



**COORDINACIÓN DE DESARROLLO  
PROFESIONAL E INSTITUCIONAL**

**SUBCOORDINACIÓN DE POSGRADO**

# **T E S I S**

**“Síntesis y caracterización de adsorbentes minerales de Fe, Mn y Al  
para la remoción de selenio en el agua de relave”**

que para obtener el grado de

**Maestro en**

**Ciencias y Tecnología del agua**

presenta

**I.Q. Ma. Guadalupe Rojano Molina**

**Tutor: Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos**



Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimoniales de la obra titulada “Síntesis y caracterización de adsorbentes minerales de Fe, Mn y Al para la remoción de selenio en el agua de relave”, otorgo de manera gratuita y permanente al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, autorización para que fijen la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulguen entre su personal, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación.

**Ma. Gualupe Rojano Molina**

---

Jiutepec Morelos a 7 de Enero del 2020



## **MIEMBROS DEL JURADO**

### **Presidente**

Dra. Sasirot Khamkure

### **Secretario**

Dr. Víctor Barba López

### **Vocal 1**

Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

### **Vocal 2**

M. en I Mercedes Esperanza Ramírez Camperos

### **Vocal 3**

Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por bendecirme, por darme fuerza y fortaleza, por haberme rodeado de gente maravillosa la cual me guía y me ayuda a ser mejor persona.

Al posgrado del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A mi directora de tesis la Dra. Sofia Esperanza Garrido Hoyos, por haberme dado la oportunidad de haber trabajado en su laboratorio, a su valiosa ayuda y por su acertada orientación, dedicación y tiempo.

Agradezco a la M.C. Ariadna Ocampo Astudillo, M.I. Karina García Mendoza, M.I. Laura Isabel Carrillo Flores y al Dr. José Luis Álvarez Cruz por los conocimientos brindados, sugerencias y apoyo.

Agradezco a el comité revisor Dra. Sofia Esperanza Garrido Hoyos, Dra. Sasirot Khamkure, Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago, M. en I Mercedes Esperanza Ramírez Camperos y al Dr. Víctor Barba López por su valioso tiempo empleado en revisar esta tesis, así como sus comentarios y sugerencias que fueron de suma importancia.

Agradezco a la Dra Anne Hansen Hansen por las facilidades proporcionadas en su laboratorio de hidrogequímica para realizar las mediciones de Fisorción.

Agradezco a M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado del IPICYT por el análisis por difracción de Rayos-X.

Agradezco a Ing Salvador Yáñez Ayala por proporcionar las facilidades para la obtención del agua del relave minero de Chihuahua.

Agradezco a mis amigos de laboratorio Karina García Mendoza, Ariadna Ocampo Astudillo, María Teresa Rodríguez García, Gabriela S. Torres Quezada, Haydiana Navarro, Salvador Yáñez Ayala, Julieta Alvillo Ramírez, Beatriz Gonzales Pérez por brindarme su amistad, consejos y el apoyo.

A mis profesores les agradezco el apoyo brindado a lo largo de la maestría, por su tiempo y por los conocimientos que me transmitieron.

A todos ellos,

Muchas gracias de todo corazón.

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante.

A mi madre Lucina Molina Enríquez, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional.

A mi padre Eleazar Rojano López, por desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guían durante mi vida.

A mi hermano José Ángel Rojano Molina, que siempre me da ánimos, por el apoyo incondicional, cariño y sus consejos.

A mi abuelita Guadalupe López Candela, por las enseñanzas que nos dejó y a nunca rendirnos, gracias por tus bendiciones desde donde estes.

A mi abuelito Jesús Molina Bernabé, que ya no está con nosotros, pero siempre nos cuida y estará en nuestros corazones.

A mi Tía Gladys Rojano López, por su apoyo, cariño y toda esa inmensa bondad que la caracteriza.

A la Dra. Sofia Esperanza Garrido Hoyos que es una excelente profesora y asesora, por haberme orientado en el proceso de investigación, apoyo y disponibilidad.

# Índice de contenido

Índice de contenido .....	I
Índice de Figuras .....	VI
Índice de Tablas .....	X
Resumen .....	XII
Summary .....	XIII
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Justificación .....	4
1.3 Hipótesis .....	5
1.4 Objetivos .....	5
1.4.1 Objetivo general .....	5
1.4.2 Objetivos particulares.....	5
Capítulo 2 Marco Teórico .....	7
2.1 Química del Selenio (Se) .....	7
2.2 Toxicidad del Selenio .....	9
2.3 Normatividad para el selenio .....	10
2.4 Tecnologías para la remoción del Selenio en agua.....	12
2.4.1 Membranas de separación .....	12
2.4.2 Evaporación.....	12
2.4.3 Electrocoagulación (EC) .....	13
2.4.4 Coagulación-Floculación .....	13
2.4.5 Fitorremediación .....	14
2.4.6 Biorremediación.....	14
2.4.7 Adsorción de selenio .....	15
2.5 Descripción de la Adsorción.....	19

<b>2.6 Modelos de la Adsorción.....</b>	<b>20</b>
2.6.1 Cinética de sorción.....	21
2.6.2 Isotermas de adsorción.....	21
2.6.3 Parámetros termodinámicos de adsorción.....	23
<b>Capítulo 3 Metodología .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Síntesis de los materiales adsorbentes.....</b>	<b>25</b>
3.1.1. Síntesis de Goethita $\alpha$ -FeO (OH).....	25
3.1.2. Síntesis de la Birnesita $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> .....	26
3.1.3. Síntesis de la Alunita KAl <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	27
<b>3.2 Caracterización de los materiales adsorbentes.....</b>	<b>28</b>
3.2.1 Propiedades Estructurales .....	28
3.2.1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	29
3.2.1.1.1 Protocolo experimental para el análisis por FTIR.....	30
3.2.1.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....	31
3.2.1.2.1 Protocolo experimental para el análisis por Difracción de Rayos-X	32
3.2.1.3 Software VESTA .....	33
3.2.1.4 Software GSAS-II.....	33
3.2.2 Propiedades Morfológicas.....	34
3.2.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido- Detector de Rayos X (MEB-EDS)	
.....	34
3.2.2.2.1 Protocolo experimental para el análisis por SEM-EDS .....	34
3.2.3 Propiedades Fisicoquímicas .....	35
3.2.3.1 Área Superficial Especifica (S <sub>BET</sub> ).....	35
3.2.3.1.1 Protocolo experimental para el análisis de Fisisorción .....	37
3.2.3.2 Punto de Carga Cero (PZC) y Punto Isoeléctrico (IEP).....	38
3.2.3.2.1 Protocolo experimental para el análisis de Punto de Carga Cero	
(PZC) y el Punto Isoeléctrico (IEP) .....	39
<b>3.3 Tipo de agua a utilizar .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Estudio de la Adsorción del selenio .....</b>	<b>42</b>
3.4.1 Cinéticas de sorción .....	42

3.4.2 Isoterma de sorción .....	43
3.4.3 Desorción .....	43
3.4.4 Termodinámica de adsorción .....	43
<b>3.5 Técnicas analíticas para la caracterización del agua de relave.....</b>	<b>44</b>
3.5.1 Determinación de Selenio .....	44
<b>Capítulo 4 Resultados y Discusión.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 Síntesis de los adsorbentes de metales Etapa 1.....</b>	<b>46</b>
4.1.1 Goethita $\alpha$ -FeO (OH).....	46
4.1.2 Birnesita $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> .....	47
4.1.3 Alunita KAl <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	47
<b>4.2 Caracterización de los adsorbentes (Fe, Mn, Al) Etapa 2 .....</b>	<b>48</b>
4.2.1 Propiedades Estructurales .....	48
4.2.1.1 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	48
4.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	50
4.2.1.2.1 Goethita $\alpha$ -FeO(OH).....	50
4.2.1.2.1.1 Modelado en VESTA $\alpha$ -FeO(OH) .....	51
4.2.1.2.1.1 GSAS-II Modelado de la Goethita $\alpha$ -FeO(OH) .....	51
4.2.1.2.2 Birnesita $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> .....	53
4.2.1.2.2.1 Modelado con VESTA Birnesita .....	54
4.2.1.2.2.2 GSAS-II modelado de la Birnesita.....	54
4.2.1.2.3 Alunita KAl <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	56
4.2.1.2.3.1 Modelado con VESTA Alunita.....	57
4.2.1.2.3.2 GSAS-II Modelado de la Alunita.....	57
4.2.2 Propiedades Morfológicas.....	59
4.2.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido- Detector de Rayos X (MEB-EDS)	
.....	59
4.2.2.1.1 Goethita $\alpha$ -FeO (OH).....	59
4.2.2.1.2 Birnesita $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> .....	62
4.1.2.1.3 Alunita KAl <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	65
4.2.3 Propiedades Fisicoquímicas .....	68



4.2.3.1 Área Superficial Especifica ( $S_{BET}$ ).....	68
4.2.3.2 Punto de carga cero (PZC) .....	71
4.2.3.3 Punto isoelectrico (IEP) .....	72
4.2.4 Caracterización del agua del relave minero .....	73
<b>4.3 Modelos aplicados a la Adsorción de Selenio Etapa 3 .....</b>	<b>74</b>
4.3.1 Cinéticas de adsorción .....	74
4.3.1.1 Modelo cinético de pseudo-primer-orden o de Lagergren .....	78
4.3.1.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden o Ho-Mckay .....	80
4.3.1.3 Modelo cinético de Elovich .....	82
4.3.1.4 Modelo difusión intraparticular (Weber and Morris) .....	84
4.3.2 Isotermas de adsorción.....	87
4.3.2.1 Isoterma Freundlich .....	87
4.3.2.2 Isoterma Langmuir .....	90
4.3.2.3 Isoterma Temkin .....	93
4.3.2.4 Isoterma Dubinin-Radushkevich.....	95
4.3.2.5 Comparación de los modelos de la cinética de la adsorción.....	97
4.3.2.6 Comparación de los modelos de la Isoterma de la adsorción .....	98
4.3.3 Efecto del tamaño de partícula.....	99
4.3.4 Parámetros de seguimiento para el agua de Mina.....	102
4.3.5 Parámetros Termodinámicos.....	104
4.3.5.1 Energía Libre de Gibbs .....	104
4.3.5.2 Entalpia .....	106
4.3.5.3 Entropía.....	107
4.3.6 Desorción de la Goethita, Birnesita y Alunita .....	108
<b>Capítulo 5 Conclusiones .....</b>	<b>109</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>113</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>125</b>
Especificaciones de los materiales utilizados .....	125
<b>Anexo 2.....</b>	<b>126</b>
Formulas.....	126

<b>Anexo 3</b> .....	<b>127</b>
Parámetros Físicos .....	127
Color Aparente y Verdadero .....	127
Conductividad .....	127
Turbiedad .....	128
Sólidos.....	128
Parámetros Químicos .....	128
Determinación de pH .....	128
Dureza de CaCO <sub>3</sub> .....	128
Alcalinidad .....	129
CN <sup>-1</sup> Totales .....	129
Nitratos y Nitritos.....	130
Cloruros.....	131
Sulfatos.....	131
Aluminio .....	132
Hierro .....	132
Manganeso .....	133
Determinación por absorción atómica Ca, Na, K, As, B, Co, Hg, Cr, Cd, Cu, Ni, Se, Zn, Pb, Sr, Tl y V .....	133
<b>Anexo 4</b> .....	<b>135</b>
Fórmulas para cálculo superficie específica de la partícula del suelo en función de su geometría .....	135
<b>Anexo 5</b> .....	<b>136</b>
Porcentajes de remoción a una concentración de 0.100 mg/L de Selenio .....	136
Porcentajes de remoción a una concentración de 1 mg/L de Selenio .....	136
<b>Anexo 6</b> .....	<b>138</b>
Parámetros Termodinámicos de los adsorbentes Goethita, Birnesita y Alunita ....	138

## Índice de Figuras

Figura 1-1 Producción minera en México a nivel mundial.....	2
Figura 2-1 Estados de oxidación del Selenio .....	7
Figura 2-2 Distribución de las especies del Selenio en función del pH en sistema Se-O-H a condiciones normales.....	8
Figura 2-3 Toxicidad del selenio en humanos (Sun et al., 2014).....	9
Figura 2-4 Efectos de la toxicidad en peces: a) Protuberancias, b) mutación, c) Tumores, d) mutación en las colas de peces, e) Ceguera y f) mutación en ojos de aves acuáticas.....	10
Figura 2-5 Esquematización de la adsorción (Worch, 2012).....	19
Figura 3-1.- Esquema metodológico del trabajo .....	24
Figura 3-2 Esquema de la síntesis de la Goethita. ....	25
Figura 3-3 Esquema de la síntesis de la Birnesita.....	27
Figura 3-4 Esquema de la síntesis de la Alunita. ....	28
Figura 3-5 Movimientos más comunes en el IR .....	29
Figura 3-6 Equipo IR empleado marca Shimadzu modelo IRAffinity-1S.....	30
Figura 3-7 Equipo Difractómetro de Rayos X de la marca RIGAKU, modelo Smartlab .....	32
Figura 3-8 Clasificación de las isotermas de adsorción. Tomado de (Gregg & Sing, 1982).....	36
Figura 3-9 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC. .	36
Figura 3-10 Equipo Micromeritics modelo ASAP 2020 .....	38
Figura 3-11 Representación visual de protonación / desprotonación en la superficie del adsorbente (Nasiruddin Khan & Sarwar, 2007). ....	39
Figura 3-12 Equipo de potencial zeta con el equipo Microtrac Zeta Check.....	40
Figura 3-13 a) Agua de relave de mina de chihuahua, b) Equipo Centrifugadora marca OHAUS FRONTIERTM S816R.....	41
Figura 3-14 Determinación de Selenio por UV-VIS .....	45

