferos sobre todo de la parte norte del país. Como ya es bien sabido, estos metales pueden ocasionar diversas enfermedades características en piel y huesos, y algunos órganos vitales llegando a ocasionar la muerte por la exposición continua a altas cantidades de estos iones.

Dentro del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, lugar donde se realizó este estudio, se han llevado a cabo diversas investigaciones relacionadas con el tratamiento de aguas contaminadas con iones metálicos, algunos de ellos han sentado antecedentes para la elaboración de este proyecto de tesis. En uno de estos estudios se comprobó que el carbón activado puede adsorber iones de manganeso y plomo.

Por otro lado ha sido ampliamente estudiada la oxidación de iones manganeso en solución por ozono, demostrando ser una alternativa factible para la producción de dióxido de manganeso. El dióxido de manganeso producido por este medio tiene buenas características de intercambio iónico. Además de que el uso de ozono como oxidante ofrece las ventajas de no introducir especies no deseadas al sistema y tiene mayor potencial que otros oxidantes.

En la actualidad se están desarrollando nuevos materiales a base de óxidos metálicos soportados sobre adsorbentes naturales, con esto se busca aumentar la eficiencia de remoción de los adsorbentes así como reducir los costos. Pensando en todo lo anterior, se buscó sintetizar un material adsorbente a base de dióxido de manganeso y carbón activado.

## **1.2. Justificación**

Métodos como adsorción e intercambio iónico han sido ampliamente estudiados para el tratamiento de aguas contaminadas con iones metálicos. Entre los materiales que más interés han despertado se encuentran la alúmina activada, zeolitas, sílice, dióxido de manganeso y carbón activado. Algunos de estos materiales pueden ser usados en columnas empacadas como vía de tratamiento de aguas. El dióxido de manganeso presenta muy buenas características de intercambio iónico con iones de plomo, inclusive mejores que las zeolitas; sin embargo, no puede ser usado en este tipo de columnas debido a su tamaño. Por otro lado, el carbón activado es un adsorbente de bajo costo que puede ser usado en un amplio intervalo de pH. En este trabajo se propone la síntesis de un material adsorbente a base de dióxido de manganeso en carbón activado que cuente con las características físicas y químicas adecuadas para su aplicación como material de empaque.

Por otro lado, se ha identificado la contaminación por iones como arsénico y plomo en agua de pozos potencialmente potables predominantemente en la parte norte del país, lo que causa un problema de riesgo a la salud humana. Estos iones son acumulativamente tóxicos y pueden ocasionar lesiones características tales como afecciones en el sistema nervioso central y órganos vitales. De ahí que surja el interés de ofrecer una alternativa eficiente para la remoción de este tipo de iones, ya que con la aplicación del material propuesto pueden disminuir los riesgos de salud entre la población por el consumo de esta agua.

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Estudiar la síntesis de un material a base de dióxido de manganeso y carbón activado (AC-OMD) con potencial uso en la adsorción de iones de plomo y arsénico.

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Estudiar el proceso de precipitación de dióxido de manganeso en carbón activado por ozonización.
- Caracterizar el material por microscopia electrónica de barrido y microanálisis de dispersión de rayos x para determinar cualitativamente la presencia de manganeso sobre la superficie del carbón activado.
- Determinar la capacidad de adsorción de arsénico y plomo en el material.

#### **1.4. Resultado e impacto esperado**

Se busca obtener un proceso alternativo para el tratamiento de agua de pozo potencialmente potable contaminada por iones de arsénico y plomo.

Este proceso se podrá aplicar en localidades principalmente del norte de México donde existen problemas de contaminación de acuíferos por iones de plomo y arsénico.

### **1.5. Hipótesis**

Se formará un material adsorbente a base de dióxido de manganeso sobre carbón activado mediante la oxidación de iones manganeso con ozono en la presencia de carbón activado. Este material podrá ser empleado en la adsorción de iones de plomo y arsénico de soluciones puras.

---

## **II. ANÁLISIS DE FUNDAMENTOS**

---



## 2.1. Ozono

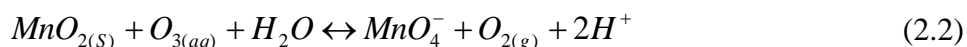
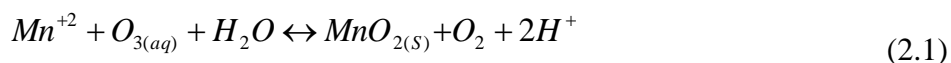
El ozono es un compuesto en el cual tres átomos de oxígeno son combinados para formar la molécula de  $O_3$ . Es un alótropo inestable del oxígeno gaseoso que ocurre naturalmente cuando la energía impartida por rayos ultravioleta del sol es adsorbida por las moléculas de  $O_2$ , formando átomos simples de O. Una porción de estos átomos se recombinan con otras moléculas de  $O_2$  para formar el  $O_3$ . El ozono también es generado por exposición de moléculas de oxígeno a radiación ultravioleta o a altas descargas de energía eléctrica en generadores mecánicos de ozono.<sup>(1, 2, 3)</sup>

El ozono molecular ( $O_3$ ) es más estable en agua purificada cuando el pH es menor a 6. Conforme el pH aumenta arriba de 7, los radicales libres hidroxilos ( $\cdot OH$ ) son formados con la descomposición del ozono. La velocidad de descomposición del  $O_3$  para formar  $\cdot OH$  aumenta con el incremento de pH y es prácticamente instantáneo a pH 10. El radical hidroxilo es un oxidante más fuerte que el  $O_3$ . Sin embargo, el  $\cdot OH$  es tan inestable y reactivo que sus radicales son consumidos en microsegundos por los constituyentes oxidables.<sup>(3)</sup> Rodríguez-Santillán y col.<sup>(4)</sup>, estudiaron el efecto del pH y del carbón activado (AC) sobre la descomposición de ozono en solución acuosa y observaron que sin la presencia de AC la descomposición máxima de  $O_3$  se alcanzó a un pH 12, mientras que con la presencia de carbón activado en medio acuoso ocurrió la descomposición de ozono en el rango de pH 2-12.

El ozono es un oxidante y desinfectante natural muy poderoso. Dentro de los usos que se le han dado al  $O_3$  en el tratamiento de agua potable se encuentran la desinfección bacteriana e inactivación viral; oxidación de inorgánicos como hierro, manganeso, nitritos, arsénico, entre otros; oxidación de orgánicos como color, sabor y olor, algunos detergentes, pesticidas y fenoles, etc. Existen otros agentes que pueden oxidar a los compuestos, sin embargo, el ozono tiene como ventajas que no contamina la solución por introducción de especies no deseadas al sistema, puede aplicarse a soluciones alcalinas ó ácidas, y tiene mayor potencial que otros oxidantes (solo por debajo del potencial del flúor). La ozonización ha demostrado ser un método efectivo para la remoción de hidrocarburos no saturados.<sup>(2, 5)</sup> Bolton y col. <sup>(6)</sup> indican que el manganeso presente en la solución ácida de zinc puede separarse oxidándolo con ozono.

Una serie de estudios fueron realizados por Nishimura y *col.* <sup>(7)</sup> sobre la oxidación de varios compuestos por ozono, dentro de los cuales se encuentra la separación de cobalto y níquel en soluciones de sulfato por medio de ozono. En este trabajo, se determinaron las velocidades de reacción individuales, que siguieron una cinética de orden cero con respecto a los metales oxidables y de primer orden con respecto a la presión parcial de  $O_2 - O_3$ . La separación fue favorable a valores de pH entre 2.5 y 4.

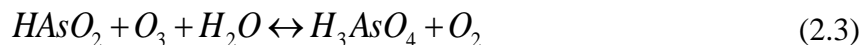
En otro estudio realizado <sup>(7)</sup> se precipitó  $MnO_2$  de soluciones acidas de sulfato de manganeso por ozonización. El ozono fue muy efectivo para la producción de  $MnO_2$  inclusive a concentraciones de ácido muy altas de hasta 5 M. La reacción de oxidación de  $Mn^{+2}$  por ozonización puede ser expresada como:



Las reacciones fueron de orden cero con respecto a la concentración del  $Mn^{+2}$  cuando la concentración de ácido fue 1 M <sup>(8)</sup>.

También se ha demostrado <sup>(9)</sup> que el ozono es un poderoso oxidante para  $As^{+3}$  en soluciones de ácido sulfúrico. La ecuación estequiométrica de oxidación de  $As^{+3}$  en solución acuosa por ozono es mostrada a continuación:

-0.3 < pH < 2.2



La reacción es de orden cero con respecto a  $As^{+3}$ .