Figura 3-15 Curva de calibración del Selenio en el equipo UV-1800 Shimadzu UV-VIS .....	45
Figura 4-1 Goethita sintetizada .....	46
Figura 4-2 Birnesita sintetizada .....	47
Figura 4-3 Alunita sintetizada.....	47
Figura 4-4 Espectro de IR de la Alunita, Birnesita y Goethita. ....	48
Figura 4-5 Difractograma de la Goethita sintetizada .....	50
Figura 4-6 Modelado de la estructura cristalina de la Goethita en VESTA.....	51
Figura 4-7 Análisis en GSAS-II a) Modelado de la estructura cristalina de la Goethita en GSAS-II y b) Refinamiento de las celdas de la Goethita .....	52
Figura 4-8 Difractograma de la Birnesita sintetizada .....	53
Figura 4-9 Modelado de la estructura cristalina de la Birnesita en VESTA.....	54
Figura 4-10 Análisis en GSAS-II a) Modelado de la estructura cristalina de la Birnesita en GSAS-II y b) Refinamiento de las celdas de la Birnesita.....	55
Figura 4-11 Difractograma de la Alunita sintetizada.....	56
Figura 4-12 Modelado de la estructura cristalina de la Alunita en VESTA .....	57
Figura 4-13 Análisis en GSAS-II a) Modelado de la estructura cristalina de la Alunita en GSAS-II y b) Refinamiento de las celdas de la Alunita .....	58
Figura 4-14 Morfología por a) SE y b) BSE de la Goethita a magnificaciones 1000X59	
Figura 4-15 Morfología de la Goethita a magnificaciones a) 5 000X, b) 10 000X, c) y d) 25 000X. ....	60
Figura 4-16 Graficas de EDS y sus respectivos análisis semicuantitativos de la composición química elemental de la Goethita a) y b) .....	61
Figura 4-17 Morfología por a) SE y b) BSE de la Birnesita a magnificaciones 500X 62	
Figura 4-18 Morfología de la Birnesita por SEM a magnificaciones a) 5 000 X, b) 10 000 X, c) 25 000 X y d) 50 000X.....	63
Figura 4-19 Graficas de EDS y sus respectivos análisis semicuantitativos de la composición química elemental de la Birnesita a) y b).....	64
Figura 4-20 Morfología de la Alunita a amplificación 1000X .....	65
Figura 4-21 Morfología de la Alunita a magnificaciones a) 5 000 X, b) 10 000 X, c) 25 000 X y d) 50 000X .....	66

Figura 4-22 Graficas de EDS y sus respectivos análisis semicuantitativos de la composición química elemental de la Alunita a) y b) .....	67
Figura 4-23 Isotermas adsorción-desorción de la a) Goethita, b) Birnesita y c) Alunita	68
Figura 4-24 Distribución de ancho de poro de la Goethita, Birnesita y Alunita.....	70
Figura 4-25 Grafica de la determinación de Punto de Carga Cero (PZC) .....	71
Figura 4-26 Grafica de la determinación del Punto Isoeléctrico.....	72
Figura 4-27 Cinética a una concentración de 0.1 mg/L. ....	74
Figura 4-28 Cinética a una concentración de 1 mg/L. ....	75
Figura 4-29 Cinética de la remoción de Se(IV) en el agua de relave de minas a una concentración de a) 0.1 mg/L y b) 1 mg/L. ....	76
Figura 4-30 Aplicación del Modelo Cinético de pseudo-primer orden a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito. ....	78
Figura 4-31 Aplicación del Modelo Cinético de Pseudo-segundo orden a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito. ....	80
Figura 4-32 Aplicación del Modelo Cinético de Elovich a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito.....	82
Figura 4-33 Aplicación del Modelo difusión intraparticular a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito.....	84
Figura 4-34 Grafica de Variación del pH vs tiempo .....	86
Figura 4-35 Ajuste de la isoterma de adsorción de Selenio modelo Freundlich a) 30°C, b) 40°C, 50°C .....	88
Figura 4-36 Ajuste de la isoterma de adsorción de Se(IV) modelo Langmuir a) 30°C, b) 40°C, 50°C.....	91
Figura 4-37 Ajuste de la isoterma de adsorción de Se(IV) modelo Temkin a) 30°C, b) 40°C, 50°C.....	93
Figura 4-38 Ajuste de la isoterma de adsorción de Se(IV) modelo Dubinin-Radushkevich a) 30°C, b) 40°C, 50°C .....	95
Figura 4-39 Cinética de los Modelos a) pseudo-primer orden Lagergren, b) pseudo-segundo orden (Ho-Mckay), c) Modelo Cinético de Elovich y d) Modelo de difusión intraparticular de Weber and Morris .....	97

Figura 4-40 Modelos de adsorción a) Freundlich, b) Langmuir, c) Temkin y d) Dubinin-Radushkevich ajustados.....	98
Figura 4-41 Efecto del tamaño de partícula en la adsorción.....	100
Figura 4-42 Parámetros monitoreados hasta las 96 horas a) el color, b) la conductividad, c) el pH y d) los sulfatos.....	102
Figura 4-43 Determinación de Energía libre de Gibbs durante el proceso de adsorción a 30°C.....	104
Figura 4-44 Determinación de Energía libre de Gibbs durante el proceso de adsorción a 40°C.....	105
Para el en el caso a una temperatura de 40 y 50 °C, como se ve en la Figura 4-44 y Figura 4-45, pasa algo similar a la temperatura de 30°C. ....	105
Figura 4-45 Determinación de Energía libre de Gibbs durante el proceso de adsorción a 50°C.....	105
Figura 4-46 Determinación de la entalpia durante el proceso de adsorción .....	106
Figura 4-47 Determinación de la entropía durante el proceso de adsorción.....	107
Figura 4-48 Desorción de los adsorbentes a una concentración de 1 y 5 M de una solución KOH.....	108
Figura A-1 Determinación del color aparente y verdadero.....	127
Figura A-2 Equipo Conductímetro HACH CONDUCTIVITY/TDS METER.....	127
Figura A-3 Equipo potenciométrico Thermo pH.....	128
Figura A-4 Determinación de alcalinidad.....	129
Figura A-5 Montaje para realizar la determinación de Cianuros.....	130
Figura A-6 Determinación de nitratos por HACH.....	130
Figura A-7 Determinación de Cloruros.....	131
Figura A-8 Determinación de Sulfatos .....	131
Figura A-9 Determinación de aluminio por HACH.....	132
Figura A-10 Determinación de Hierro por UV-VIS .....	132
Figura A-11 Determinación de Manganeseo por UV-VIS .....	133

## Índice de Tablas

Tabla 2-1 Límites máximos permitidos para el selenio por distintas agencias y organismos internacionales para agua potable y de descarga de agua dulce..	11
Tabla 2-2.-Desventajas y ventajas de las tecnologías para la remoción de Selenio (Warner et al., 2012).....	18
Tabla 2-3.-Clasificación de la adsorción dependiendo de la unión de las especies involucradas.....	20
Tabla 2-4 Modelos cinéticos de adsorción ( (Wang & Qin, 2005; Worch, 2012)).....	21
Tabla 2-5 Modelos de los isotermas de adsorción (Pinzon-Bedoya, et al., 2009; Chekwube & Okechukwu, 2012) .....	22
Tabla 2-6 Parámetros Termodinámicos de la adsorción (Anastopoulos & Kyzas, 2016; Nwodika & Onukwuli, 2017) .....	23
Tabla 3-1 Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo (Stuart, 2004).....	30
Tabla 3-2 Tipos de sistema cristalino y celda unitaria.....	31
Tabla 3-3 Técnicas analíticas para determinar las propiedades fisicoquímicas del agua de relave minero. ....	44
Tabla 4-1 Rendimiento de síntesis de Goethita .....	46
Tabla 4-2 Rendimiento de la Birnesita .....	47
Tabla 4-3 Rendimiento de la Alunita.....	47
Tabla 4-4 Cálculo de volumen, área y cantidad de partículas de la Goethita .....	52
Tabla 4-5 Cálculo de volumen, área y cantidad de partículas de la Birnesita .....	55
Tabla 4-6 Cálculo de volumen, área y cantidad de partículas de la Alunita en forma de esfera.....	58
Tabla 4-7 Características de la Goethita, Birnesita y Alunita.....	69
Tabla 4-8 Caracterización del agua de relave de la mina Chihuahua .....	73
Tabla 4-9 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de pseudo-primer orden. ....	79
Tabla 4-10 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de Pseudo-segundo orden. ....	81

Tabla 4-11 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de Elovich.....	83
Tabla 4-12 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de difusión intraparticular.....	85
Tabla 4-13 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Freundlich a 30°C, 40°C, 50°C.....	89
Tabla 4-14 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Langmuir a 30°C, 40°C, 50°C.....	92
Tabla 4-15 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Temkin a 30°C, 40°C, 50°C .....	94
Tabla 4-16 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Dubinin-Radushkevich a 30, 40, 50°C .....	96
Tabla 4-17.-Trabajos previos empleados para la remoción de Se(IV).....	101
Tabla A-1 Anexo Reactivos empleados para la experimentación. ....	125



## Resumen

En este trabajo, se realizó la síntesis y caracterización de adsorbentes minerales de Al, Fe y Mn, para utilizarlos en la remoción de Se(IV) presente en el agua de relaves de minas. El selenio es un metaloide que puede causar efectos tóxicos en medio ambiente y en la salud, al ser liberado de los relaves de minas por vertimiento, ruptura y/o desbordamientos. En la síntesis, se controló el tamaño de partícula, el porcentaje de los rendimientos de la síntesis fue del 95% para la Goethita, 99% para la Birnesita y del 52% para la Alunita.

La identificación de los grupos funcionales como: (OH, Al-OH, Mn-O<sub>6</sub>, Fe-OH, Fe-O) se realizó por Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). El análisis de la estructura cristalina se realizó por difracción de rayos-X (DXR), con el difractómetro Rigaku, la cristalinidad de la Goethita ( $\alpha$ -Fe<sup>3+</sup>O(OH)) del 96%, la Birnesita (Mn<sub>7</sub>O<sub>13</sub>.5H<sub>2</sub>O) del 94.8%, y para la Alunita (KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) del 94%. Por medio del análisis de microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se pudo observar que la Goethita presentó una morfología acicular, la Birnesita una morfología de placas homogéneas y la Alunita una morfología esférica, así como el análisis de composición elemental de cada una de las fases obtenidas. La superficie específica ( $S_{BET}$ ) y la porosidad se determinaron por fisisorción de nitrógeno dando un ancho de poro promedio para la Goethita de 2.65 nm, la Birnesita 4.78 nm y la Alunita 5.91 nm indicando que se trata de materiales mesoporosos. Por último, para completar la caracterización se determinó la determinación de PZC y IEP para conocer las cargas internas y externas del material adsorbente, siendo la Birnesita el mejor adsorbente por presentar el  $pH_{pcz}=11.19$ .

Los resultados se ajustaron al modelo cinético de Ho-Mckay de pseudo segundo orden para los 3 adsorbentes Goethita, Birnesita y Alunita en las dos concentraciones empleadas de 0.1 y 1 mg/L de Se(IV) porque se sorbe sobre los sitios activos de los materiales. La isoterma de adsorción de Langmuir fue al modelo que se ajustaron los datos experimentales de la Goethita y la Birnesita, mostrando un coeficiente de correlación lineal de  $R^2=0.99$ , porque hay un número finito de sitios disponibles para que se sorba el selenio. Para el caso de la Alunita la isoterma a la que se ajustó fue al modelo de Freundlich a 40°C. El mejor adsorbente fue la Birnesita removiendo el 99% de Se(IV) por su morfología y su área superficial de 106.90 m<sup>2</sup>/g, la Goethita solo se removió el 97% y la Alunita el 94%.

La adsorción del selenio en los medios adsorbentes involucro fuerza físicas y químicas, como lo son las fuerzas de Vander Waals y la formación de complejos. El valor de la energía libre de Gibbs muestra que la adsorción es espontánea, y no necesita energía externa, para que se lleve a cabo la adsorción, la  $\Delta H^\circ$  indica que se trata de un proceso exotérmico y por último los valores de la  $\Delta S^\circ$  nos indican que es un proceso reversible.

## Summary

In this work, the synthesis and characterization of mineral adsorbents of Al, Fe and Mn were carried out, to be used in the removal of Se (IV) present in the mine tailings water. This element is a metalloid that can cause toxic effects on the environment and on health, when released from mine tailings by dumping, rupture and / or overflows. In the synthesis, the particle size was controlled, the percentages of the yields of the synthesis were 95% for the Goethite, 99 % for Birnesite and 52% for Alunita.

The identification of functional groups such as: (OH, Al-OH, Mn-O<sub>6</sub>, Fe-OH, Fe-O) was performed by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). The analysis of the crystalline structure was performed by X-ray diffraction (DXR), with the Rigaku diffractometer, the crystallinity of the Goethite ( $\alpha$ -Fe<sup>3+</sup> O (OH)) of 96%, the Birnesite (Mn<sub>7</sub>O<sub>13</sub>.5H<sub>2</sub>O) of the 94.8%, and for Alunita (KAl<sub>3</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub>) of 94%. Through the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, it was observed that Goethite showed an acicular morphology, Birnesite a homogeneous plaque morphology and Alunita a spherical morphology, as well as the analysis of elemental composition of each of the phases obtained. The specific surface area (SBET) and porosity were determined by nitrogen fisorption giving an average pore width for Goethite of 2.65 nm, Birnesite 4.78 nm and Alunita 5.91 nm indicating that they are mesoporous materials. Finally, to complete the characterization, the determination of PZC and IEP was determined to know the internal loads and coils of the adsorbent material, with Birnesite being the best adsorbent for presenting the  $\text{pH}_{\text{pcz}} = 11.19$ .

The pseudo second order Ho-Mckay kinetic model was adjusted for the 3 adsorbents Goethita, Birnesita and Alunita in the two concentrations used of 0.1 and 1 mg / L of Se (IV) because it is absorbed on the active sites of the materials. The adsorption isotherm of Langmuir went to the model that adjusted the experimental data of Goethite and Birnesite, showing a linear correlation coefficient of  $R^2 = 0.99$ , because there is a finite number of sites available for selenium to be sipped. In the case of Alunita, the isotherm to which it was adjusted was the Freundlich model at 40°C. The best adsorbent was Birnesite removing 99% of Se (IV) due to its morphology and surface area of 106.90 m<sup>2</sup>/g, Goethita only 97% was removed and Alunita 94%.

The adsorption of selenium in the adsorbent media involved physical and chemical strength, such as Vander Waals forces and complex formation. The Gibbs free energy value shows that adsorption is spontaneous, and does not need external energy, for adsorption to take place, the  $\Delta H^\circ$  indicates that it is an exothermic process and finally the values indicate that it is a reversible process.