Generalmente la oxidación de compuestos por ozono es considerada de segundo orden, lo que significa que es de primer orden respecto al oxidante ( $O_3$  ó  $OH$ ) y de primer orden al contaminante M. Un requerimiento para determinar los parámetros cinéticos en general, es

que la reacción debe de ser independiente de la velocidad de transferencia de masa. A menudo al inicio de la experimentación, las reacciones con  $O_3$  están limitadas por la transferencia de masa, siendo el orden de reacción y la constante de velocidad dependientes de la transferencia de masa. Mientras que la concentración del contaminante decrece por la descomposición del ozono, la reacción es independiente de la transferencia de masa. La razón principal de los diferentes órdenes de reacción publicados por diferentes autores, es que la descomposición del ozono es parte de una reacción en cadena que envuelve a radicales hidroxilo, lo cual hace muy complejo al mecanismo de oxidación.<sup>(10)</sup>

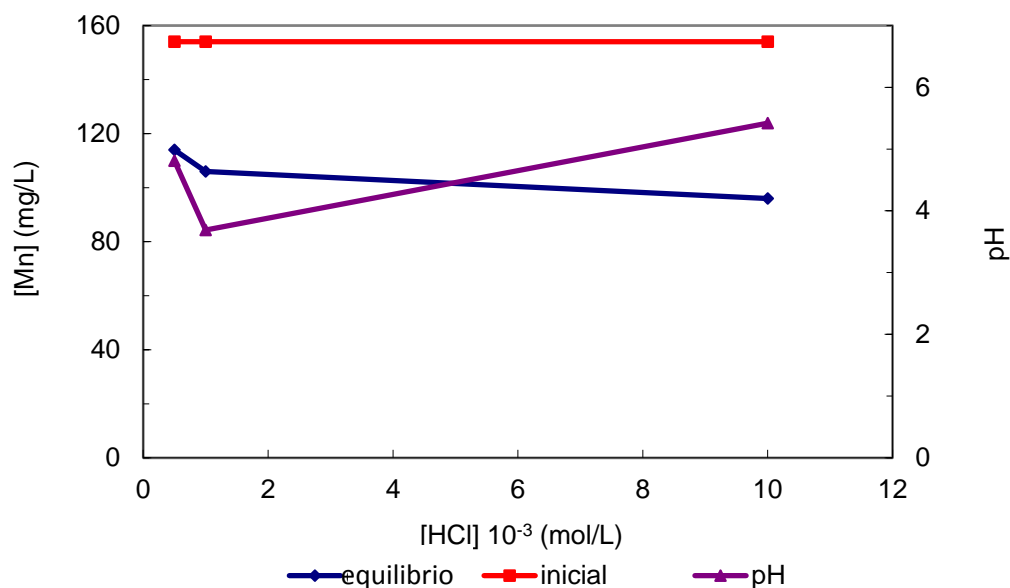
## 2.2. Carbón activado

El carbón activado (AC) se puede aplicar en forma satisfactoria y económica en el abastecimiento público de aguas. El AC ha sido el adsorbente comúnmente elegido en la remoción de olores y sabores complejos del agua. Es muy versátil y eficiente para remover compuestos orgánicos como herbicidas, insecticidas, compuestos orgánicos volátiles (COVs), benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. El carbón activado granular (GAC) tiene afinidad con unos cuantos compuestos inorgánicos (el yodo se adsorbe tan bien, que se utiliza como una medida de área de superficie), como el plomo, el mercurio y el arsénico, pero estas reacciones dependen mucho del pH, de la concentración y de la valencia del compuesto. El AC es muy abundante, se considera un adsorbente barato con una gran área superficial. Su capacidad de adsorción se debe no solamente a su gran área superficial sino también a su naturaleza química, la cual depende considerablemente del proceso de oxidación – activación empleado para preparar el AC.<sup>(11, 12, 13)</sup>

El AC se puede producir a partir de una variedad de materias primas carbonosas. Las fuentes más comunes son: madera, turba y lignito. La materia prima se carboniza en ausencia de aire a una temperatura inferior a  $600^{\circ}C$ . Después, se activa mediante una combustión lenta a temperaturas de  $600$  o  $700^{\circ}C$ , o por oxidación con vapores o gases adecuados, como vapor de agua o dióxido de carbono, de  $800$  a  $900^{\circ}C$ . El GAC tiene generalmente el tamaño de arena para filtros, es decir,  $0.1$  mm de diámetro. El AC pulverizado se tritura generalmente a un tamaño de  $50$  a  $75 \mu$ . La AC es elevada debido a que  $454$  g de AC finamente dividido

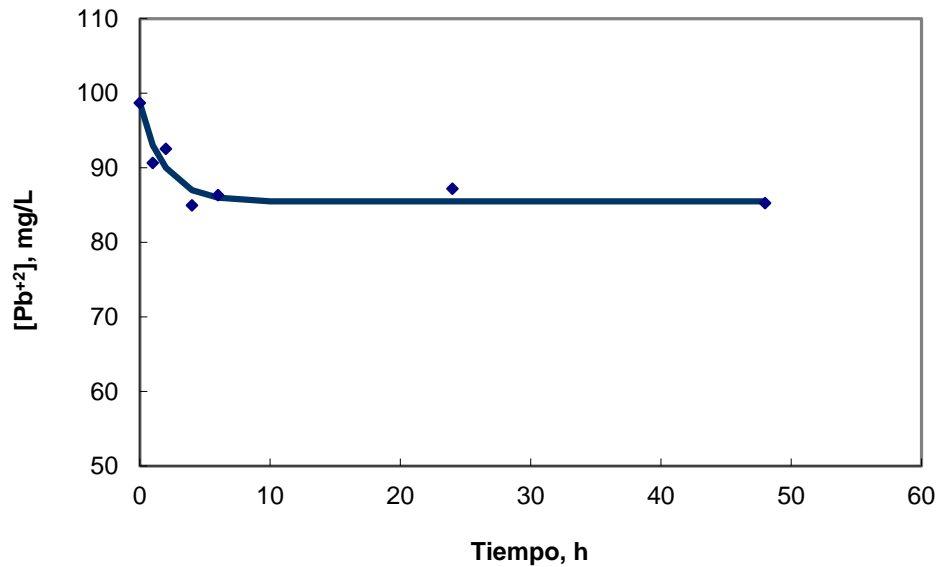
contienen aproximadamente  $10^{13}$  partículas y  $0.028 \text{ m}^3$  de AC en partículas presentan un área combinada de superficie externa y de poros, próxima a  $25.9 \text{ Km}^2$ .<sup>(13, 14, 15)</sup>

El AC tratado con ácido clorhídrico puede adsorber iones de  $\text{Mn}^{+2}$ . Como se observa en la Figura II.1, la mínima concentración obtenida en el equilibrio es de  $96 \text{ mg Mn}^{+2}/\text{L}$  partiendo de una concentración original de  $114 \text{ mg Mn}^{+2}/\text{L}$  a un pH de 5.42. Con lo que se obtuvo la capacidad de adsorción de iones  $\text{Mn}^{+2}$  en AC con un valor de  $54 \text{ mg/g}$  de AC.<sup>(16)</sup>



**Figura II-1. Concentración de  $\text{Mn}^{+2}$  en la solución por concentración de HCl en la solución con que se enjuagó el AC empleando agitación orbital a  $25^\circ\text{C}$ <sup>(16)</sup>**

Se ha reportado<sup>(16)</sup> que el AC sin tratamiento químico puede adsorber iones  $\text{Pb}^{+2}$ , sin embargo, al tratar químicamente el AC puede adsorber más iones  $\text{Pb}^{+2}$  presentes en solución. En la Figura II-2 se muestra el cambio de la concentración de  $\text{Pb}^{+2}$  al estar en contacto con AC sin tratamiento con respecto al tiempo de reacción de adsorción. Se observa que la cantidad de  $\text{Pb}^{+2}$  adsorbido hasta el equilibrio fue de  $14 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{g AC}$ .



**Figura II-2. Concentración de Pb<sup>2+</sup> en solución respecto al tiempo de adsorción con AC (25°C y 300 rpm).<sup>(16)</sup>**

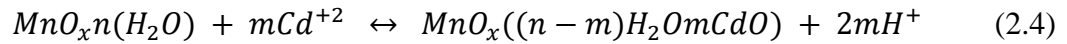
### 2.3. Dióxido de manganeso

El manganeso no se encuentra en la naturaleza en estado libre, pero es componente esencial de muchos minerales. La forma mineral más común del manganeso es el MnO<sub>2</sub>, que es un material sólido duro, color gris oscuro. Se conocen diferentes formas estructurales de MnO<sub>2</sub> dependiendo del método de preparación y la temperatura de secado. El NMD es el MnO<sub>2</sub> natural, se denomina EMD al MnO<sub>2</sub> producido por electrólisis, el CMD se obtiene por calcinación y oxidación del mineral MnCO<sub>3</sub> con cloro. Cuando es formado en soluciones acuosas contiene una cierta cantidad de agua, la cual puede ser libre (como humedad) y combinada.<sup>(1, 18)</sup>

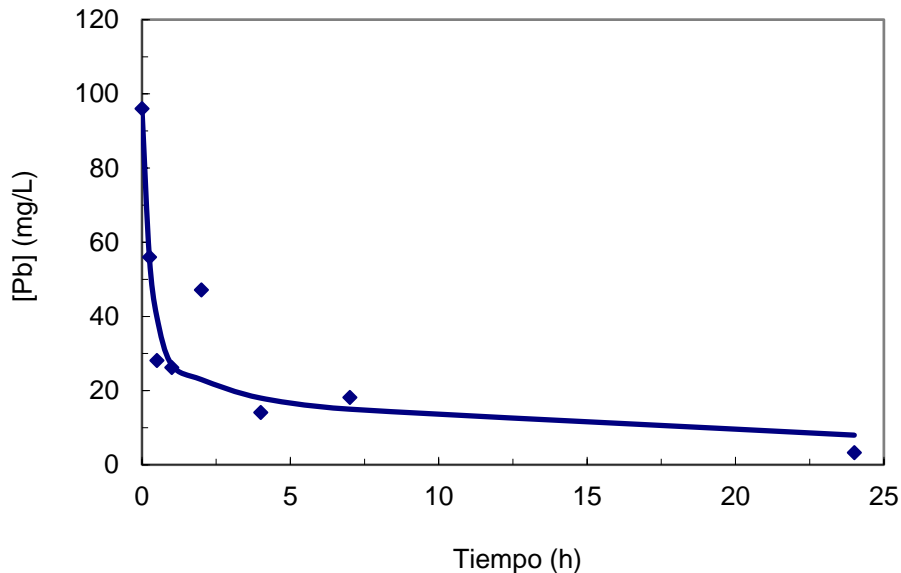
El MnO<sub>2</sub> puede ser usado como intercambiador iónico porque presenta túneles que sirven como clasificadores de iones de acuerdo a su tamaño y por lo tanto, poseen cierto grado de selectividad. El MnO<sub>2</sub> producido por ozonización (OMD) tiene mejores características de descarga eléctrica que otros tipos de MnO<sub>2</sub> producidos por otros medios, y además presenta buenas características de intercambio iónico.<sup>(1, 17, 18)</sup> Las características de intercambio iónico del OMD son mejores cuando es producido a bajas temperaturas y mayor acidez, debido a que hay mayor agua combinada, la cual promueve el intercambio entre iones hidrógeno presentes

en el sólido y los cationes presentes en solución. Preferencialmente intercambia iones con  $Pb^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Tl^{+1}$ .<sup>(5)</sup>

La ecuación general de intercambio iónico entre el OMD y el  $Cd^{+2}$  se muestra a continuación y se puede generalizar para cationes con carga +2.