## Capítulo 1 Introducción

En los últimos años, la calidad del agua y su disponibilidad se han reducido notablemente por la contaminación, por lo que surge la necesidad de implementar tratamientos y tecnologías, para revertir los efectos tóxicos que generan los contaminantes en el medio ambiente y a la salud de los seres humanos (Owa, 2014). Estudios actuales de la Organización Mundial de la Salud (OMS) estiman que 1.1 millones de personas, consumen agua contaminada (Yongsi, 2010).

Siendo la principal causa, la contaminación por metales pesados provenientes de diversas fuentes antropogénicas, como la industria minera, la agricultura, la industria del petróleo, entre otras que liberan sustancias tóxicas al medio ambiente (Duruibe et al., 2007; Khamkhash et al., 2017).

En el sector minero la principal fuente de contaminación procede de los relaves, que son un conjunto de residuos disueltos almacenados en tanques o depósitos, los cuales son obtenidos de la extracción y/o el procesamiento de minerales, en el cual hay elementos potencialmente tóxicos como (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Se, Cd, As, B, Al, Sr, Ar), que al liberarse por rupturas o desbordamientos, afectan aguas superficiales y subterráneas, así como los ecosistemas y a la población cercana (Duruibe et al., 2007; Mahato et al., 2014).

En el agua de relave se han encontrado concentraciones de 3 hasta 12,000  $\mu\text{g/L}$  de Selenio, lo que genera preocupación debido a la liberación de este elemento, ya que tiende a movilizarse a través del agua, causando problemas en el medio ambiente y en la salud de las personas, generando impactos agudos y/o crónicos (Wasewar et al., 2009). En países como Estados Unidos, Canadá, Colombia, Reino Unido, China y Rusia donde existen zonas seleníferas las concentraciones son altas hasta 1.200 mg/kg debido a la composición de su suelo y a los minerales, siendo la media mundial de 0.4 mg/kg (Plant et al., 2014).

Por lo que, la contaminación de selenio en el agua ha generado una gran problemática y escenarios lamentables; por tal motivo se han empleado diferentes tecnologías para su

eliminación como: la filtración por membrana (ósmosis inversa y nanofiltración), intercambio iónico, precipitación, adsorción, electrocoagulación, reducción por microorganismos y fitorremediación (Khamkhash et al., 2017).

Teniendo como fondo la problemática descrita, el objetivo de este trabajo es sintetizar medios adsorbentes, para evaluar si poseen una mayor adsorción de selenio, en agua de relave de mina. Con base a lo anterior se plantearon los objetivos y las hipótesis de este trabajo, los cuales se mencionan en esta sección.

### 1.1 Planteamiento del problema

En México el sector minero es una de las actividades que más generan ingresos, contribuyendo con el 4% del Producto Interno Bruto Nacional, ocupando el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial. Así como el décimo lugar de 16 diferentes minerales (Figura 1-1) como: Bismuto, Fluorita, Celestita, Wollastonita, Cadmio, Molibdeno, Plomo, Zinc, Diatomita, Sal, Barita, Grafito, Yeso, Oro y Cobre, (Secretaría de Economía, 2017; CAMIMEX, 2018).

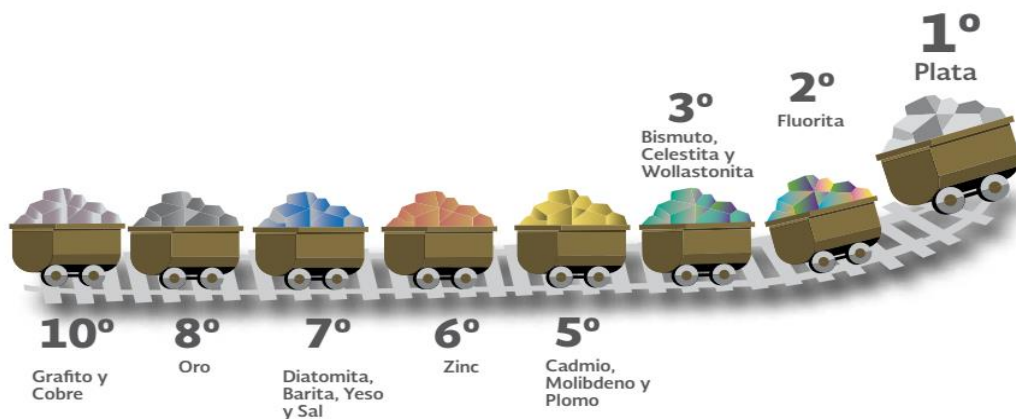


Figura 1-1 Producción minera en México a nivel mundial (CAMIMEX, 2018)

Los principales estados con una producción valorada en millones de pesos son Sonora seguido de Zacatecas, Durango, Chihuahua, Coahuila, San Luis Potosí, Colima, Michoacán, Guerrero y Baja California Sur. Existe un total de 1558 minas en operación

y 1289 están en abandono, generando un peligro potencial debido a la infinidad de sustancias que contienen los relaves en el agua (CAMIMEX, 2018).

Los residuos depositados en los relaves son el resultado de los diversos métodos de procesamiento y/o extracción de los metales con valor económico, tratando minerales como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), etc. que emplean la lixiviación para su extracción por ser un método económico y eficiente, en el cual se usan soluciones ácidas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NaCN}$  para solubilizar los elementos como el oro, plata y/o el cobre (MINDAT, 2017).

La extracción con solventes es la segunda etapa, que extrae la última concentración del metal, adicionando una mezcla de soluciones de parafinas y/o resinas orgánicas que forman un complejo, el cual es tratado nuevamente con ácido. Los residuos disueltos en el agua al igual que los subproductos que no tienen valor económico quedan en soluciones depositadas en los relaves mineros, mismos que están a cielo abierto y pueden causar una catástrofe ambiental por su vertimiento, desbordamiento o ruptura del relave dejando elementos potencialmente tóxicos libres al medio ambiente como lo es el Selenio (Plant et al., 2014; MacFarquhar et al., 2010).

Una vez en el medio ambiente el selenio, al ser soluble en el agua, puede ser fácilmente transportado y acumulado, lo que lo hace un contaminante altamente tóxico (Sarquis & Mickey, 1980). En México, se ha generado una problemática, debido a que se han detectado concentraciones superiores a  $10 \mu\text{g/L}$ , que es el límite permisible marcado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), los Criterios Ecológicos CE-OESE-001/88 y la NOM 201-SSA-2002 (Landeró et al., 2008). Entre las principales zonas afectadas se encuentran Guanajuato, los Altos de Jalisco (LAJ), Chihuahua, Sonora y Zacatecas, encontrándose concentraciones de hasta por  $223 \mu\text{g/L}$  debido a la actividad minera (Gutiérrez-Ruiz et al., 2007; Guzmán, 2016). De igual modo se han detectado en cuerpos del valle de Mexicali, ubicados en el río Hardy, donde contienen un amplio nivel de selenio como lo identificaron en el estudio: *Inventario y caracterización de las descargas que afectan la salud de los ecosistemas del delta del Río Colorado, México* (García-Hernández, 2007).

Las repercusiones con mayor impacto, se han visto en el embalse de Kesterson, actual Refugio Nacional de Vida Silvestre de San Luis en Estados Unidos, en donde causó la muerte de las aves, peces, insectos, plantas y algas (Plant et al., 2014), mientras que en las personas este elemento causó problemas en la salud, ocasionando enfermedades crónicas y agudas, por lo cual es necesario removerlo del agua para evitar efectos tóxicos, en el entorno. (MacFarquhar et al., 2010; Tan et al., 2016).

## 1.2 Justificación

Debido a que el agua de los relaves mineros no tiene ningún tratamiento y sólo se almacena, este trabajo de investigación tiene como finalidad sintetizar adsorbentes que remuevan selenio del agua de relave para contrarrestar los problemas que ocasiona este contaminante antes de que se conviertan en eventos tóxicos generalizados. Ya que, al implementar este tipo de adsorbentes, se podrá minimizar el impacto que genera el selenio, que es regulado y vigilado en otros países, mismos que cuentan con una normativa que establecen un máximo permisible en el agua para el consumo humano y en el medio acuático (Lemly, 2004). En México el selenio solo está comprendido en los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89, pero solo como lineamientos de calidad.

Entre las diferentes alternativas que existentes para la remoción de Selenio se seleccionó la adsorción ya que es más viable, práctica y eficiente, dando buenos resultados para la eliminación de este contaminante. Esta tecnología no presenta limitantes como altos costos económicos, energéticos, o pretratamientos adicionales (Holmes & Gu, 2016; Khamkhash et al., 2017). Al emplear adsorbentes derivados de metales de Fe, Mn y Al, de tamaños nanométricos se podrá mejorar la efectividad para remover el selenio del agua de relave (Holmes & Gu, 2016).

Por lo cual, se convierte en una tecnología rentable, que ayudará a garantizar un agua con calidad libre de selenio y sin efectos en nuestro organismo o al medio ambiente (Forstner & Wittmann, 2012).

### 1.3 Hipótesis

- ❖ La afinidad de cada uno de los adsorbentes sintetizados influirá sobre la remoción de Se(IV) en el agua de mina.
- ❖ El aumento de la temperatura durante la adsorción influirá sobre la remoción del Se(IV) en cada uno de los medios adsorbentes.
- ❖ Los medios adsorbentes con mayor área superficial presentan una mayor remoción de Se(IV).
- ❖ Mediante el empleo de KOH como catalizador, durante la síntesis de los medios adsorbentes se puede aumentar significativamente el área superficial, para que los adsorbentes sintetizados de bajo costo de (Fe, Mn, Al) mejoren su adsorción de selenio presente en agua de relave de minas.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo general

Sintetizar medios adsorbentes económicos basados en hierro (Fe), manganeso (Mn) y aluminio (Al), para evaluar y determinar su comportamiento en la remoción de selenio presente en el agua de relave de mina.

#### 1.4.2 Objetivos particulares

- ❖ Establecer las condiciones adecuadas, para la síntesis de los adsorbentes minerales derivados de Fe, Mn y Al.
- ❖ Caracterizar cada uno de los adsorbentes minerales derivados de hierro (Fe), manganeso (Mn) y/o aluminio (Al) para determinar sus características estructurales, morfológicas y fisicoquímicas.

- ❖ Modelar en el Software VESTA y GSAS-II, la estructura cristalina de los adsorbentes minerales derivados de Fe, Mn y Al.
- ❖ Aplicar los modelos cinéticos e isothermas a los datos obtenidos de la adsorción de selenio y determinar el modelo al que se ajusta.
- ❖ Determinar las constantes termodinámicas ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) para conocer los cambios de energía que suceden en el proceso de la adsorción variando la temperatura para determinar la naturaleza de su proceso físico o químico.
- ❖ Evaluar la desorción del selenio de los medios minerales, para determinar la regeneración de los adsorbentes y la desorción de hierro (Fe), manganeso (Mn) y/o aluminio (Al).



## Capítulo 2 Marco Teórico

### 2.1 Química del Selenio (Se)

El Selenio (Se) es el trigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre, es un no metal, con un número atómico de 34 y su peso atómico es de 78.96 umas, se posiciona entre el azufre y el telurio en el grupo 16A de la tabla periódica, tiene un punto de fusión de 220°C, un punto de ebullición de 685°C, con una densidad de 4.81 g/cm<sup>3</sup>. El selenio tiene seis isótopos estables: <sup>74</sup>Se (0.87%), <sup>76</sup>Se (9.02%), <sup>77</sup>Se (7.58%), <sup>78</sup>Se (23.52%), <sup>80</sup>Se (49.82%), y <sup>82</sup>Se (9.19%) (Martens, 2003).

Además, tiene 4 estados de oxidación (VI), (IV), (0) y (-II), la distribución de los estados de valencia en el ambiente depende de la actividad microbiana, el pH y las condiciones redox (Figura 2-1).

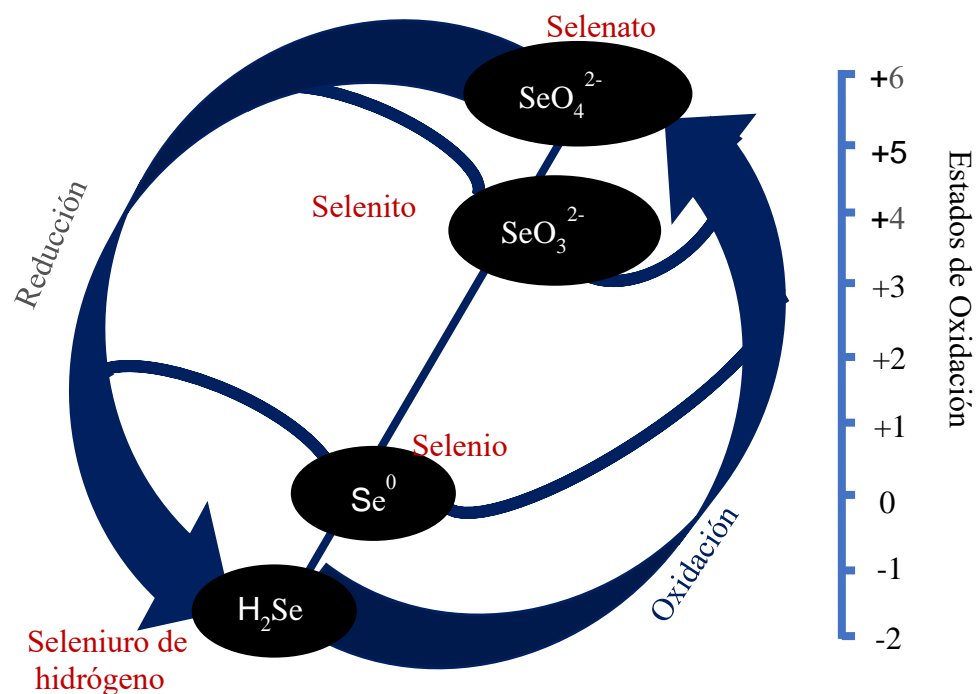


Figura 2-1 Estados de oxidación del Selenio (Tan et al., 2016)

El selenio presenta dos estructuras una amorfa y otra cristalina, en la forma cristalina se encuentran dos formas monoclinicas y una única forma hexagonal que es la más estable, con un color gris metálico, mientras que el selenio monoclinico cristalino es rojo oscuro (Tan et al., 2016). El tamaño de la selenita y el selenato es de 3-4

angstrom (0.3-0.4 nm) aproximadamente (Yamani et al., 2014). Las propiedades químicas del Selenio son parecidas a las del azufre (He et al., 2018) y del telurio ya que tiene seis electrones de valencia, pero a diferencia los otros dos tiene una nube de electrones más grande, difusa y fácil de distorsionar. Esto significa que cada átomo de Selenio tiene la capacidad para donar y aceptar electrones, reflejando su naturaleza dual del elemento como un metaloide. Cuando el selenio da electrones, expresa su carácter metálico, como en  $\text{SeO}_2$ . Al recibir electrones, el selenio expresa su carácter no metálico, como en  $\text{H}_2\text{Se}$  (Vernon, 2013).