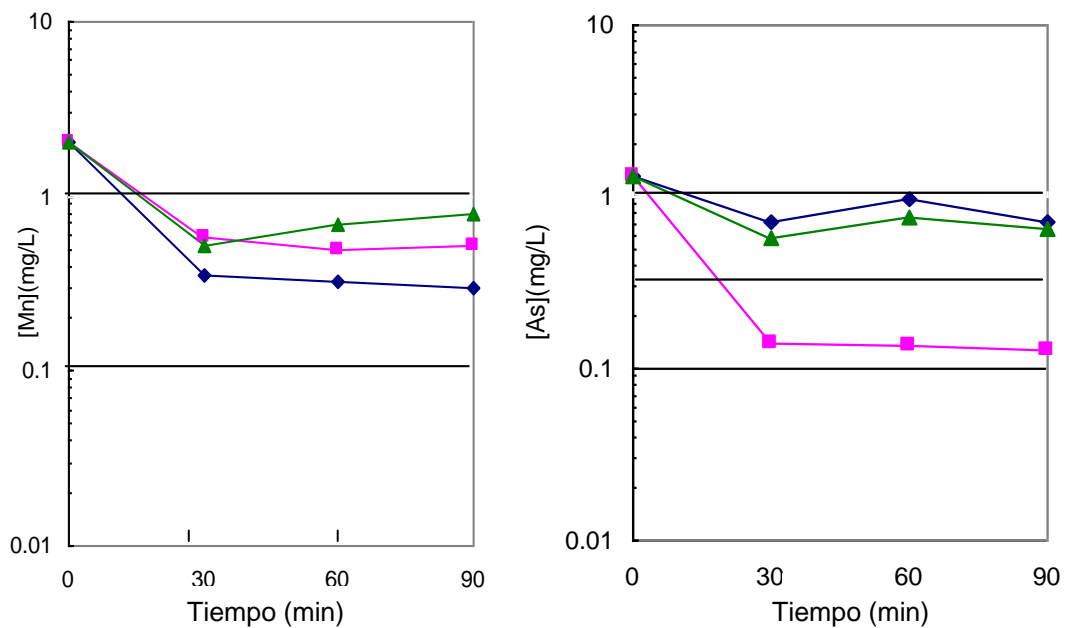
El OMD se ha probado en la remoción de iones contaminantes de aguas. Como se observa en la Figura II-3, el OMD es capaz de disminuir la concentración de  $Pb^{+2}$  en agua de una concentración inicial de 96 a 5 mg  $Pb^{+2}$ /L después de 24 h. El intervalo de pH a la cual se llevaron a cabo las pruebas descarta la posibilidad de precipitación de  $Pb^{+2}$  como carbonato.<sup>(15)</sup>



**Figura II-3. Gráfica de concentración de  $Pb^{+2}$  en solución respecto al tiempo utilizando OMD (pH de 2.5 a 2.7, 25°C y 350 rpm ).<sup>(15)</sup>**

Quezada<sup>(19)</sup> reportó que el arsénico puede coprecipitar con el OMD. En condiciones ácidas de pH de 1.8 y 500 rpm, se observa que la concentración de arsénico va disminuyendo conforme el OMD también decrece (Figura II-4). Esto se puede probar al estudiar los diagramas de

potencial – pH, Figura II-5. El diagrama de Pourbaix permite predecir las condiciones oxidantes para el  $Mn^{+2}$ . La introducción de ozono en la solución que contiene a los iones  $Mn^{+2}$  y  $As^{+5}$  impone un nuevo potencial en el sistema por la oxidación del  $Mn^{+2}$  formando  $MnO_2$  el cual puede precipitar bajo ciertas condiciones de pH y Eh. A estas mismas condiciones se favorece la formación de un compuesto de arsénico que pueda precipitar en forma de  $H_3AsO_4$  ( $As^{+5}$ ). Se puede observar que la concentración final obtenida con una agitación de 500 rpm fue aproximadamente 5 veces menor que empleando una agitación de 200 rpm, con un valor aproximado de 0.15 mg  $As^{+5}$ /L.



**Figura II-4. Concentración de iones  $As^{+5}$  y  $Mn^{+2}$  en el agua a diferentes velocidades de agitación (pH 1.8, 25 °C, 100 mA-45s,  $[O_3]$  2250 g/L-h). ◆ 200 ■ 500 ▲ 750 rpm<sup>(19)</sup>.**

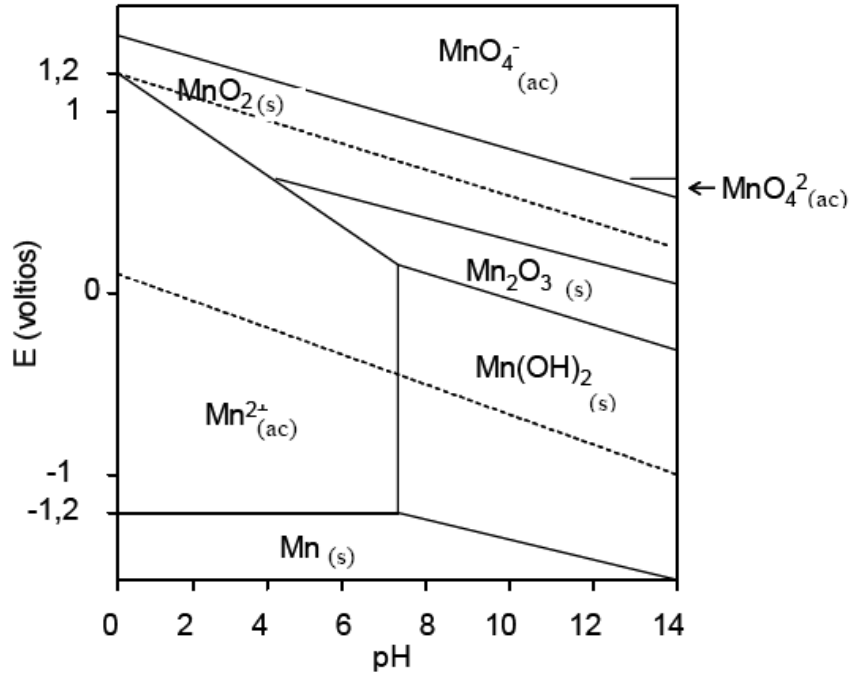


Figura II-5. Diagrama de potencial – pH para el sistema Mn-H<sub>2</sub>O a 25 °C<sup>(8)</sup>.

## 2.4. Iones contaminantes

### 2.4.1. Arsénico

#### 2.4.1.1. Características generales

El arsénico se clasifica químicamente como metaloide o no metal, sin embargo, se agrupa dentro de los metales para la mayoría de los propósitos ambientales. Sus principales estados de valencia son +3, +5 y -3. En aguas naturales se encuentran generalmente las formas inorgánicas. El arsénico se encuentra ampliamente distribuido alrededor del mundo en más de 150 compuestos minerales, pero las fuentes comerciales más comunes son los subproductos de la refinación del cobre, plomo, cobalto y oro.<sup>(20)</sup>

El diagrama de potencial-pH muestra las áreas de estabilidad de las especies de arsénico y su distribución en el agua (Figura II-6). Con este diagrama se puede predecir la zona en que se debe oxidar el arsénico, así como las condiciones de pH y potencial que deben mantenerse para lograr una mayor eficiencia en la remoción. Como puede observarse en el diagrama, las especies iónicas del arsénico en solución acuosa se encuentran a condiciones ligeramente oxidantes y en condiciones medianamente oxidantes se tienen especies donde el arsénico



actúa con valencia de +5. Tanto el  $O_3$  como el  $H_2O_2$  son capaces de oxidar el  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$ , debido a que estos dos oxidantes tienen un potencial alto se pueden obtener especies menos solubles y con esto facilitar su remoción de soluciones acuosas.

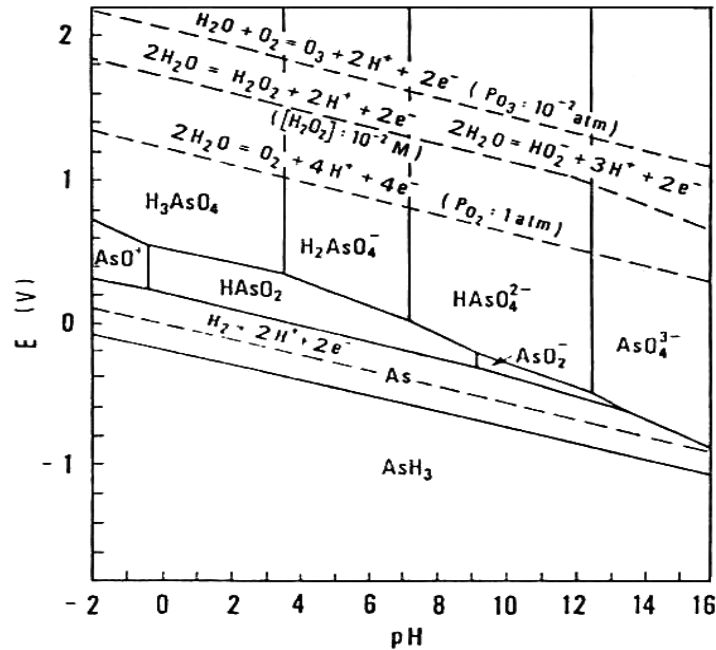


Figura II-6. Diagrama de potencial-pH para el sistema As-H<sub>2</sub>O a 25 °C<sup>(19)</sup>

#### 2.4.1.2. Fuentes de contaminación

El Arsénico es un elemento presente en la atmósfera, suelo y rocas, agua natural y organismos. La mayor parte de los problemas ambientales son resultado de la movilización bajo condiciones naturales, pero el hombre ha tenido un impacto importante a través de la actividad minera, la quema de combustible fósil, el uso de arsénico en pesticidas, herbicidas y el uso de arsénico como aditivo de alimento de ganado, particularmente para aves de corral<sup>(21)</sup>. La solubilidad del arsénico en agua es tan baja que su presencia suele ser un indicador de que hay operaciones en minas o de tipo metalúrgico en el lecho de los ríos, o bien que hay áreas agrícolas en donde están utilizando materiales con arsénico<sup>(22)</sup>. Los niveles promedio de arsénico en agua subterránea son alrededor de 1 a 2  $\mu g/L$ , sin embargo, en áreas con rocas volcánicas y depósitos de sulfuro mineral, los niveles de arsénico son mayores a

3000 µg/L en el agua y si se desea aprovecharla es necesario efectuar algún tratamiento para disminuir la concentración de arsénico.

#### **2.4.1.3. Efectos en la salud**

La toxicidad del arsénico es compleja, depende de la vía de exposición, de la forma química, del estado de valencia y de la concentración a la que se tiene la exposición. Las sales inorgánicas trivalentes son más tóxicas que las pentavalentes. La exposición continua a través del agua para consumo humano ocasiona lesiones características, tales como pigmentación, hiperqueratosis plantar y papilar (engrosamiento anómalo de la piel), así como la presencia de carcinoma humano.<sup>(23)</sup>

#### **2.4.1.4. Normas reguladoras**

Existen diversos organismos tanto nacionales como internacionales que se encuentran encargados de establecer normas donde se indican los límites permisibles de agentes en el agua para consumo humano. Para el caso del arsénico se estableció de acuerdo a la modificación realizada en el año 2000 para la Norma Oficial Mexicana NOM-127SSA-1-1994 un máximo permisible de 0.05 mg/L, como nota adicional se especificó el ajuste anual del límite permisible, a partir del 2005 el valor máximo de arsénico permitido es de 0.025 mg/L.<sup>(24)</sup>

La Organización Mundial de la Salud (WHO) ha establecido mediante el documento “Guía para la Calidad del Agua Potable” publicado en el 2005, que el arsénico presente en agua para consumo humano no debe de exceder 0.01mg/L como valor provisional en vista de la poca certeza de los riesgos que puede causar a bajas concentraciones, se tiene como antecedente el valor límite de 0.05mg/L el cual fue publicado en la primera edición de esta guía en 1984. La Agencia Protectora para el Ambiente de Estados Unidos de Norteamérica (US-EPA) señala que el agua potable debe tener un máximo de 0.01 mg/L.<sup>(25, 26)</sup>

## 2.4.2. Plomo

### 2.4.2.1. Características generales

El plomo es miembro del grupo IV A de la tabla periódica. Tiene dos estados de valencia, +2 y +4, es más común con la valencia +2. Los componentes de  $Pb^{+4}$  son considerados como covalentes, mientras que los de  $Pb^{+2}$  son compuestos principalmente iónicos. El plomo es anfótero y forma plumbitos aniónicos y plumbatos como cationes. Se encuentra en minerales como la galena (sulfuro de plomo,  $PbS$ ) que se utiliza como fuente de obtención del plomo, la anglosita (sulfato de plomo II,  $PbSO_4$ ) y la cerusita (carbonato de plomo,  $PbCO_3$ ).<sup>(27)</sup>

### 2.4.2.2. Fuentes de contaminación

El plomo se encuentra en una gran variedad de lugares en el medio ambiente, incluyendo aire, polvo, suelo y agua. Los usos principales del plomo y de compuestos de plomo, en orden de importancia son baterías, manufactura de tetraetilo de plomo, pigmentos, municiones, soldaduras, tuberías, recubiertas de cable, cojinetes. Otras fuentes de contaminación son la minería y fundición de residuos, gasolina y pintura<sup>(20)</sup>.

### 2.4.2.3. Efectos en la salud

La exposición al plomo ocurre principalmente por inhalación del aire e ingestión de plomo en comida, agua, tierra o polvo. El plomo se acumula en el cuerpo, en la sangre y huesos. También puede afectar los riñones, hígado, sistema nervioso y otros órganos. La exposición excesiva al plomo puede causar anemia, enfermedades de riñón, desordenes reproductivos y deterioros neurológicos, así como ataques epilépticos, retraso mental, y/o desordenes de conducta. Inclusive a bajas dosis, la exposición al plomo es asociada con cambios enzimáticos fundamentales, transferencia de energía, y otros procesos en el cuerpo. Los fetos y niños son especialmente susceptibles a bajas dosis de plomo, a menudo sufriendo daños en el sistema nervioso central y lento crecimiento. El plomo también contribuye a la osteoporosis en mujeres en la post-menopausia<sup>(28)</sup>. La Organización Mundial de la Salud (WHO) recomienda que para los niños el nivel de plomo en sangre no debe rebasar los 30 mg/100 mL de sangre y tomar medidas drásticas cuando el nivel de plomo en la sangre de los adultos alcanza los 40 mg/100 mL de sangre<sup>(27)</sup>.

#### 2.4.2.4. Normas reguladoras

Al igual que el arsénico el límite permisible para plomo determinado por la WHO para agua para consumo humano es de 0.01 mg/L. La US-EPA determinó como el máximo nivel permitido de plomo en agua potable 0.015 mg/L. De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 se fijó como límite permisible un valor de 0.01 mg/L de plomo en agua potable.<sup>(24, 25, 26)</sup>

#### 2.4.3. Técnicas de tratamiento de aguas con arsénico y plomo

Existen tecnologías convencionales empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas tanto con iones de arsénico como de plomo, entre las más conocidas se encuentran la coagulación-filtración, la precipitación química, el intercambio iónico, el ablandamiento con cal, entre otras. En la Tabla II.1 se muestra un resumen de algunas técnicas aplicadas a la remoción de arsénico y plomo y las características principales que se requieren en su aplicación<sup>(20, 29, 30, 31, 32, 33, 34)</sup>.

En años recientes se han realizado investigaciones sobre materiales para la adsorción de metales pesados de bajo costo y fáciles de obtener. Algunos materiales naturales como carbón activado, zeolitas, quitosano, arcillas y arena, entre otros, pueden servir como adsorbentes efectivos en la remoción de metales pesados. Para aumentar la capacidad de adsorción de estos adsorbentes naturales, muchas investigaciones se han encaminado hacia modificaciones químicas a la superficie de estos materiales. Específicamente para la remoción de plomo algunos investigadores han probado dióxido de manganeso soportado sobre zeolitas, arena y nanotubos de carbono, así como clinoptilolita pretratada, entre otros. Por otro lado, se han hecho investigaciones para la remoción de arsénico usando  $MnO_2$  – resinas de poliestireno, zeolitas recubiertas de óxidos de hierro y manganeso y cobre.<sup>(30, 31, 32, 35, 36, 37, 38, 39)</sup>

**Tabla II.1. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua contaminada con iones de arsénico y plomo.** (7, 11, 12, 13, 17, 24, 28, 37)

| Método de tratamiento          | Descripción del proceso   | Arsénico   | Plomo   |
|--------------------------------|---|--|---|
| <b>Coagulación-Filtración</b>  | La Coagulación-Filtración es un proceso de tratamiento por el cual las propiedades físicas o químicas de la materia coloidal o suspendida son alteradas para que la aglomeración haga más fácil que las partículas resultantes se separen por gravedad o sean removidas por filtración. | Para $As^{+3}$ debe haber una preoxidación a $As^{+5}$ . A $pH \leq 7.6$ los coagulantes de hierro y aluminio tienen la misma eficiencia. A $pH > 7.6$ los coagulantes de hierro son ventajosos.   | Se puede emplear aluminio o sulfato férrico, los dos con eficiencias altas. El proceso se puede efectuar en un intervalo de pH de 6 a 10.   |
| <b>Ablandamiento con cal</b>   | El ablandamiento con cal es un método que consiste en adicionar cal ( $Ca(OH)_2$ ) para remover la dureza del agua.   | Método efectivo para remover $As^{+3}$ y $As^{+5}$ . El pH óptimo para remover $As^{+5}$ es 10.5 y para $As^{+3}$ pH 11. Por debajo de estos valores de pH la capacidad de remoción decrece al menos 20%   | El plomo inorgánico precipita a pH de 8 a 9.5 en presencia de carbonatos. Ofrece ventajas de remoción sobre la coagulación en el intervalo de pH de 6 a 10, por encima de este intervalo la capacidad disminuye.  |
| <b>Intercambio iónico (IE)</b> | El intercambio iónico es un proceso físico-químico por el cual un ion en la fase sólida es intercambiado por un ion en el flujo de agua. Este sólido es típicamente una resina sintética que se escoge para adsorber preferentemente un contaminante en particular.                     | Las resinas aniónicas de bases fuertes tienen sitios reactivos pertenecientes al grupo de amonios cuaternarios, los cuales fácilmente remueven todos los aniones. Solo es aplicable para agua con bajos sólidos disueltos totales (TDS) y pocos sulfatos. La presencia de $Fe^{+3}$ afecta la remoción ya que puede formar complejos con $As^{+5}$ que no pueden ser removidos por IE. | Las resinas catiónicas de ácidos fuertes tienen sitios reactivos poderosos como, por ejemplo, el grupo sulfónico ( $-SO_3H$ ) que fácilmente remueve todos los cationes. Se removerán en orden de prioridad: 1- metales pesados: plomo, cadmio, mercurio, etc. 2- sales de calcio y magnesio, responsables de la dureza del agua. |