En la Figura 2-2 se puede ver la distribución de las diferentes especies en función del pH, a medida que disminuye el potencial redox, en forma acuosa con un  $\text{pH} < 2.7$  prevalecen diferentes formas de ácido selenoso ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ), con un  $3 < \text{pH} < 7$  encontramos seleniuro de hidrógeno o ácido selenhídrico ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) y biselenita ( $\text{HSeO}_3^-$ ), mientras que con  $2 < \text{pH} < 14$  el selenato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) es la especie es más dominante bajo fuertes condiciones de oxidación. A medida que avanzamos hacia abajo a lo largo del eje se reduce de selenato a selenita ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) para un pH alcalino ( $7 < \text{pH} < 14$ ) y a selenito de hidrógeno ( $\text{HSe}^-$ ) en  $4 < \text{pH} < 14$  (Sarquis & Mickey, 1980; Daza et al., 2016).

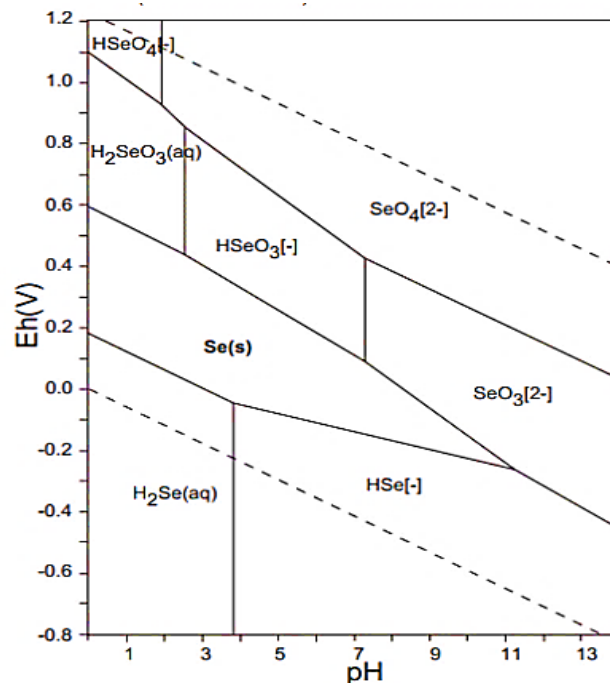


Figura 2-2 Distribución de las especies del Selenio en función del pH en sistema Se-O-H a condiciones normales (Khamkhash et al., 2017)

## 2.2 Toxicidad del Selenio

El selenio es un micronutriente esencial para cumplir con sus funciones biológicas siendo 55  $\mu\text{g}/\text{d}$  la dosis recomendada de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) y la ingesta crónica no debe ser mayor a 5  $\mu\text{g}/\text{kg-día}$  para persona adultas. La toxicidad del selenio se ve influenciada por las formas químicas en la que se encuentra, las formas inorgánicas de Se(IV) son más tóxicas que las de Se(VI), teniendo una toxicidad de hasta 40 veces más que las especies orgánicas (Santos et al., 2015). Varios autores como (Sun et al., 2014; Selvaraj et al., 2013) coinciden que existen diferentes niveles de toxicidad como epidemiológico, citotoxicidad y genotoxicidad como en la Figura 2-3 según el grado de exposición.

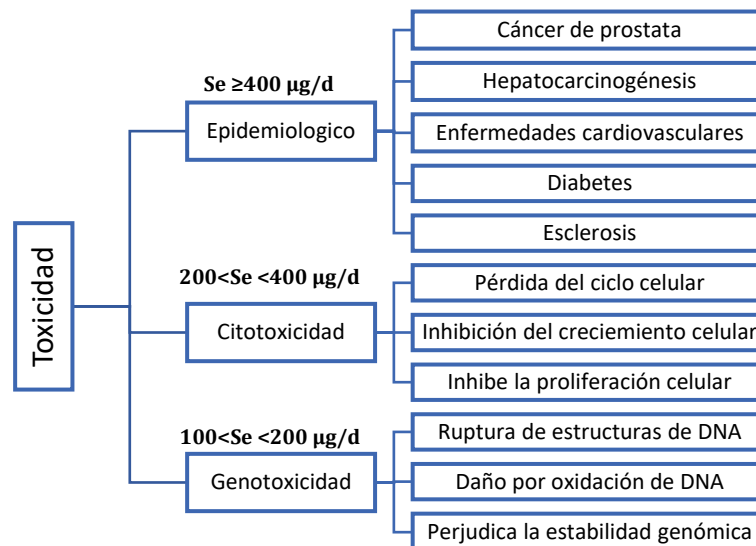


Figura 2-3 Toxicidad del selenio en humanos según el grado de exposición (Sun et al., 2014).

La toxicidad del selenio en animales acuáticos causa dos principales efectos, el primero donde la toxicidad es directa en especies jóvenes y adultas y en la segunda, la toxicidad se transmite de padres a hijos por descendencia (Lemly, 2009). El envenenamiento por selenio en peces, tienden a acumular la mayor concentración en sus huevos, en su hígado y en el tejido (Selvaraj et al., 2013). La exposición a este elemento ha causado daños en branquias, aumento de linfocitos, insuficiencia reproductiva y anomalías como defectos esqueléticos y craneofaciales, en la cual se presenta una curvatura en la columna (cifosis, lordosis y escoliosis) y malformación de la cabeza, la boca, aletas que

va a depender de la especie y el tiempo de la exposición como se puede observar en la Figura 2-4 (Dennis Lemly, 2014). Las aves acuáticas presentan deformaciones en pico, patas y ojos, así como daño principal en huevos, estos se deben a que son organismos sensibles a concentraciones de 10 a 50  $\mu\text{g/L}$ .

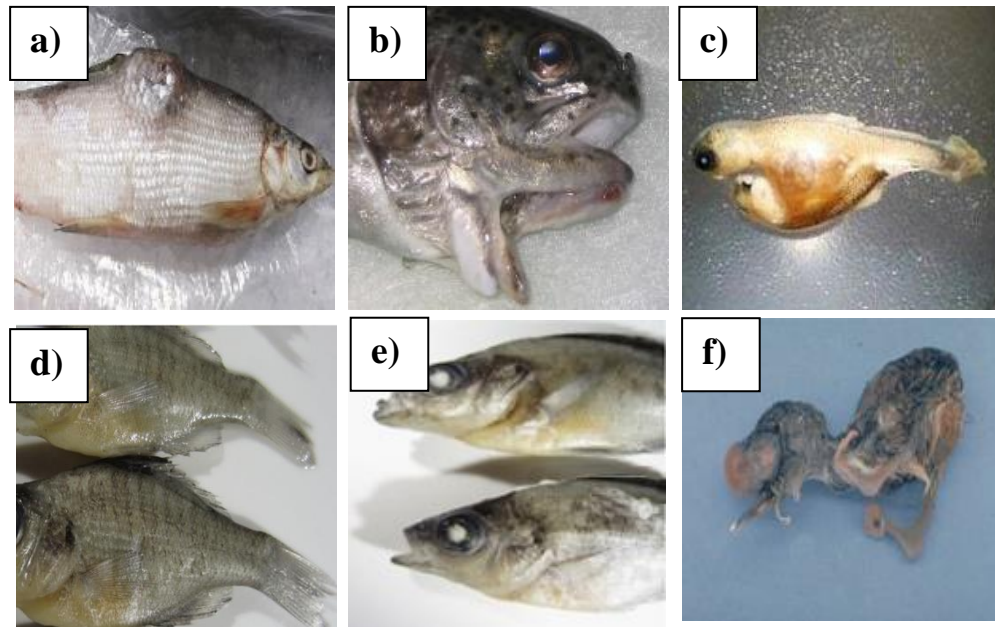


Figura 2-4 Efectos de la toxicidad en peces: a) Protuberancias, b) mutación, c) Tumores, d) mutación en las colas de peces, e) Ceguera y f) mutación en ojos de aves acuáticas (Dennis Lemly, 2014).

Las deficiencias de selenio también generan enfermedades como la Keshan, miocardiopatía infantil, enfermedad de Kaschin-Beck, anemia, miopía periférica, cardiopatía necrotizante, disminución del tono muscular y adelgazamiento del cabello, por lo que hay una línea muy estrecha entre la toxicidad y la deficiencia.

### 2.3 Normatividad para el selenio

El Selenio está reglamentado por ciertos países que estipulan los límites permisibles para proteger la salud pública y el medio ambiente. Las principales agencias que regulan las sustancias tóxicas son la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS). Aunque aún se reevalúa la toxicidad del

selenio en el agua, es necesario establecer estándares recientes que ayuden a tener un límite permisible óptimo que no afecte la salud (He et al., 2018).

En México, la norma que regula el selenio en el agua es la NOM 201-SSA1-2015 (Para agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel), por otro lado los Criterios Ecológicos de la CONAGUA marcan un límite de 10 µg/L de Selenio, mientras que la norma, la NOM-127-SSA1-1994:2000 no lo establece.

A continuación, se mostrará en la Tabla 2-1 los límites permisibles de selenio tanto para agua de consumo humano y el límite que se establece para efluentes.

Tabla 2-1 Límites máximos permitidos para el selenio por distintas agencias y organismos internacionales para agua potable y de efluente de industrias.

Agua potable		Agua de efluente (descarga de agua dulce)	
Límite Permisible (µg/L)	Agencia /Normativa reguladora	Limite Permisible (µg/ L)	Agencia /Normativa reguladora
1	Federación Europea	No regulada	Federación Europea, México
10	Europea; NOM-201-SSA1-2015- México; OMS	1	Corea
50	EPA	2	Canadá
		5	EPA (Toxicidad crónica)
		20	EPA (Toxicidad aguda)
		100	Japón

## 2.4 Tecnologías para la remoción del Selenio en agua

En esta sección se describirán algunos métodos físicos, químicos y biológicos empleados para prevenir, controlar y remover el contenido de selenio en el agua. A pesar de existir pocas referencias y estudios respecto a estos tratamientos, se toman en cuenta el volumen de la muestra, la concentración, las interferencias, y la especiación de especies inorgánicas y/o orgánicas (Santos et al., 2015).

### 2.4.1 Membranas de separación

La implementación de membranas, es una técnica de separación física en las que se encuentra la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO), siendo las dos últimas más efectivas por poseer el tamaño de poro más pequeño, ya que son capaces de retener sales y contaminantes inorgánicos (Richards et al., 2011; Santos et al., 2015)

La eficiencia en nanofiltración es menor al remover  $\text{Se}^{+4}$  que  $\text{Se}^{+6}$ , pudiendo eliminar selectivamente hasta un  $> 95\%$  de selenio y un  $90\%$  de otros aniones multivalentes en el agua de drenaje agrícola, por lo que la nanofiltración requiere menor costo de energía, generando mayor producción de agua (Kharaka et al., 1996). Estudios por (Richards et al., 2011) que trabajaron con agua subterránea emplearon un sistema solar NF/RO con energía voltaica, con diferentes membranas en escala piloto, obtuvieron una remoción de un  $94\%$ , y concentraciones menores a  $5 \mu\text{g/L}$  de selenio, mostrando con ello que las retenciones son independientes del pH, así como de las características de las membranas y parámetros operativos.

### 2.4.2 Evaporación

El proceso de evaporación ha sido probado únicamente en el tratamiento de drenaje agrícola salino, para reducir el volumen de agua residual, empleando el sol como fuente principal, para la eliminación de selenio y otras sales en el agua. Pero existe la posibilidad de que se formen sustancias reactivas más tóxicas en el sedimento, que puedan perjudicar más en vez de dar una solución. Algunos autores reportan que se ha comprobado que, en la parte superficial de las cuencas de evaporación, hay una

disminución de la concentración de selenio (Gao et al., 2007) que al parecer reacciona con otros elementos presentes en el agua y tiende a movilizarse. En San Joaquín Valley (California, EE. UU.) se investigó la reducción de selenio implementando 10 celdas, en el estanque de evaporación donde se pudo observar significativamente la disminución del selenio soluble (Ryu et al., 2011).

### **2.4.3 Electrocoagulación (EC)**

El proceso de la electrocoagulación es un método muy atractivo por su alta eficiencia sobre metales pesados, los estudios para la eliminación de selenio se han realizado con selenio coloidal ( $0$ ), en las pruebas emplean un tipo de *Pseudomonas* que indican un asentamiento gravitacional limitado posterior a ello se empleó un electrodo de hierro (Fe) a 200 mA teniendo una remoción de la turbidez del 97%. Mientras que los electrodos de Aluminio (Al) eliminaron el 96% de turbidez a una intensidad de 300 mA. La mayor eficiencia al remover el selenio se llevó a cabo en el electrodo de Fe eliminando un 93% mientras que en el electrodo de aluminio solo alcanzó una remoción del 54%, siendo mejor opción el electrodo de hierro (Fe) (Staicu et al., 2015; Santos et al., 2015).

Se han empleado sistemas de electrocoagulación y microfiltración en donde se reduce de manera simultáneamente un 99.9% de arsénico (As) y Cobre (Cu), un 98.0% de Plomo (Pb) y un 98.7% de Selenio (Se), satisfaciendo los requerimientos de descarga tratada, dando resultados prometedores del agua industrial, en lapsos de 20 minutos con un intensidad de corriente en el ánodo de hierro de  $4.8 \text{ mA/cm}^2$  (Mavrov et al., 2006)

### **2.4.4 Coagulación-Floculación**

La coagulación y floculación es una técnica utilizada en agua potable y en agua residual, porque es eficiente al eliminar algunos metales y metaloides tóxicos (He et al., 2018). Sin embargo, para el selenio no se cuenta con mucha información.