**Tabla II.1. (Continuación) Tecnologías convencionales de tratamiento de agua contaminada con iones de arsénico y plomo.**

| Método de tratamiento        | Descripción del proceso  | Arsénico   | Plomo   |
|------------------------------|--|--|---|
| <b>Precipitación química</b> | Mediante la adición de reactivos los contaminantes solubles se transforman en formas insolubles o de una menor solubilidad.  | Se puede llevar a cabo una coprecipitación con manganeso o hierro  | El plomo precipita con hidróxidos a partir de pH 4 a 6.5, dependiendo de la concentración en que se encuentra en la solución. |
| <b>Procesos de membrana</b>  | Las membranas son una barrera selectiva, que permite que algunos constituyentes pasen mientras bloquea el paso de otros. El movimiento de componentes a través de la membrana requiere un paso forzado. La nanofiltración y la osmosis inversa remueven componentes a través de difusión química. Los rangos de presión para la nanofiltración son 50-150 psi, para la osmosis inversa de 100-150 psi. | Pueden remover arsénico a través de filtración, repulsión eléctrica y adsorción. La nanofiltración puede remover $As^{+3}$ y $As^{+5}$ a través de la exclusión de tamaños. La remoción por osmosis inversa se puede ver afectada por la presencia de turbiedad, manganeso, hierro, sílice, etc. | La nanofiltración remueve iones divalentes de manera muy efectiva, pero no sales monovalentes.                                |

---

## **III.MATERIALES Y MÉTODOS**

---

En esta sección se describen los materiales y equipos usados, así como los métodos seguidos durante el trabajo experimental. En la primera parte se describe la síntesis del material formado por la precipitación de dióxido de manganeso por oxidación de soluciones de sulfato de manganeso con ozono sobre la superficie del carbón activado, y en una segunda etapa las pruebas de adsorción de iones de plomo y arsénico por el material sintetizado.

### **3.1. Síntesis del material formado por dióxido de manganeso sobre carbón activado.**

#### **3.1.1. Materiales y equipo.**

Se prepararon dos soluciones madre, una de sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4$ ) y otra de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La solución de  $\text{MnSO}_4$  10 g/L fue preparada disolviendo 31.38 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Karal S.A de C.V., grado reactivo) en agua desionizada en un matraz volumétrico de 1 L. La solución madre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 M fue preparada colocando 533.3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (Baker, grado reactivo) en un matraz volumétrico y aforando a 1 L con agua desionizada. Las soluciones fueron colocadas en envases de polietileno para su posterior uso. Las soluciones fueron analizadas por espectrofotometría de radiación ultravioleta (HACH, DR-400U) con el fin de verificar la concentración real de las soluciones. El carbón utilizado para las pruebas fue granular y de origen lignítico (En el Anexo VIII.1, se muestran las características químicas y morfológicas del carbón empleado).

El equipo donde se llevó a cabo la precipitación del  $\text{MnO}_2$  sobre el carbón activado se muestra en la Figura III.1. El equipo constó de un tanque de oxígeno (A) conectado a una cama de gel de sílice (B) para deshumidificar el gas, ésta última se conectó al generador de ozono (PCI Ozone & Control Systems, Mod. GL-1) del cual salió una mezcla gaseosa de concentración conocida de  $\text{O}_3$ . El generador de  $\text{O}_3$  (C) a su vez se conectó a un reactor cilíndrico de vidrio (D) donde ocurrió la ozonización. El reactor (Figura III.2) contaba con una entrada (D-1) y salida del gas (D-2), un termómetro (D-3) y un agitador (D-4), además de una salida para la toma de muestras (D-5). La salida de gas se comunicó con un matraz balón (D-6) que contenía una solución de sulfato ferroso para la descomposición del  $\text{O}_3$  que no reaccionó en el reactor de ozonización.





Figura III.1. Equipo para la síntesis de un material formado por OMD en AC.

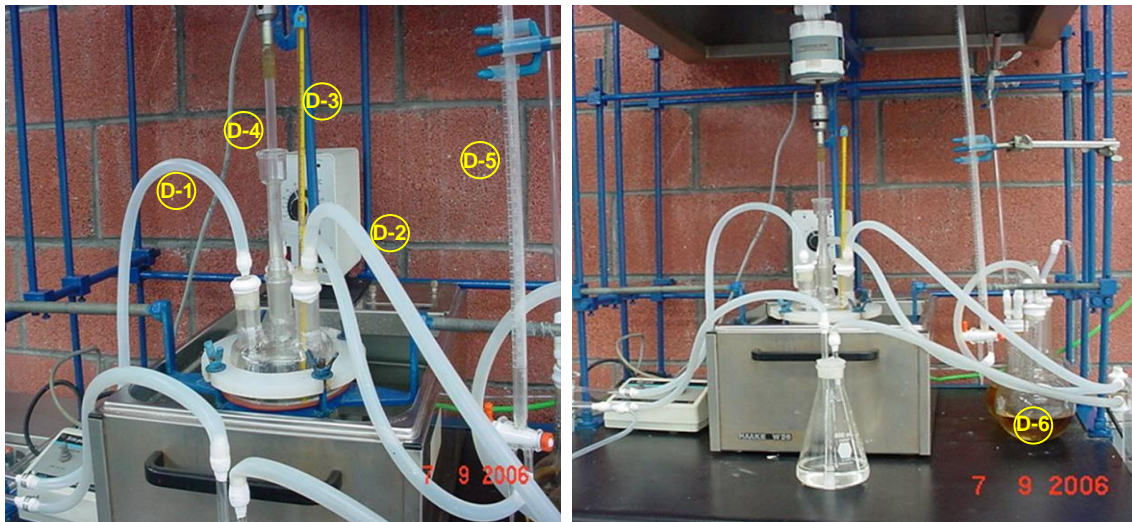


Figura III.2. Reactor de ozonización para la precipitación del OMD en AC

### 3.1.2. Procedimiento experimental

Se preparó una solución ácida de 1 g/L de sulfato de manganeso, tomando una alícuota de 100 mL de la solución madre de manganeso, 100 mL de solución madre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y aforando a 1 L con agua desionizada en un matraz volumétrico. Por otro lado se pesaron 2 g de carbón activado con un tamaño de partícula  $+0.59$  mm. El AC se puso en contacto con la solución de  $\text{MnSO}_4$  en el reactor de ozonización, el cual se colocó en el baño isotérmico previamente

ajustado a una temperatura de 25°C. Finalmente, al reactor se suministró una mezcla gaseosa de O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> con una concentración de 5% de O<sub>3</sub> y un flujo de 1950 g/L·min. La solución se agitó a 600 rpm y el tiempo de reacción fue de 2 h. Las muestras fueron tomadas a 0, 30, 60, 90 y 120 min de reacción. Estas se filtraron en condiciones de vacío empleando un equipo constituido por un matraz Kitazato, embudo de vidrio y una bomba de vacío (Cole-Parmer, mod. UN035 TTP), el filtro fue de fibra de vidrio (Whatman, GF/C 55mm Ø). Se hizo una digestión de cada muestra filtrada con HNO<sub>3</sub> (Baker, grado reactivo) y fueron llevadas a análisis por ICP (PerkinElmer, Mod. 330) para conocer la concentración final de Mn<sup>+2</sup> en solución en cada muestra y analizar los resultados de la velocidad de reacción de acuerdo a las diferentes condiciones de experimentación mencionadas. Los sólidos se lavaron con 100 mL de agua desionizada y se secaron a 60°C por 24 h, y finalmente las muestras se colocaron en un desecador para evitar que reabsorbieran humedad. El material sólido resultante fue caracterizado por SEM (Jeol, Mod. JSM35CFLV) con el fin de corroborar la presencia de depósitos de manganeso sobre la superficie del AC, además se realizaron microanálisis por dispersión de Rayos X (EDS) para caracterizar cualitativamente los elementos presentes en la muestra.

Las condiciones de experimentación se variaron una a una, manteniendo las demás variables constantes en su valor base (temperatura: 25°C, agitación: 600 rpm, concentración de AC: 2 g, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1 M, [O<sub>3</sub>] en solución: 1.32 mol/L y tamaño de partícula de AC: +0.59 mm). La temperatura se varió de 25 a 70°C, la concentración de AC de 0.5 a 5 g/L, la concentración de ozono que se descompuso en solución de 0.35 a 1.65 mol/L, concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 a 3 M, la agitación fue de 200 a 800 rpm y por último el tamaño de partícula de AC de +0.59 a +1.6 mm. Las condiciones base se variaron para determinar las mejores condiciones de ozonización para que el material tuviera la mayor cantidad posible de depósitos de manganeso, además que se obtuviera un material con las mejores características adsorbentes de iones de Pb<sup>+2</sup> y As<sup>+5</sup>.

### **3.2. Adsorción de iones**

Las pruebas de adsorción de iones de plomo y arsénico utilizando material formado bajo las mismas condiciones de ozonización se llevaron a cabo siguiendo la misma metodología de experimentación, las pruebas de adsorción de los iones se realizaron en forma individual.

#### **3.2.1. Materiales y equipo.**

Para la experimentación se utilizaron dos soluciones madre: una de plomo y otra de arsénico, ambas con concentración de 1 g/L, las soluciones se prepararon al poner en matraces volumétricos 1.601 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Baker, grado reactivo) y 4.163 g de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt Chemical Works, grado reactivo) y aforando a 1 L con agua desionizada. Las soluciones se colocaron en envases de polietileno. El material adsorbente utilizado para las pruebas se obtuvo de la etapa anterior de experimentación, utilizando las muestras preparadas a las diferentes condiciones de ozonización.

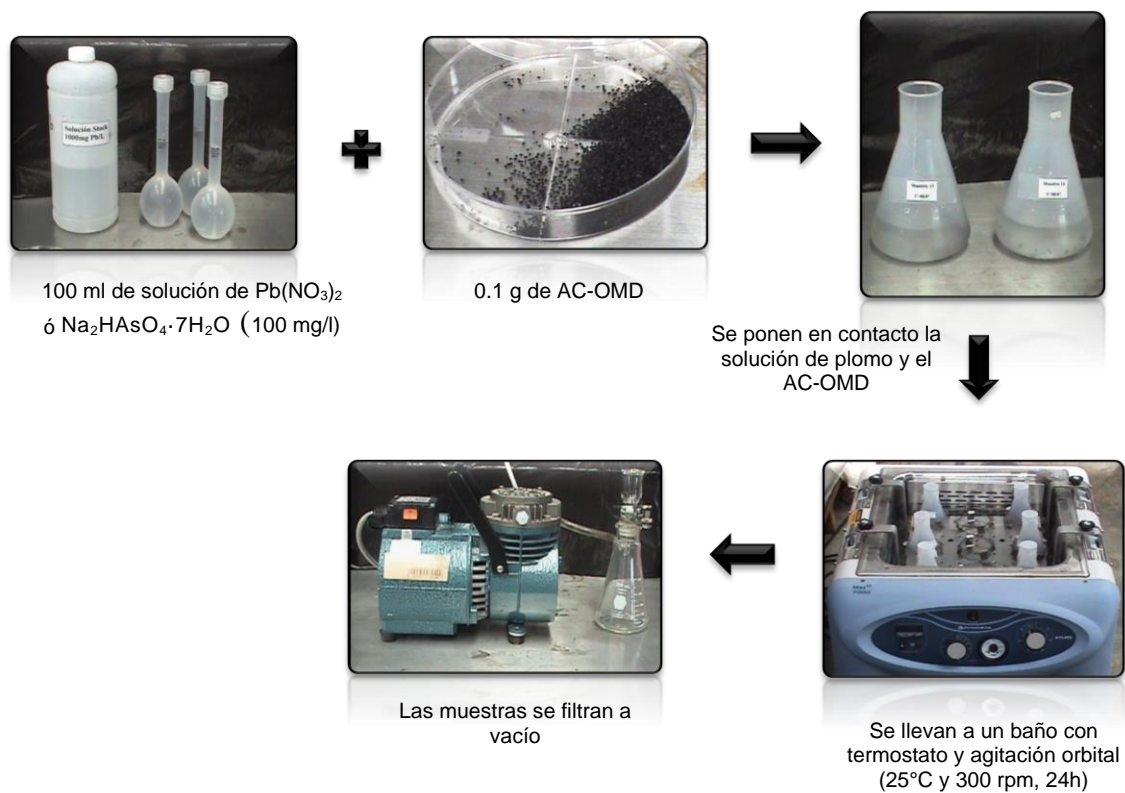
La reacción de adsorción se llevó a cabo en matraces Erlenmeyer que se colocaron en un baño con termostato y agitación orbital (Banstead Lab-Unc, Mod. Max Q 7000). El material empleado para las pruebas de adsorción de plomo fue en su mayoría de polietileno para evitar que se adsorbiera parte del plomo en el equipo, exceptuando al material de filtración que fue el mismo sistema empleado en la precipitación del  $\text{MnO}_2$  en el AC. Para las pruebas de adsorción de arsénico se utilizó en su totalidad material de vidrio.

#### **3.2.2. Procedimiento experimental.**

Se prepararon soluciones de plomo con una concentración de 100 mg/L tomando una alícuota de 10 mL de la solución madre anteriormente preparada y aforando a 100 mL con agua desionizada en matraces aforados. Adicionalmente, se pesó 0.1 g del AC-OMD preparado a diferentes condiciones, cada muestra pesada se puso en contacto con las soluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en matraces Erlenmeyer, se llevaron las soluciones contenidas en los matraces a un baño isotérmico con agitación orbital y se establecieron como condiciones del proceso de adsorción 300 rpm y 25°C durante 24 h, tiempo suficiente para que las soluciones alcanzaran el equilibrio, posteriormente se filtró cada solución al vacío (Figura III.3). Las muestras se

almacenaron en botellas de polietileno y se preservaron con 2 mL de  $\text{HNO}_3$  para mantener el  $\text{pH} < 2$ . Las muestras se mandaron analizar para  $\text{Pb}^{+2}$  por ICP para calcular la cantidad adsorbida por diferencia de concentraciones de iones en solución, la ecuación empleada para este cálculo se muestra en la Sección IV-3 de resultados experimentales. El AC-OMD filtrado se lavó con 100 mL de agua desionizada y secó a  $35^\circ\text{C}$  por 12 h, posteriormente las muestras se guardaron en un desecador con gel de sílice.

Para las pruebas de adsorción de arsénico se realizó el mismo procedimiento que para las pruebas de plomo. Las muestras fueron analizadas para  $\text{As}^{+5}$  por ICP.



**Figura III.3. Esquema del proceso de adsorción de iones  $\text{As}^{+5}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ .**

---

## **IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

---

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

---

## **V. CONCLUSIONES**

---

Se obtuvo un material a base de  $\text{MnO}_2$  y AC por la oxidación de  $\text{Mn}^{+2}$  con ozono. Este método permitió oxidar el  $\text{Mn}^{+2}$  para obtener un  $\text{MnO}_2$  con buenas características de intercambio iónico, y la presencia de AC permitió tener un soporte que le diera al OMD un tamaño adecuado para su uso como material de empaque. El estudio de las condiciones empleadas para la formación del AC-OMD fue de gran relevancia debido a que en este proyecto se logró observar los efectos de emplear diferentes condiciones de ozonización en la cantidad de OMD depositado sobre el AC y en la capacidad de retención de iones de  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{As}^{+5}$  en el AC-OMD.

Las condiciones de ozonización que más influencia tienen en la precipitación del OMD sobre el AC son la concentración de ozono y la concentración de ácido sulfúrico. A bajas concentraciones de  $\text{O}_3$  la oxidación del OMD está controlada por el transporte de masa pero conforme se incrementa la concentración de  $\text{O}_3$  está controlada por la reacción química. Conforme se aumenta concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la precipitación es más lenta y los tiempos de inducción son más largos.

Por su parte la concentración de AC no tiene influencia sobre la precipitación, además el tamaño de malla del AC no tiene una relación proporcional con la precipitación del OMD. Por otro lado, la agitación en un intervalo de 400 a 600 rpm evita la influencia por transporte de masa. Al aumentar la temperatura la velocidad de precipitación también aumenta. Adicionalmente, la temperatura ayudó a calcular la energía de activación, la cual tiene un valor de 6.779 Kcal/mol, indicando que la precipitación está controlada por la reacción química.

La caracterización por SEM y EDS mostró la presencia y distribución de los depósitos de Mn en el AC, en donde el depósito solo se llevó a cabo en la superficie externa del AC, debido a que los poros del AC son más pequeños que las partículas de OMD. Es probable que el mecanismo por el cual se forma el AC-OMD sea la difusión de Mn en el AC como especie iónica  $\text{Mn}^{+2}$  a través de la atracción electrostática entre sitios activos de la superficie y los iones de Mn en solución, seguido por la oxidación de los iones a  $\text{MnO}_2$  formando núcleos donde se da la aglomeración de  $\text{MnO}_2$ .

Se observó que la cantidad y las características de intercambio iónico del OMD presente en el material están estrechamente relacionadas con la capacidad de adsorción del AC-OMD, ya que a pesar de que muestras de AC-OMD preparadas a diferentes condiciones mostraron evidencia de gran cantidad de depósitos de Mn en el AC, las eficiencias de remoción fueron bajas respecto a materiales con menos depósitos.

Se observó un doble mecanismo tanto en la remoción de  $Pb^{+2}$  como de  $As^{+5}$ , los cuales son el intercambio iónico dado por la presencia de OMD y la adsorción característica del AC. En ambos casos se observó que el mecanismo de mayor influencia fue el intercambio iónico, esta conclusión se obtuvo debido a que pequeñas cantidades de OMD presente en el AC-OMD promovían en gran medida la remoción de los iones estudiados. Por lo menos 5 veces más para  $Pb^{+2}$  y alrededor de 2 veces más para  $As^{+5}$  comparada con la remoción de los iones con AC sin tratamiento. La máxima remoción de  $Pb^{+2}$  observada fue 90.54 mg  $Pb^{+2}$ /g AC-OMD, mientras que para  $As^{+5}$  fue 25.4 mg  $As^{+5}$ /g AC-OMD.

Los sitios activos por los cuales los iones de  $Pb^{+2}$  y  $As^{+5}$  son adsorbidos en la matriz no fueron estudiados, sin embargo, al permanecer el  $Pb^{+2}$  como catión mientras que el  $As^{+5}$  prevalece como especie aniónica, es de esperarse que los grupos funcionales que interactúan con los iones sean diferentes para cada caso. En el caso del intercambio iónico también tiene un mecanismo distinto para atrapar los iones, ya que se espera que el  $As^{+5}$  sea intercambiado principalmente por el grupo sulfato, mientras que el  $Pb^{+2}$  se ve intercambiado por  $H^{+}$ .

Con base a lo anterior, se considera que los mecanismos de adsorción, tanto en la formación del AC-OMD como en la remoción de los iones son una teoría donde se deja la posibilidad abierta para futuros trabajos dedicados al estudio de los mecanismos de formación del material y de la remoción de iones por medio del AC-OMD.

---

## **VI. APORTACIONES DEL PROYECTO**

---

Se generó una innovación tecnológica en la formación de un nuevo material combinado constituido por  $\text{MnO}_2$  y carbón activado, que permite ser base para nuevas investigaciones en el desarrollo de otros materiales de matrices similares.

Se propuso una técnica de producción del AC-OMD que no genera subproductos indeseados y que permite la reproducibilidad de las características físicas y químicas del OMD.

Se probó que el material adsorbente sintetizado es capaz de remover iones de  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{As}^{+5}$ , por lo que una potencial aplicación puede ser en columnas empacadas para la remoción de estos iones de aguas de pozo potencialmente potables.

Se encontraron las condiciones de preparación del AC-OMD más favorables para su uso en la remoción de  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{As}^{+5}$  de soluciones acuosas.