Los coagulantes que se han empleado para los estudios han mostrado que los coagulantes de hierro (Fe) son más eficiente que los coagulantes basados en aluminio (Al). El empleo de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) a concentraciones de  $0.4 \text{ mM Fe/L}$ , tiene una

remoción mayor del 98%, partiendo de 250 µg/L de Se (IV), mientras que con el cloruro de polialuminio (PAC) se obtuvo una remoción de un 80%. Se estima que utilizando una dosis superior de coagulante y un pH ligeramente ácido podrían mejorar la formación de flóculos de hidróxido, lo que favorecería la eliminación de selenio (Hu et al., 2015). Por otro lado otras investigaciones mostraron que la turbidez se eliminó en un 92% con sulfato de aluminio y un 43% con cloruro férrico (Staicu et al., 2015).

#### 2.4.5 Fitorremediación

La fitorremediación es una biotecnología para eliminar el selenio y otros metales pesados en ambientes contaminados por medio de plantas. La microalga *Chlorella* ha demostrado que tienen una alta capacidad para reducir eficientemente, el selenato hasta 87% convirtiéndolo, en un compuesto orgánico (Wu et al., 2015).

Las especies de plantas *Stanleya*, *Astragalus*, *Xylorhiza* y *Oonopsis*, son hiperacumulativas y resistentes (He et al., 2018), pueden tener concentraciones de selenio de 1,000–10,000 mg/kg de peso seco, mientras que otras especies acumulan concentraciones < 20 mg/kg. Estudios demuestran que el selenio se acumula más fácilmente en la raíz que en la hojas y tallos, sin embargo a pesar de que esta tecnología es sustentable y amigable para el planeta, no remueve el selenio inorgánico.

#### 2.4.6 Biorremediación

La biorremediación ha sido probada en aguas residuales e industriales por medios biológicos, donde se planteó el uso de celdas de combustible microbianas (MFC) para eliminar el Se(IV) de las aguas residuales, generando electricidad y logrando una tasa de eliminación de casi el 99% a partir de concentraciones iniciales de 50 y 200 mg/L (He et al., 2018). Estudios que emplean agua residual de refinera de petróleo a escala laboratorio, han logrado una remoción del 95% a partir de concentraciones de 3.7 mg/L, con ayuda de la bacteria *Thauera selenatis* (Lawson & Macy, 1995).



También se ha logrado reducir los oxianiones ( $SeO_4^{2-}$  y  $SeO_3^{2-}$ ) del selenio a ( $Se^0$ ) un 99% con un tiempo de retención de 92.5 h utilizando una bacteria reductora de selenato, *Bacillus sp. SF-1* (Fujita et al., 2002). La bacteria *Thauera selenatis* fue empleada en un reactor continuo, a una concentración de 0.237 mg/L de selenio Se(IV) y Se(VI), se obtuvo una conversión de 97.9% de ( $Se^0$ ) y una concentración de 5  $\mu$ g/L en el agua (Frankenberger & Arshad, 2001). La diversidad de organismos para poder transformar el selenio es amplia entre los que se encuentran las bacterias *Corynebacterium spp*, *Aeromonas spp*, *Rhodocyclus tenuis*, *Aeromonas veronii*, *Bacillus spp.*, *Rhodospirillum rubrum S1*, *Desulfovibrio gigas*, *Desulfovibrio gigas*, *Pseudomonas fluorescens K27*, *Citrobacter freundii KS8*, *Pseudomonas sp. strain Hsa.28*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Pseudomonas stutzeri NT-I*, donde se muestra su capacidad para la reducción, metilación y desmetilación para la remediación de agua que contienen selenio (Eswayah et al., 2016).

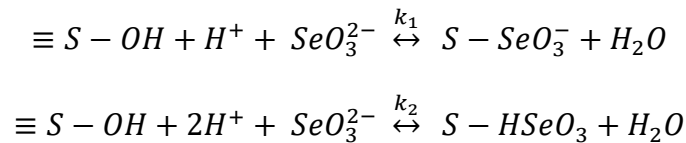
#### 2.4.7 Adsorción de selenio

Actualmente la adsorción es una de las tecnología más viables y eficientes para remover diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos (Babel & Kurniawan, 2003). Los adsorbentes de óxidos y oxihidróxidos han tomado mayor importancia ya que muestran un gran potencial, por poseer altas áreas superficiales específicas y alta porosidad, lo cual favorece la adsorción de sustancias específicas como metales pesados y metaloides (Alvarez-Cruz & Garrido-Hoyos, 2019). Estos adsorbentes tienen un papel muy importante, ya que se encuentran en la naturaleza y pueden frenar el desplazamiento de trazas de metales, de ahí su gran importancia (Rovira et al., 2008).

La Goethita  $\alpha$  –  $FeO(OH)$  es uno de los óxidos más importantes de hierro, perteneciente a los oxihidróxidos, se puede encontrar en regiones húmedas y/o semiáridas y también se puede sintetizar a nivel laboratorio, sirve como modelo para muchas investigaciones por su química superficial, estructural y su morfología cristalina ha sido empleada en la adsorción de varios aniones, cationes y compuestos orgánicos (Atkinson et al., 1967;

Alvarez-Cruz & Garrido-Hoyos, 2019; Cornell & Schwertmann, 2006) (Liu et al., 2013).

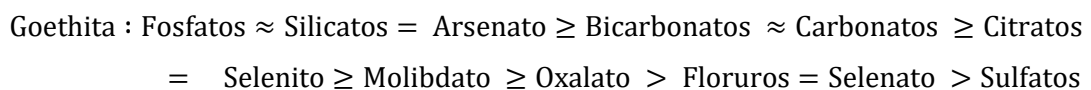
El selenito Se(IV) muestra mayor afinidad en la superficie de los oxihidróxidos a diferencia del selenato Se(VI) (Parida et al., 1997; Zelmanov & Semiat, 2013). La adsorción de selenito [Se(IV)] es más alta en pH bajos y va decreciendo conforme va aumentando el pH:



Donde  $S - OH$  es el grupo hidroxilo de la superficie;  $\equiv S - SeO_3^-$  y  $\equiv S - HSeO_3$  son las especies adsorbidas y  $k_1$  y  $k_2$  reflejan la afinidad química (constantes intrínsecas) (Balistreri & Chao, 1987). La adsorción se puede llevar en valores mayores del  $pH_{pzc}$ , lo cual es indicativo que la superficie está cargada negativamente, la adsorción se lleva a cabo por la combinación de efectos químicos y electrostáticos (Parida et al., 1997).

La sorción del selenio sobre la Goethita fue estudiada por Espectroscopia de Absorción de Rayos X extendida de Estructura Fina (EXAFS), donde se observó que se lleva a cabo por la formación de complejos de esfera interna para el selenito Se(IV) y de esfera externa para el selenato Se(VI) (Hayes et al., 1987; Rovira et al., 2008). La formación de complejos en la solución (agua), se basa en que el ión metálico reacciona como un ácido de Lewis, mientras que los otros grupos funcionales que se unen al ión metálico actúan como base de Lewis (Zhang & Sparks, 1990; Manceau, & Charlet, 1994).

Autores como (1987) Balistreri & Chao sugieren que la presencia de aniones interfiere con la adsorción del Selenio sobre la Goethita al competir por los sitios activos y los colocaron en función de su afinidad:



La Birnesita  $M_x MnO_2 \cdot 1.5 (H_2O)$  es una mineral que se encuentra fácilmente como producto de aleación en depósitos de minerales que son ricos en Mn. Está formado por láminas de octaedros  $[MnO_6]$ , donde los cationes se sitúan en las aristas, junto a la molécula del agua, para compensar su electronegatividad (Valencia et al., 2010; Post, 1999).

Las diferentes variaciones en su estructura dependen de la síntesis ácida o alcalina, variando su morfología y parámetros de los cristales (McKenzie, 1980). Al ser sintetizado su capacidad es muy amplia para diversas áreas, ya que en su estructura se encuentran diferentes estados de oxidación del manganeso (Mn), que permite diferentes propiedades únicas y pronunciadas como la adsorción y el intercambio iónico (Xhaxhiu, 2015).

Saeki & Matsumoto, determinaron que existe una remoción del Se(IV) a diferentes valores de pH entre 4 a 10, ya existe una fuerte afinidad por el Fe y Mn, a pesar de que los valores del área superficial eran relativamente bajos de (10.2 m<sup>2</sup>/g). (Saeki & Matsumoto, 1994). Mientras que en el óxido de Mn amorfo se observó una mejor remoción con una área superficial de 38.3 m<sup>2</sup>/g. Investigaciones realizadas por Villalobos, determinaron que la sorción a un pH entre 5 a 7 en el selenito Se(IV), se lleva a cabo en la capa de Mn(III) y/o Mn(II) y no en los octaedros de Mn(IV) y esto fue analizado por EXAFS (Villalobos, 2015).

La Alunita es un mineral, su fórmula general  $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$  donde A puede estar representada por [Na, K, Ca, Pb, Ba, Sr, Ce] y B por cationes como: (Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>), se pueden formar más de 40 compuestos distintos, en la naturaleza se puede encontrar en la meteorización, en ambientes marinos, lustres, magmáticos -hidrotermales y en rocas metamórficas (Maubec et al., 2012). La Alunita tiene un gran potencial como adsorbente ya que tiende a tener alta área superficial que favorece la adsorción (Kurata et al., 1984). También se pudo observar que al tratar la Alunita se puede aumentar su área, calcinándola a 800°C (Özacar, 2003). Se ha investigado solo la remoción con fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) el cual muestra un gran potencial, ya que su capacidad máxima de adsorción de 188 mg/L, en una área superficial de 153 m<sup>2</sup>/g.

A continuación se representan las ventajas, desventajas y los porcentajes de remoción (Tabla 2-2) de cada tecnología, que dependen directamente de las propiedades de la especie de selenio y repercuten en el porcentaje de remoción.

Tabla 2-2. Desventajas y ventajas de las tecnologías para la remoción de Selenio (Warner et al., 2012).

Tecnologías	Ventajas	Desventajas	Porcentaje de remoción %	Referencia
<b>Membranas (RO, NF)</b>	Alta eficiencia			
	Sistema compacto y fácil de operación	Alto costo energético	>90	(Richards et al., 2011)
	Genera aguas de alta calidad			
<b>Evaporación</b>	Menor costo si usa energía solar	Dejan una gran huella de contaminación	0	(Manning & Burau, 1995; Gao et al., 2007)
		Dependen del clima		
<b>Intercambio iónico</b>	Extracción selectiva	Competencia de aniones sulfato	50-90	(Stefaniak et al., 2018)
		Requieren un tratamiento adicional		
<b>Electrocoagulación</b>	Ampliamente implementado	Pretratamiento complejo (neutralización con cal y sedimentación)	>95	(Staicu et al., 2015)
	Eliminación simultánea de metales pesados	Altos costos de operación y mantenimiento		
<b>Adsorción</b>	Puede ser regenerado el adsorbente	La capacidad de adsorción depende del pH	70-99	(Atkinson et al., 1967; Babel & Kurniawan, 2003)
	Se puede recuperar el metal pesado	Interferencia con los aniones fosfatos, sulfatos, cromatos y fluoruros		
	Fácil de operar			
<b>Eliminación (Fitorremediación)</b>	De bajo costo	Requiere un gran área para realizar el proceso	40-60	(Stefaniak et al., 2018; He et al., 2018)
	Tecnología sustentable	Requiere un pretratamiento		
	Amigable para el ambiente	Proceso muy lento		
		La presencia de compuestos tóxicos		

afecta el desempeño de este tratamiento

<b>Reducción microbiana</b>	Capaz de eliminar Se a $<5 \mu\text{g/L}^{-1}$	Requiere un pre- y post- tratamiento.	58-90	(Holmes & Gu, 2016; He et al., 2018; Stefaniak et al., 2018)
	La presencia de nitrato aumenta la cantidad de carbono			

### 2.5 Descripción de la Adsorción

La adsorción es un proceso de separación que se ha empleado en el tratamiento de aguas, el cual permite remover sustancias de un medio acuoso, en la que ciertos elementos de un fluido se transfieren a la superficie sólida, como lo son los iones o compuestos de metales y/o metaloides (He et al., 2018). El medio que proporciona la superficie para adsorción se llama adsorbente, mientras que la solución acuosa se llama adsorbato, el proceso inverso se denomina desorción (Figura 2-5), (Babel & Kurniawan, 2003; Worch, 2012).

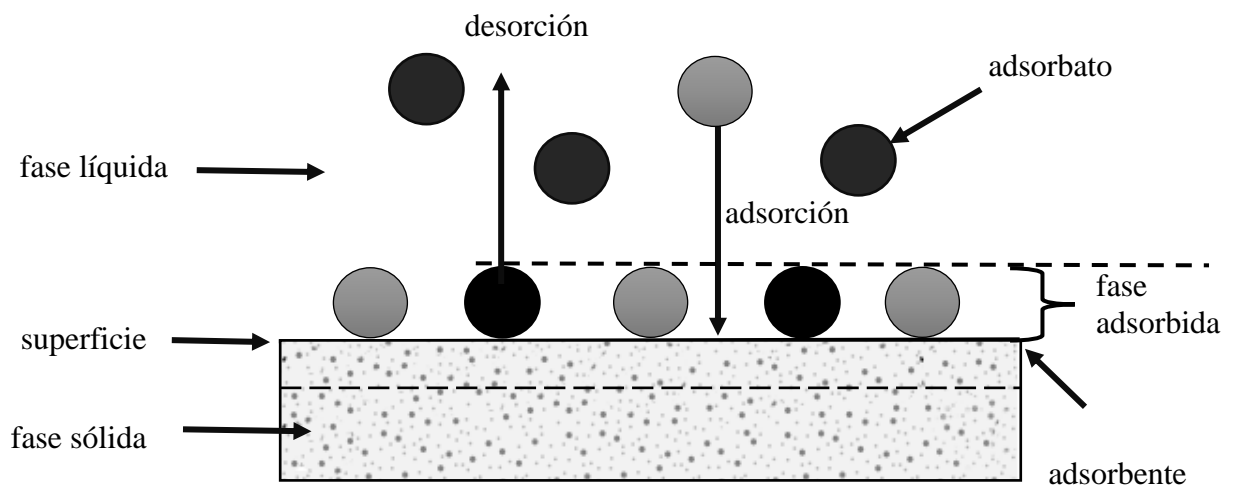


Figura 2-5 Esquemización de la adsorción (Worch, 2012).