Se generaron cimientos teóricos para nuevos estudios derivados de este proyecto, dentro de los cuales se encuentran:

- Diseño experimental para la optimización de las condiciones de preparación para obtener el mejor rendimiento de remoción de iones de  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{As}^{+5}$  por medio de la utilización de AC-OMD.
- Estudio del mecanismo por el cual se adsorbe el dióxido de manganeso en el carbón activado, lo cual generaría nuevo conocimiento científico.
- Estudio de los mecanismos de remoción de iones de plomo y arsénico, considerando tanto la adsorción en el AC como el intercambio iónico del OMD.
- Pruebas con muestras reales para estudiar la competencia entre iones, pruebas de desorción de los iones de plomo y arsénico y el estudio de factibilidad económica de producción del material, que de tener resultados positivos permitiría el escalamiento para una aplicación a nivel industrial.

---

## **VII. BIBLIOGRAFÍA**

---

1. Contreras, R. and Lapidus, G., (1999), Combined Water and the Ion Exchange Characteristics of Manganese Dioxide Produce by Ozonation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 213, pp. 251-257.
2. Horváth, M., Bilitzky, L. and Hüntner, J., (1985), Ozone, Oxigen and Dissousgas Company, Budapest, Hungary, pp. 44 – 47.
3. WQA, (1999), Ozone for Point of Use Point Of Entry and Small Water System Water Treatment Applications, Water Quality Association, pp. 1-6, 44, 45, 51.
4. Rodríguez-Santillán, J. L., Poznyak, T. y Mayorga, J. L., (2006), Efecto del pH y Carbón Activado Sobre la Descomposición de Ozono en Solución Acuosa, XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, pp. AMB179- AMB188
5. Contreras, R., (1999), Producción de dióxido de Manganeso por Ozonización y estudio de sus propiedades de intercambio iónico, Tesis doctoral, UAMI, pp. 3, 8, 60.
6. Bolton, G. L., Weir, D. R. y Veltman, H., (1982), The application of zinc presure leaching to Gamsberg zinc concentrate, CMI 12<sup>th</sup> Congress
7. Nishimura, T. y Umetsu, Y., (1992), Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation, *Hidrometallurgy*, 30, pp. 489 – 497.
8. Nishimura, T. y Umetsu, Y., (1991), Oxidation of Manganese Ion by Ozone in Sulfate Solutions, *The Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 107 (8), pp 556 -561.
9. Nishimura, T. y Tozawa, K., (1988), Kinetic of Oxidation of Arsenic(III) by Aqueous Ozone, *The Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 104 (1206), pp 549-553.
10. Gottschalk, C., Libra, J. A. and Saupe, A., (2000), Ozonation of Water and Waste Water, WILEY-VCH, Germany, pp.109-120.
11. Leyva, R., Velázquez, L. G., Mendoza, J. y Guerrero, R. M., (2002), Adsorción de silicato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado, *Revista de la Sociedad Química de México*, 46 (2), pp. 159 – 166.
12. Rubin, A. and Mercer, D., (1981), Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces, Ann Arbor Science, pp. 296-300.
13. Schaeffer, K., (2003), Carbón Activado- Magia Negra para Tratamiento de Agua, *Agua latinoamericana*, Septiembre/Octubre, pp. 1-5.



14. Maskew, G., Geyer, J. and Okun, D., (2002), Purificación de aguas y Tratamiento de Remoción de Aguas Residuales Vol. 2., Limusa S.A. de C.V., pp. 211, 212.
15. Ramírez, T., Arango, N., Contreras, R., Pérez, J., Rosas, R. y Ruiz, A., (2005), Extracción de Iones de Plomo de Soluciones de Nitrato Empleando Varios Adsorbentes, Memorias III Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales.
16. Ramírez, T., (2006), Eliminación de Plomo y Manganeso en Disolución Acuosa con Carbón Activado Modificado Termoquímicamente, Memorias de Residencia Profesional, Instituto Tecnológico de Oaxaca
17. Bigliocca, C., Girardi, F., Pauly, J. and Sabbioni, E. (1967), Radiochemical Separation by Adsorption on MnO<sub>2</sub>, Analytical Chemistry, 39(13), pp. 1634-1639.
18. Glover, D., Schumm B. and Kozawa, A., (1989), Handbook of Manganese Dioxides Battery Grade, the Int'l Battery Material Ass'n (IBA Inc.), USA, pp. 1-15.
19. Quezada, M. E., (2007), Eliminación de Arsénico de Aguas de Pozo por Medio de un Sistema Combinado de Ozonización y Disolución Electrolítica de Hierro, Tesis de Maestría, CIDETEQ.
20. Conner, J. R., (1990), Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, USA, pp 130-140.
21. WHO, (2001), Air Quality Guidelines. World Human Health. [http://www.euro.who.int/document/aqi/6\\_7lead.pdf](http://www.euro.who.int/document/aqi/6_7lead.pdf).
22. Kemmer, F. N. and McCallion, J., (1997), Manual del Agua, Su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones Tomo 1 y 2, Mc Graw-Hill, pp. 2-10,2-11, 8-13 – 8-16, 8-1- 8-4, 10-3, 15-1 - 15-3, 15-6 - 15-8.
23. Fuentes, M. D., (2005), Arsénico en las Incrustaciones en las Redes de Distribución de Agua Potable en el Norte de México y su Desprendimiento. *Agua Latinoamérica*, Marzo/abril 2005, pp. 15-17.
24. Secretaria de Salud, (2000), Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización
25. US-EPA, (2003), National Primary Drinking Water Regulations EPA 816-F-03-016 U. S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#primary>

26. WHO, (2006), Guidelines for Drinking-water Quality [electronic resource] incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations., World Human Health, 3er ed., ISBN 92 4 154696 4, NML clasificación: WA 675.  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq0506.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf)
27. CEIVA, (2005), Contaminación del Agua por metales., Centro Virtual de Información del Agua.
28. US-EPA, (2006), Health Effects of Pollution. U. S. Environmental Protection Agency  
<http://www.epa.gov/region7/programs/artd/air/quality/health.htm>
29. Hayes, P., (1985), Process Selection in Extractive Metallurgy, Hayes Publishing CO., pp. 203, 204, 210-212
30. Lenoble, V., Leclautre, C., Serpaud, B., Deluchat, V., and Bollinger, JC., (2004), As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO<sub>2</sub>-loaded polystyrene resin, *Science of the Total Environment*, 326, pp.197-207.
31. Petkova, V., Rivera, M de L., Piña, M., Avilés, M. y Pérez, S., (1997), Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano, XI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
32. Rivera, M de L. y Piña, M., (2002), Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada, XIII Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y ambiental.
33. US-EPA, (2000), Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, U. S. Environmental Protection Agency. [www.epa.gov/safewater](http://www.epa.gov/safewater)
34. US-EPA, (2002), Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-542-R-02-004, [www.epa.gov/tioclu-in.org/arsenic](http://www.epa.gov/tioclu-in.org/arsenic)
35. Dong, D., Liu, L., Hua, X. y Lu, Y., (2007), Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings, *Microchemical Journal*, 85, pp. 270-275.
36. Günay, A., Arslankaya, E. and Tosun, İ., (2007), Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated cloptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146, pp. 362-371.

37. Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., y Yang, J., (2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solutions by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 384-395.
38. Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y. y Shi, J., (2006). Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solutions in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 934-942.
39. Wang, S., Gong, W., Liu, X., Yao, Y., Gao, B. y Yue, Q., (2007). Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, 58, pp. 17-23
40. Peters, E. and Bolton, G., (1999), Hydrometallurgy: Theory and Practice, Center for Metallurgical and Process Engineering Department y Metallurgical Engineering, Chapter I, UBC. Vancouver, B. C. pp. IV – 9 , IV – 10.
41. Pérez, H.,(2006), Modificación termoquímica y caracterización de un carbón activado lignítico, Tesis licenciatura, Universidad Veracruzana
42. Al-Anber, M. y Al-Anber, Z. (2008), Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron, *Desalination*, 228, pp. 70-81.
43. Nishimura, T. y Umetsu, Y., (1992), Characterization of Manganese Dioxide Produced by Ozone Oxidation in Acidified Sulfate Solutions, Based on X-ray Diffraction, *Hidrometallurgy*, 108, pp 35-39.
44. Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A. y Musmarra, D., (2008), Experimental and modelling analysis of As(V) ions on granular activated carbon, *Water Research*, 42, pp. 2007-2012.
45. Nishimura, T., Kamaya, T. y Umetsu, Y., (1992), Characterization of Manganese Dioxide Produced by Ozone Oxidation in Acidified Sulfate Solutions, Based on X-ray Diffraction, *Hidrometallurgy*, 108, pp 37-42.

---

## **VIII. ANEXOS**

---

### 8.1. Características del carbón activado empleado en la preparación del AC-OMD.

La caracterización del carbón empleado durante la preparación del material adsorbente se realizó en un trabajo previo <sup>(41)</sup>. En este apartado se muestran algunos datos relevantes

Origen: Lignito

Marca: Clarimex, Tipo CAGR 8 x 30 certificado por la NSF

Tipo de activación: vapor

Diámetro promedio de poro: 35 Å - 3.5 nm

Área superficial: 664 m<sup>2</sup>/gr

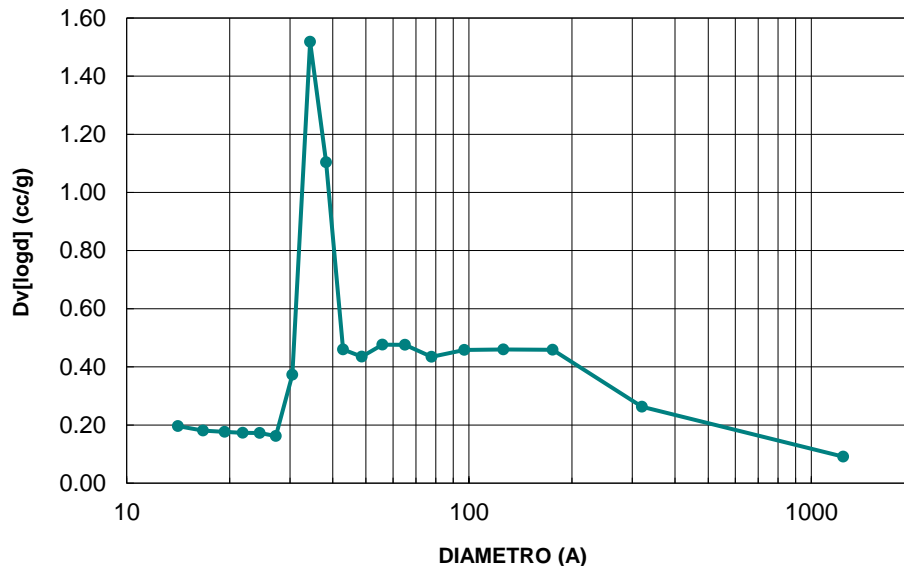


Figura VIII-I. Grafica de determinación de poro por fisisorción de hidrogeno.