Se puede distinguir 3 tipos de adsorción la fisisorción, la quimisorción, y el intercambio iónico, dependiendo la interacción que exista entre el soluto y el adsorbente a continuación, se definen sus características Tabla 2-3:

Tabla 2-3.-Clasificación de la adsorción dependiendo de la unión de las especies involucradas (Babel & Kurniawan, 2003; Chekwube & Okechukwu, 2012)

Fisisorción	Quimisorción	Intercambio iónico
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fuerza de Van Der Waals</li> <li>▪ Fuerzas de London</li> <li>▪ Carácter Exotérmico de 4-40 KJ/mol</li> <li>▪ Poco selectivo</li> <li>▪ Proceso reversible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Enlaces Covalentes</li> <li>▪ Carácter Exotérmico de 40-800 KJ/mol</li> <li>▪ Interacciones específicas en la superficie y contaminante</li> <li>▪ Temperatura en aumento (reacciones)</li> <li>▪ Requiere energía de activación</li> <li>▪ Es un proceso irreversible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Unión electrostática de especies iónicas al sitio de carga opuesta</li> </ul>

La adsorción de los metales pesados se puede llevar a cabo, mediante un intercambio iónico, una coordinación, una quelación, una interacción electrostática y /o la combinación de estos mecanismos. Esto está determinado por el tipo de características y propiedades que tiene el adsorbente, como la textura del material (el tamaño del adsorbente, la porosidad, la densidad del adsorbente, la distribución de tamaño de poros y su distribución y área superficial específica) (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010). Las condiciones de adsorción están determinadas por el pH, temperatura, masa de adsorbente, volumen del agua tratada, tipo de sistema de adsorción y la interferencia de otros iones más afines. (Moreno et al., 2018).

## 2.6 Modelos de la Adsorción

### 2.6.1 Cinética de sorción

El estudio de la dinámica de la adsorción describe la manera como es tomado el soluto, la tasa de adsorción del soluto, y el tiempo de residencia de adsorción del adsorbato en la interfaz de solución sólida. La cinética química da información sobre rutas de reacción y los tiempos para alcanzar el equilibrio, esto depende de las características físicas y/o químicas del material sorbente (Saha & Orvig, 2010).

Algunos de estos diferentes modelos con los que se describe la cinética son: el modelo de Pseudo-primero orden, el de Pseudo-segundo orden, el modelo cinético reversible, el modelo cinético de segundo orden de Ritchie, el modelo cinético de Elovich y el modelo de difusión intra-partículas, estos modelos se analizan en la Tabla 2-4 (Tejada et al., 2014).

Tabla 2-4 Modelos cinéticos de adsorción ( (Wang & Qin, 2005; Worch, 2012))

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros	Suposiciones de cada modelo cinético
Pseudo-primero orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e$ =Capacidad de adsorción sorbido al equilibrio por el adsorbente (mg/g) $q_t$ =Capacidad de adsorbato sorbido en el tiempo por el adsorbente (mg/g) $k_1$ =Es la constante de pseudo primer orden (min <sup>-1</sup> )	- Se basa en la suposición de que cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente.
Pseudo-Segundo orden	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$	$k_2$ =Es la constante de pseudo segundo orden (min <sup>-1</sup> ) $q_e$ =Capacidad de adsorción sorbido al equilibrio por el adsorbente (mg/g) $q_t$ =Capacidad de adsorbato sorbido en el tiempo por el adsorbente (mg/g)	- Se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente
Ecuación de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha$ =es la constante de la ecuación de Elovich (mg/g min) $q_t$ =Capacidad de adsorbato sorbido en el tiempo por el adsorbente (mg/g)	- Supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden.
Difusión intraparticular	$q_t = k\sqrt{t}$	$q_t$ =Capacidad de adsorbato sorbido en el tiempo por el adsorbente (mg/g) K= Constante de difusión	- Supone el transporte externo de la masa, la difusión intraparticular y la adsorción en sitios de los poros suponiendo una estructura poros homogénea.

### 2.6.2 Isotermas de adsorción

Las isothermas de adsorción se emplean para correlacionar la actividad o equilibrio entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente y la concentración del adsorbato en la solución, en condiciones específicas. Se han propuesto, una variedad de ecuaciones de las isothermas, algunas que tienen un fundamento teórico y otras un carácter más empírico (Tejada et al., 2014).

Algunas de estas teorías, se pueden utilizar para describir la adsorción simultánea de dos o más componentes. A continuación en la Tabla 2-5, se muestran los diferentes modelos, ecuaciones y características a utilizar, la isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dunin-Radushkevich (Thomas & Crittenden, 1998; Tejada et al., 2014).

Tabla 2-5 Modelos de los isothermas de adsorción (Pinzon-Bedoya, et al., 2009; Chekwube & Okechukwu, 2012)

Isoterma	Ecuación	Definición	Tipo de Modelo
Langmuir (Adsorción por afinidad)	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e$ =Cantidad adsorbida por masa del adsorbente. (mg/g). $C_e$ =Concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida(mg/L). $K_L$ (L/mg) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorción por monocapa.</li> <li>- Superficie completamente homogénea.</li> <li>- Un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción.</li> <li>- Una interacción despreciable entre las moléculas.</li> </ul>
Freundlich (Adsorción por intercambio iónico)	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$q_e$ =Cantidad adsorbida por masa del adsorbente. (mg/g) $C_e$ =Concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida(mg/L) $n$ =constante de capacidad y la intensidad de adsorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie.</li> <li>- Sin límite en la carga máxima de adsorción.</li> <li>- Muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie, heterogénea.</li> <li>- Se describe por medio de una ecuación exponencial.</li> </ul>
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T C_e$	$A_T$ = Constante de unión de equilibrio isotérmico de Temkin (L / g) $b_T$ = Constante isotérmica de Temkin $R$ = Constante de gas universal (8.314 J / mol / K) $T$ = Temperatura a 298K. $B$ = Constante relacionada con el calor de sorción (J / mol)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribución uniforme de energía.</li> <li>- Supone que el calor de adsorción (función de la temperatura)</li> </ul>
Dunin-Radushkevich	$q_e = (q_s)e^{-K_{ad}e^2}$	$q_e$ =Cantidad adsorbida por masa del adsorbente. (mg/g) $q_s$ =Capacidad teórica de saturación de isoterma (mg / g) $K_{ad}$ = Constante de isoterma de Dubinin – Radushkevich (mol <sup>2</sup> / kJ <sup>2</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Supone una superficie heterogénea</li> <li>- Distinguir la adsorción física y química de iones metálicos con su energía libre media.</li> </ul>



### 2.6.3 Parámetros termodinámicos de adsorción

Los parámetros termodinámicos permiten estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como evaluar el efecto que tiene la temperatura para comprender la viabilidad y la naturaleza del proceso de adsorción mediante el cambio de la energía Libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), la entalpia ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) (Anastopoulos & Kyzas, 2016).

A continuación en la Tabla 2-6, se pueden observar las ecuaciones para calcular los parámetros así como determinar si el proceso es espontáneo y viable o bien es no espontaneo y no es favorable (Tran et al., 2016).

A continuación en la ecuación 2-1 se presenta la contante de equilibrio  $K_C$  que es una contante adimensional de la que se parte para determinar los parámetros termodinámicos (Selçuk et al., 2017).

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (\text{Ec. 2-1})$$

Donde:  $C_s$  = Concentración del Selenio adsorbido sobre el medio adsorbente (mg/g) y la  $C_e$ = Concentración en equilibrio en la solución (mg/L).

Tabla 2-6 Parámetros Termodinámicos de la adsorción (Anastopoulos & Kyzas, 2016; Nwodika & Onukwuli, 2017)

Parámetros Termodinámico	Ecuación	Definición	Significado
Energía Libre de Gibbs	$\Delta G = -RT \ln K_c$	R= Constante universal de los gases (8.314 J/mol K) $K_c$ =Constante en equilibrio T=Temperatura en Kelvin (K)	$\Delta G < 0$ es un procesó espontáneo y es favorable $\Delta G > 0$ es un proceso no espontáneo. Y es desfavorable
Entalpia	$\Delta H^0 = \left[ \frac{R T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \left( \frac{K_{c2}}{K_{c1}} \right) \right]$	R= Constante universal de los gases (8.314 J/mol K) $T_1$ =Temperatura Inicial $T_2$ =Temperatura Final	$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico (Liberación de energía) $\Delta H > 0$ Proceso endodérmico (Consumo de energía)
Entropía	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$	$\Delta H$ = Entalpia $\Delta G$ = Energía libre de Gibbs T= Temperatura (K)	$\Delta S < 0$ Disminución de la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución $\Delta S > 0$ Aumento de la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución

## Capítulo 3 Metodología

La Figura 3-1 esquematiza la metodología que se utilizó para el desarrollo de cada una de las 3 etapas en las que se llevó a cabo la investigación de este trabajo. En la primera etapa se realizó las síntesis de los adsorbentes minerales, en la segunda etapa se llevó a cabo la caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y fisicoquímicas, en la tercera etapa se realizó el tratamiento del ajuste a los modelos cinéticos, isothermas y por último la desorción.

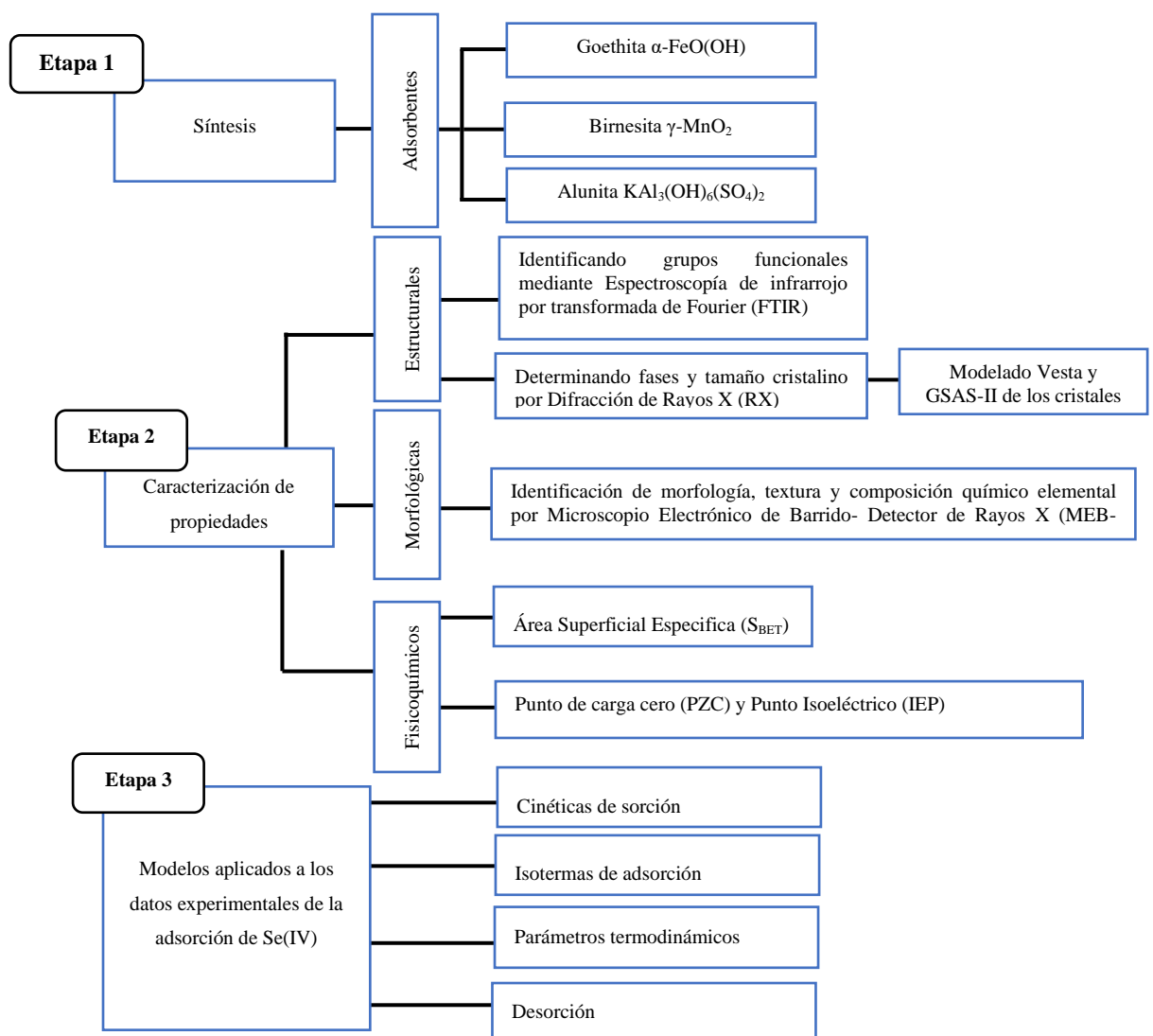


Figura 3-1.- Esquema metodológico del trabajo

### 3.1 Síntesis de los materiales adsorbentes

La metodología para la síntesis se planteó a partir de la propuesta de (Villacís-García et al., 2015) con el fin de obtener tamaños nanométricos y un área superficial mayor en cada uno de los adsorbentes y se describe a continuación:

Los reactivos empleados para cada una de las síntesis se detallan en el Anexo 1.

#### 3.1.1. Síntesis de Goethita $\alpha$ -FeO (OH)

La síntesis de la Goethita se preparó, a partir de dos soluciones, la primera fue de Sulfato de Hierro III  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a una concentración 1M y la segunda solución fue de Hidróxido de potasio (KOH) a 5M, sintetizadas utilizando el método de (Cornell & Schwertmann, 2006).

A continuación, se explica en la Figura 3-2 la síntesis que se implementó. En un vaso de precipitados de 2 L, se añadieron 720 mL de agua desionizada y se colocaron en agitación mecánica a 100 rpm, posteriormente se adicionarán 100 mL de la solución de sulfato de hierro a 1 M y por último se agregarán 180 mL de solución de hidróxido de potasio 5 M, 1 mL por minuto para su coprecipitación.