Tabla VIII-1. Resultados de los análisis químicos de carbón activado leídos por ICP.

| MUESTRAS        | CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS mg/Kg |        |         |        |        |     |       |
|-----------------|--------------------------------------|--------|---------|--------|--------|-----|-------|
|                 | Al                                   | Si     | Na      | K      | Ca     | Sr  | V     |
| CARBON ACTIVADO | 256.16                               | 142.83 | 1084.58 | 229.99 | 871.76 | 756 | 13.53 |

## 8.2. Tablas de precipitación de dióxido de manganeso en carbón activado por ozonización.

Tabla VIII-2. Variación de la concentración de manganeso en solución con respecto al tiempo (a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico)

| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M) | 1                               | 2      | 3      |
|---------------------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| <b>T(min)</b>                         | <b>[Mn<sup>+2</sup>] (mg/L)</b> |        |        |
| 0                                     | 1000                            | 1000   | 1000   |
| 30                                    | 834.1                           | 958.9  | 992.4  |
| 60                                    | 711.3                           | 851.95 | 925.25 |
| 90                                    | 507.95                          | 653.7  | 847.5  |
| 120                                   | 376.7                           | 452.3  | 804.9  |

Tabla VIII-3. Variación de la concentración de manganeso en solución con respecto al tiempo (a diferentes tamaños de carbón activado)

| Tamaño de malla (mm) | 0.59                            | 1.19   | 1.6    |
|----------------------|---------------------------------|--------|--------|
| <b>T(min)</b>        | <b>[Mn<sup>+2</sup>] (mg/L)</b> |        |        |
| 0                    | 1000                            | 1000   | 1000   |
| 30                   | 834.1                           | 751.2  | 793.1  |
| 60                   | 711.3                           | 589.2  | 617.7  |
| 90                   | 507.95                          | 403.9  | 412.25 |
| 120                  | 376.7                           | 242.25 | 251.2  |

Tabla VIII-4. Variación de la concentración de manganeso en solución con respecto al tiempo (a diferente cantidad de carbón activado)

| [AC] (g)      | 0                               | 0.5    | 1      | 2      | 3      | 5      |
|---------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>T(min)</b> | <b>[Mn<sup>+2</sup>] (mg/L)</b> |        |        |        |        |        |
| 0             | 1000                            | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   |
| 30            | 742.5                           | 722.9  | 760.85 | 834.1  | 786.7  | 741.65 |
| 60            | 592                             | 548.55 | 628.95 | 711.3  | 650.65 | 657.35 |
| 90            | 438.8                           | 350.8  | 391.8  | 507.95 | 488.65 | 448.15 |
| 120           | 255.3                           | 143.2  | 269.2  | 376.7  | 245.55 | 276.25 |

**Tabla VIII-5. Variación de la concentración de manganeso en solución con respecto al tiempo (a diferentes temperaturas)**

| Temperatura (°C) | 25                         | 40     | 60     | 70     |
|------------------|----------------------------|--------|--------|--------|
| T(min)           | [Mn <sup>+2</sup> ] (mg/L) |        |        |        |
| 0                | 1000                       | 1000   | 1000   | 1000   |
| 30               | 834.1                      | 840.05 | 876.45 | 876.35 |
| 60               | 711.3                      | 666.2  | 643.05 | 647.4  |
| 90               | 507.95                     | 468.55 | 419.25 | 417.35 |
| 120              | 376.7                      | 251.15 | 221    | 59.9   |

**Tabla VIII-6. Variación de la concentración de manganeso en solución con respecto al tiempo (a diferentes concentraciones de ozono)**

| [O <sub>3</sub> ] (M) | 0.35                       | 1.32   | 1.35   | 1.65  |
|-----------------------|----------------------------|--------|--------|-------|
| T(min)                | [Mn <sup>+2</sup> ] (mg/L) |        |        |       |
| 0                     | 1000                       | 1000   | 1000   | 1000  |
| 30                    | 890                        | 834.1  | 790    | 680   |
| 60                    | 779.95                     | 670    | 590    | 360   |
| 90                    | 670                        | 507.95 | 388.35 | 37.7  |
| 120                   | 565                        | 340    | 180    | 299.1 |

**Tabla VIII-7. Variación de la concentración de manganeso en solución con respecto al tiempo (a diferentes velocidades agitación)**

| Agitación (rpm) | 200                        | 400    | 600    | 800    |
|-----------------|----------------------------|--------|--------|--------|
| T(min)          | [Mn <sup>+2</sup> ] (mg/L) |        |        |        |
| 0               | 1000                       | 1000   | 1000   | 1000   |
| 30              | 919.8                      | 826.1  | 834.1  | 815.5  |
| 60              | 770.45                     | 704.9  | 711.3  | 642.35 |
| 90              | 607.6                      | 549.5  | 507.95 | 409.95 |
| 120             | 422.95                     | 379.75 | 376.7  | 184    |

**Tabla VIII-8. Constante de equilibrio para diferentes temperaturas.**

| Temperatura | k (mg/L min) | k (mol/L min) |
|-------------|--------------|---------------|
| 25          | 5.2425       | 0.28802295    |
| 40          | 6.23066667   | 0.34231283    |
| 60          | 6.71733333   | 0.36905029    |
| 70          | 7.79733333   | 0.42838549    |

**Tabla VIII-9. Constante de equilibrio para diferentes cantidades de carbón activado**

| [AC] | k (mg/L min) | k (mol/L min) |
|------|--------------|---------------|
| 0    | 5.977        | 0.32837638    |
| 0.5  | 6.95233333   | 0.38196119    |
| 1    | 6.10216667   | 0.33525304    |
| 2    | 5.2425       | 0.28802295    |
| 3    | 6.02316667   | 0.33091278    |
| 5    | 5.80333333   | 0.31883513    |

**Tabla VIII-10. Constante de equilibrio para diferentes concentraciones de ácido.**

| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] | k (mg/L min) | k(mol/L min) |
|-----------------------------------|--------------|--------------|
| 1M                                | 5.2425       | 0.28802295   |
| 2M                                | 4.66866667   | 0.25649655   |
| 3M                                | 1.78366667   | 0.09799465   |

**Tabla VIII-11. Constante de equilibrio para diferentes concentraciones de ozono (tomando como tiempo máximo 90 min.**

| [O <sub>3</sub> ] | k (mg/L min) | k (mol/L min) |
|-------------------|--------------|---------------|
| 0.35 M            | 4.04866667   | 0.22243375    |
| 1.32 M            | 5.2425       | 0.28802295    |
| 1.35 M            | 8.03933333   | 0.44168097    |
| 1.65 M            | 10.2943333   | 0.56557067    |



### 8.3. Tablas de capacidades de adsorción de iones Pb(II) y As(V) en AC-OMD.

**Tabla VIII-12. Capacidad de adsorción de Pb en AC-OMD. (Partiendo de 100ppm)**

| Variable                              | Condición | mg Pb/g AC-OMD |
|---------------------------------------|-----------|----------------|
|                                       | AC Sin Mn | 14             |
|                                       | base      | 71.71          |
| Temperatura (°C)                      | 40        | 82.69          |
|                                       | 60        | 70.67          |
|                                       | 70        | 71.04          |
| Agitación (rpm)                       | 200       | 54.61          |
|                                       | 400       | 60.94          |
|                                       | 800       | 39.29          |
| [O <sub>3</sub> ] (M)                 | 0.35      | 39.96          |
|                                       | 1.35      | 56.61          |
|                                       | 1.65      | 76.77          |
| [AC] (g/L)                            | 0.5       | 84.58          |
|                                       | 1.0       | 81.36          |
|                                       | 3.0       | 20.31          |
|                                       | 5.0       | 44.03          |
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M) | 2.0       | 90.58          |
|                                       | 3.0       | 34.74          |
| Tamaño de partícula AC (mm)           | 1.19      | 49.51          |
|                                       | 1.60      | 85.80          |

**Tabla VIII-13. Capacidad de adsorción de As(V) en AC-OMD. (Partiendo de 100ppm)**

| Variable                              | Condición  | mg As/g AC-OMD |
|---------------------------------------|------------|----------------|
|                                       | AC sin OMD | 9.07           |
|                                       | base       | 4.30           |
| Temperatura (°C)                      | 40         | 19.04          |
|                                       | 60         | 18.82          |
|                                       | 70         | 8.05           |
| Agitación (rpm)                       | 200        | 17.26          |
|                                       | 400        | 18.48          |
|                                       | 800        | 4.72           |
| [O <sub>3</sub> ] (M)                 | 0.35       | 5.55           |
|                                       | 1.35       | 1.02           |
|                                       | 1.65       | 4.53           |
| [AC] (g/L)                            | 0.5        | 17.60          |
|                                       | 1          | 25.14          |
|                                       | 3          | 1.81           |
|                                       | 5          | 7.31           |
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M) | 2          | 16.49          |
|                                       | 3          | 19.48          |
| Tamaño de partícula AC<br>(mm)        | 1.19       | 19.70          |
|                                       | 1.60       | 10.13          |