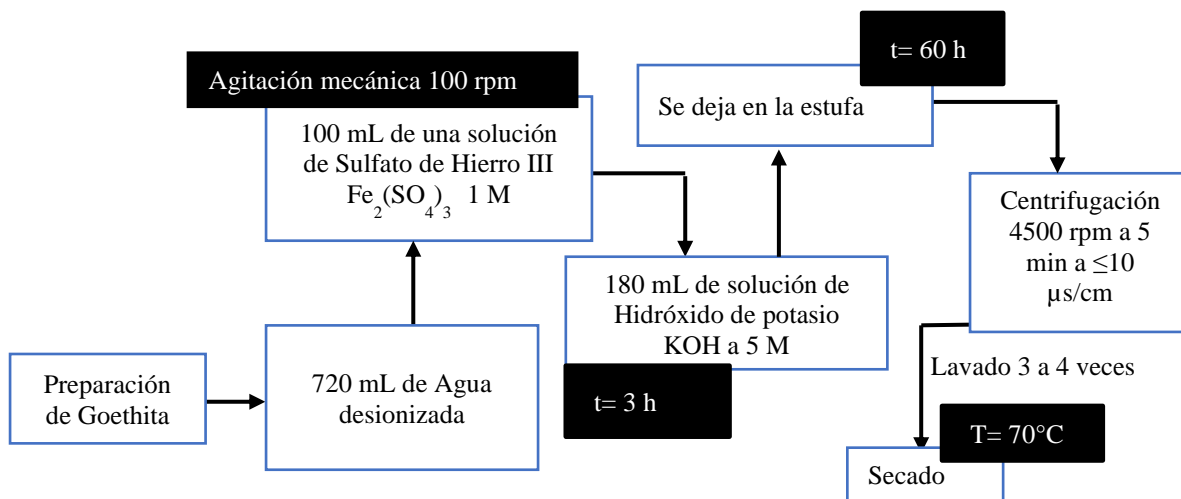


Figura 3-2 Esquema de la síntesis de la Goethita.

Una vez finalizada la coprecipitación se puso en horno marca Felisa modelo Fe-291AD, por 60 horas, en una botella de poliuretano para que finalice la reacción y posteriormente se lavó con agua desionizada para eliminar impurezas, hasta que alcanzó una conductividad menor a 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , se centrifugó durante 10 min a 4500 rpm para eliminar el exceso de agua y finalmente se procedió a secar a 70°C (Garrido-Hoyos & Romero-Velazquez, 2015).

Una vez que estaba seca la Goethita, se pulverizó con ayuda de un mortero cerámico, para tener una textura uniforme del medio (Goethita) y posterior se pasó por un tamiz de malla 70 con un tamaño de apertura de 0.20 mm. (Atkinson et al., 1967; Cornell & Schwertmann, 2006).

### **3.1.2. Síntesis de la Birnesita $\gamma\text{-MnO}_2$**

A continuación, se explica en el esquema en la Figura 3-3, la síntesis de la Birnesita, que se implementó. En primer lugar en un vaso de precipitados de 2 L se adicionaron 250 mL de hidróxido de potasio al 5 M y se colocaron en agitación mecánica a 100 rpm, posteriormente se agregaron 250 mL de la solución de sulfato de manganeso al 1 M y a los 35 minutos, se agregaron 250 mL de la solución de permanganato de potasio a 1 M, colocando 1 mL por minuto para su coprecipitación (Händel et al., 2013a).

Se dejó en una botella de poliuretano 24 horas y después se lavó con agua desionizada hasta obtener un  $\text{pH} > 7$ , para eliminar impurezas, se centrifugó para eliminar el exceso de agua y se dejó secar a una temperatura de 70°C en el horno marca Felisa modelo Fe-291AD. Una vez seco se homogenizó la muestra en un mortero y se pasó por una malla 70 de tamaño de apertura de 0.20 mm y se almacenó para ser utilizado posteriormente.

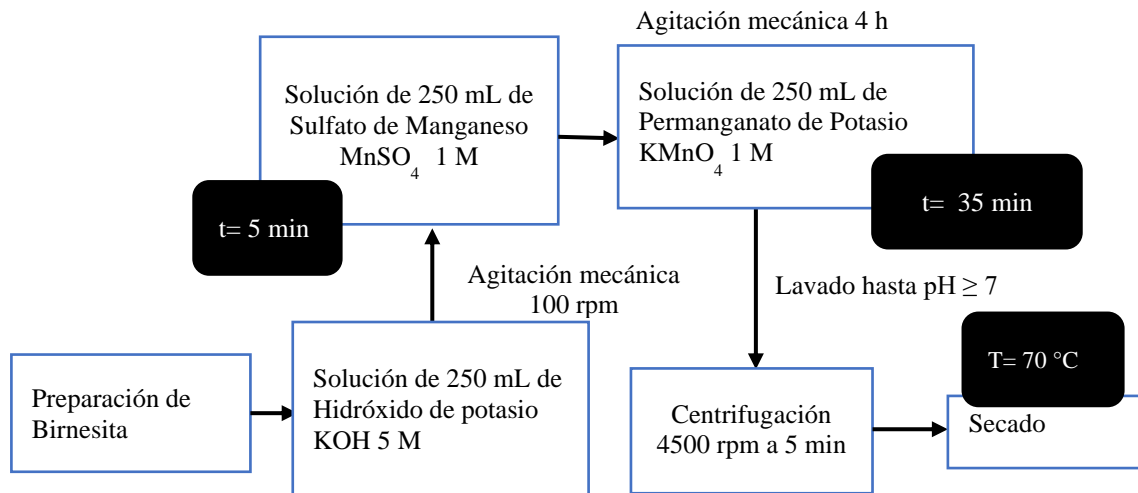


Figura 3-3 Esquema de la síntesis de la Birnesita.

### 3.1.3. Síntesis de la Alunita $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$

En la Figura 3-4 se explica cómo se llevó a cabo la síntesis para preparar la Alunita mediante la metodología de Paszkowicz & Ynowska, (1994) modificada.

Primero se prepararon las soluciones requeridas y posterior a ello, en un vaso de precipitado de 2 L, se adicionaron 250 mL sulfato de aluminio, se puso en agitación mecánica a 100 rpm, una vez en agitación constante se agregaron los 250 mL de la solución de hidróxido de potasio, agregando 1 mL por minuto aproximadamente.

Se puso en la botella de poliuretano el coprecipitado y se introdujo en la estufa durante 60 horas aproximadamente, después se lavó hasta obtener un  $pH > 5$  eliminando impurezas y se centrifugo para eliminar el exceso de agua, finalmente se dejó secar a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Una vez liofilizado se puso en el mortero para tener un tamaño homogéneo, se tamizó con una malla 70 con un tamaño de apertura de 0.20 mm y se almacenó para su posterior uso.

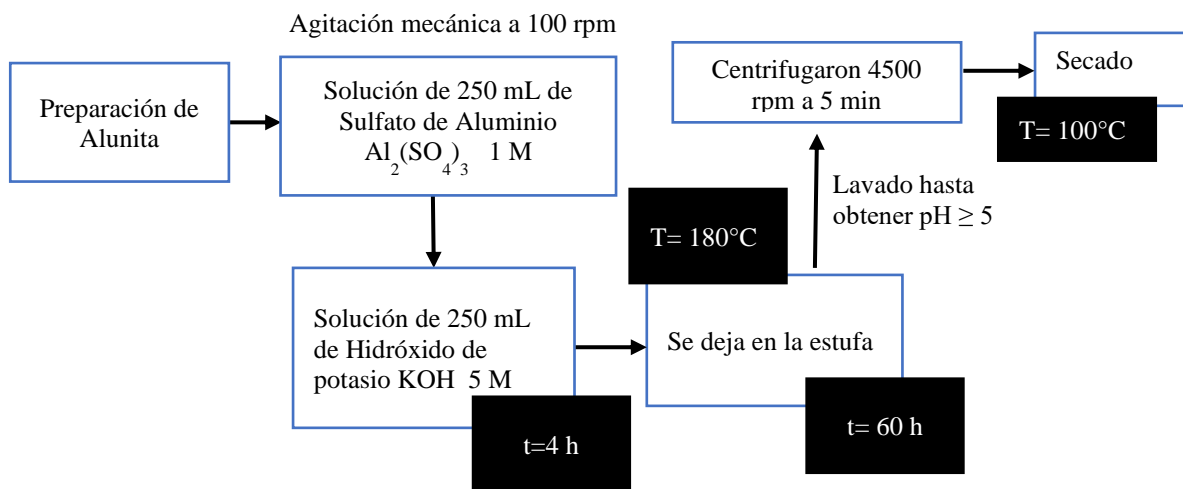


Figura 3-4 Esquema de la síntesis de la Alunita.

### 3.2 Caracterización de los materiales adsorbentes

La caracterización de los adsorbentes de (Fe, Mn, Al) se realizó para determinar sus propiedades estructurales, morfológicas y fisicoquímicas mediante las siguientes técnicas.

#### 3.2.1 Propiedades Estructurales

Las propiedades estructurales permiten conocer la estructura de los medios adsorbentes minerales determinando los grupos funcionales, el tipo de vibración, el tipo de cristal; porcentaje de cristalinidad, las celdas unitarias, mediante el análisis por Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (DXR).

### 3.2.1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica para identificar los grupos funcionales, tipos de enlace y conformaciones moleculares, presentes en compuestos orgánicos e inorgánicos, midiendo la adsorción de la radiación infrarroja sobre una gama de longitudes de onda (Stuart, 2004).

La molécula al adsorber la radiación infrarroja cambia su estado de energía vibracional o rotacional modificando el comportamiento de los electrones, haciendo que el enlace se estire flexione o gire según las leyes cuánticas (Stuart, 2015). Se puede observar en la Figura 3-5 que las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace dando lugar a un estiramiento o en el ángulo de enlace a una flexión, otros pueden estirarse en fase (estiramiento simétrico) o fuera de la fase (estiramiento asimétrico).

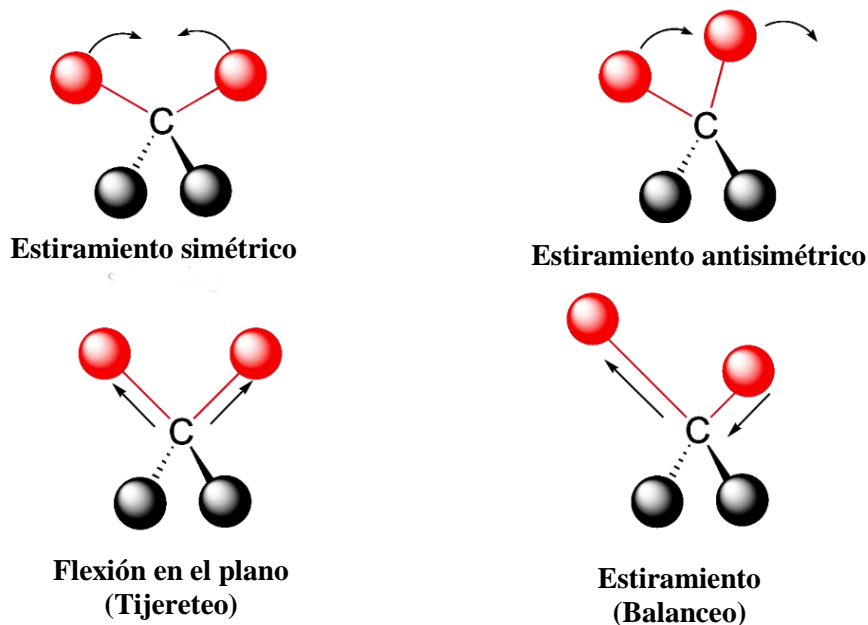


Figura 3-5 Movimientos más comunes en el IR (Stuart, 2004)

El espectro está representado por unidades de absorbancia o transmitancia, que miden la cantidad de luz absorbida por muestra, donde los picos y sus cimas indican el número de onda (Piqué & Vázquez, 2002).

En la Tabla 3-1 se pueden observar las 3 regiones en las que se divide el Infrarrojo extendiéndose desde los 10 a 14300  $\text{cm}^{-1}$

Tabla 3-1 Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo (Stuart, 2004).

Región	Transiciones características	Numero de longitud de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Infrarrojo Cercano	Sobre tonos y combinaciones fundamentales	14300-4000
Medio (IR)	Vibraciones fundamentales	4000-200
Próximo	Rotaciones	200-10

### 3.2.1.1.1 Protocolo experimental para el análisis por FTIR

El análisis por espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), se realizó con el equipo marca Shimadzu modelo IRAffinity-1S de la Figura 3-6, para los adsorbentes minerales de (Fe, Mn, Al), en los que se identificaron la similitud de las bandas de los medios adsorbentes, comparándolos con la base de datos almacenada en el equipo. Para realizar el análisis, se comprobó la calibración y el correcto funcionamiento del equipo, posterior a ello se puso el ATR para medir los medios adsorbentes, se limpió el porta muestras con alcohol y un algodón para evitar dejar residuos que contaminen la siguiente muestra a medir.



Figura 3-6 Equipo IR empleado marca Shimadzu modelo IRAffinity-1S



### 3.2.1.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X en polvo es una técnica para analizar la estructura y las propiedades microestructurales, empleada para la identificación de fases, la orientación, el espaciado interplanar, los parámetros de red, la calidad de los cristales e identificación del tipo de cristal (Warren, 1990), en función de su patrón de difracción.

Cuando un cristal es irradiado por el haz monocromático de una sola frecuencia de rayos-X, se miden su intensidad en diferentes ángulos para poder observar todos los planos interatómicos posibles detectando todos los picos de difracción posibles del polvo, que dará como resultado un difractograma teniendo la intensidad (I) frente al ángulo de flexión  $2\theta$ . La ecuación central para analizar los resultados es la ecuación de Bragg:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 3-1})$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X y  $d$  es el espacio del plano. Cada familia de planos atómicos paralelos se denota por el índice de Miller ( $hkl$ ). Las intensidades de las ondas difractadas dependen del tipo y disposición de los átomos en la estructura cristalina. Los cristales están conformados por celdas unitaria, que es la parte más simple en la estructura cristalina que se repite en diferentes planos reacomodándose para formar toda la red cristalina. Las celdas están representadas por  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y sus ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  (Hammond, 2009).

En la Tabla 3-2 se pueden observar los 7 sistemas cristalinos, resultados de las relaciones de diferentes parámetros dependiendo de su celda unitaria.

Tabla 3-2 Tipos de sistema cristalino y celda unitaria (Hammond, 2009; Jones, 2017)

Sistema Cristalino	Simetría esencial	Parámetros de celda unidad	Tipo de celda
Triclínico	Ninguna	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$P$
Monoclínico	2 y/o m para un eje	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	$P, C (I)$
Ortorrómbico	2 y/o m para tres ejes	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, C (A), I, F$
Tetragonal	4 para un eje	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, I$
Trigonal	3 para un eje	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$P (R)$
Hexagonal	6 para un eje	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	$P$
Cubico	3 para 4 direcciones	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, I, F$

### 3.2.1.2.1 Protocolo experimental para el análisis por Difracción de Rayos-X

Se efectuó el análisis de la difracción de rayos-X de las 3 muestras de sólidos en polvo para identificar las fases cristalinas. Se empleó el equipo difractómetro de rayos-X de la marca RIGAKU, modelo Smarttlab que cuenta con un tubo de rayos-X de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  y detector de alta velocidad D/teX. Para el procesamiento de cada muestra, se pesaron 80 mg que fueron colocados en el porta muestras para hacer el análisis del equipo de la Figura 3-7.

Se ajustaron en el software los datos al rango  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , tamaño de paso de 0.01 a una velocidad de 2 deg/min y con una energía de 40 kV y 44 mA.



Figura 3-7 Equipo Difractómetro de Rayos X de la marca RIGAKU, modelo Smarttlab

### 3.2.1.3 Software VESTA

El software VESTA es un sistema de visualización tridimensional para representar los datos estructurales y volumétricos. Los modelos pueden ser representados por esferas y barras, rellenos sólidos, poliédricos, estructura metálicas, de barras y termo-elipsoides. El modelado permite obtener los siguientes datos: el volumen poliédrico, el índices de distorsión, los alargamientos cuadráticos, la varianzas del ángulo de enlace, el número efectivo de coordinación, la distribución de cargas, la sumas de valencia de enlace (Momma & Izumi, 2008).

El modelo poliédrico se emplea frecuentemente debido a que se pueden observar los átomos interiores y los enlaces para lograr una perspectiva más amplia tridimensionalmente. Para representar la estructura se introdujo el grupo espacial, las posiciones de las celdas y los parámetros de red calculados en el software March!. Una vez representada la estructura se puede observar en el eje a, b, o c.

### 3.2.1.4 Software GSAS-II

El sistema de análisis de estructura general GSAS-II es un software que realiza cálculos cristalográficos para analizar los datos de los difractogramas que permite la integración de imágenes bidimensionales, cálculo de tamaños de cristales, selección de picos, ajuste e indexación, extracción de intensidad, solución de estructura y el refinamiento de Rietveld, se puede integrar programación para poner restricciones al análisis (Toby & Von Dreele, 2014).

Para realizar el análisis con este software se realizó un refinamiento cristalino de los difractogramas, para determinar la estimación del tamaño de la estructura y la fracción de la fase. Se integró el CIF calculado anteriormente en VESTA, el análisis creó una imagen de acuerdo con el modelo que correspondía ya sea uniaxial, isotrópico y/o elipsoidal indicando el tamaño ecuatorial y axial en su caso.

### 3.2.2 Propiedades Morfológicas

Las propiedades morfológicas nos permiten conocer la rugosidad, la forma y la geometría de la superficie de las partículas de los adsorbentes, mediante el empleo de la Microscopia Electrónica de Barrido-Detector de Rayos X (MEB-EDS), que influirá en la adsorción por la variación de sus morfologías y su composición química las cuales nos permitirán una buena interacción o repercutirán en la adsorción

#### 3.2.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido- Detector de Rayos X (MEB-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación, con una alta resolución y apariencia tridimensional de materiales orgánicos e inorgánicos en escala nanométricas (nm) o micrométricas ( $\mu\text{m}$ ) proporcionándonos información de la morfología de los materiales analizados. Cuando se analiza la muestra también por Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se pueden identificar la composición química elemental in situ de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) construye las imágenes a partir de la emisión de electrones que inciden sobre la muestra (Lantes-Suárez et al., 2011), el análisis por (EDS) consiste en bombardear con un haz de electrones la muestra, los electrones bombardeados chocan con otros electrones, midiendo las cantidades de energía, y generando un espectro con crestas correspondientes a los niveles de energía, que corresponden a cada elemento.

##### 3.2.2.2.1 Protocolo experimental para el análisis por SEM-EDS

Para determinar el análisis de la morfología de las muestras de los adsorbentes minerales, Goethita, Birnesita y Alunita las muestras se colocaron en la cinta de doble cara, posterior a ellos se recubrieron con una capa fina de oro que le otorga el carácter conductor y se prosiguió con el análisis, en el equipo FEI Helios NANOLAB 600.

Una vez finalizado el análisis en SEM se siguió con el análisis de la composición química elemental por la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, tomando diferentes punto dentro de las micrografías obtenidas por SEM.

### **3.2.3 Propiedades Físicoquímicas**

Las propiedades fisicoquímicas nos proporcionan la información como la distribución del tamaño de poro, el área superficial, la rugosidad empleando la técnicas de fisisorción, las cuales tendrán una gran influencia en la velocidad de transferencia de masa así como estimar la carga superficial dependiente del pH del material mediante determinación del punto de carga cero (PZC) y el punto Isoeléctrico IEP, mediante la cual puede afectar o favorecer la adsorción.

#### **3.2.3.1 Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ )**

La fisisorción o adsorción física mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), es una técnica aceptada, para analizar las superficies específicas de las partículas de los materiales, para determinar los poros, su morfología, conectividad y la distribución de tamaños (Fagerlund, 1973).

La determinación del área superficial específica se obtiene a partir de la adsorción del nitrógeno sobre la superficie de las partículas, una vez que la superficie está llena completamente por las moléculas de nitrógeno, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las del gas que dependen de la presión y la temperatura (Colpas et al., 2017). Las isotermas de adsorción son el resultado de la presión de vapor relativa y la cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante, se clasifican en 6 clases dependiendo de la interacción con el sólido como se ve en la Figura 3-8.

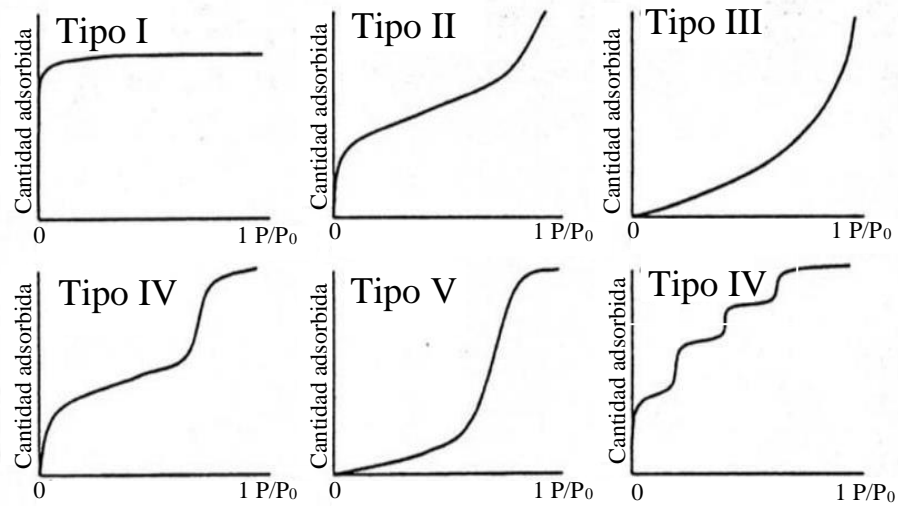


Figura 3-8 Clasificación de las isothermas de adsorción. Tomado de (Gregg & Sing, 1982).

Las isothermas muestran dos procesos, el primero es la adsorción y el segundo la desorción, la clasificación de los isothermas depende del tipo de sólido analizado, en el tipo (I) es característico de sólidos microporosos, el tipo (II) de sólidos macroporosos, el tipo (III) de la interacción baja entre el adsorbato-adsorbente, el tipo (IV) de sólidos mesoporosos, el tipo (V) de la interacción adsorbato-adsorbente pero en el tramo final no es asintótico y el tipo (VI) sólido con superficie con porosidad muy uniforme.

La formación de una histéresis en el rango de multicapa se asocia con la condensación capilar en la estructura mesoporosa, se ha definido en 4 tipos de ciclos de histéresis en la Figura 3-9.

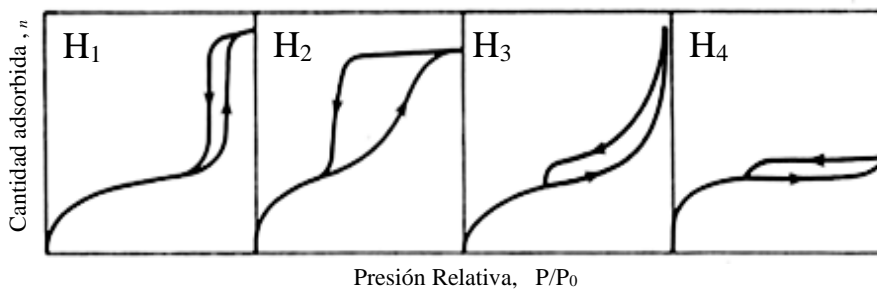


Figura 3-9 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC. Tomado de (Gregg & Sing, 1982).

La histéresis de tipo H1 se observa en materiales mesoporosos, con una distribución de tamaños de poro muy estrecho y partículas esféricas, las del tipo H2 son mucho más anchas que la anterior y ocurre con materiales de distribución de tamaño no definidas. Las del tipo H3 son características de partículas laminares y poros flexibles, mientras que las H4 contienen poros en forma de rendija muy estrechos y presentan presiones relativas altas.

De acuerdo con la IUPAC la clasificación de los poros se organiza de acuerdo con la amplitud ( $d$ ) del poro en las partículas.

- (i) Microporos ( $d < 2$  nm)
- (ii) Mesoporos ( $2 \text{ nm} < d < 50$  nm)
- (iii) Macroporos ( $d > 50$  nm)

#### 3.2.3.1.1 Protocolo experimental para el análisis de Fisisorción

El análisis de las muestras se realizó en el equipo Micromeritics modelo ASAP 2020 que se observa en la Figura 3-10, consistió en pesar 1 gramo de la muestra cuidadosamente en la celda y posterior a ello en el software del equipo Quantachrome se ajustaron las rampas de temperatura de 50° hasta 100°C.

Las muestras fueron desgasificadas durante 12 horas, con N<sub>2</sub> a una pureza de 99.999% una vez lista la muestra se pasa a la otra estación del análisis. La celda es sumergida en el nitrógeno líquido, para facilitar el equilibrio químico rápidamente, mientras el equipo realiza pruebas de adsorción, que relacionan la temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas.



Figura 3-10 Equipo Micromeritics modelo ASAP 2020

### 3.2.3.2 Punto de Carga Cero (PZC) y Punto Isoeléctrico (IEP)

El punto de carga cero (PZC) está definido como el valor del pH en la cual la carga externa e interna de las partículas de la superficie del adsorbente es neutra, es decir tiene el mismo número de sitios positivos y negativos, determinado por titulaciones potenciométricas Figura 3-11. Y el punto isoelectrico (IEP) es el valor que corresponde a las cargas superficiales del material, obtenido a través de mediciones electrocinéticas (Villa & Anaguano, 2013).

Los valores que se obtienen son el resultado de poner en suspensión los adsorbentes en soluciones electrolíticas, donde se desarrollará una carga superficial a partir de la disociación de los grupos hidroxilos superficiales de la superficie del material y darán como resultado la formación de complejos de los iones del electrolito empleado. Las



superficies pueden comportarse como intercambiadores de cationes que tienen carga negativa o bien como intercambiadores de aniones con carga positiva, esto dependerá del pH de la solución del electrolito empleado (Nasiruddin Khan & Sarwar, 2007).

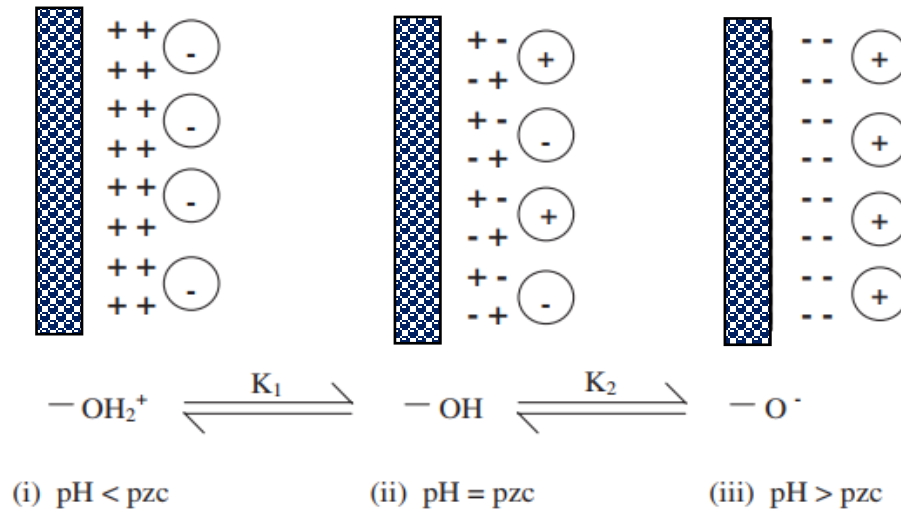


Figura 3-11 Representación visual de protonación / desprotonación en la superficie del adsorbente (Nasiruddin Khan & Sarwar, 2007).

### 3.2.3.2.1 Protocolo experimental para el análisis de Punto de Carga Cero (PZC) y el Punto Isoeléctrico (IEP)

Los experimentos para determinar PZC y IEP se llevaron a cabo en tubos de polietileno Labcon (North America). Se prepararon dos soluciones una de NaOH y otra de HCl a una concentración de 0.1 M, seguido después se prepararon 500 mL de las soluciones a diferentes pHs desde el 1 hasta el 13 adicionando gotas de las soluciones de NaOH y HCl para ajustar.

Posterior a ello, se midieron 50 mL de las soluciones de pH anteriormente preparadas con una probeta y se vertieron en los tubos de polietileno a los cuales se adicionó 0.1 g de los adsorbentes (Goethita, Alunita y Birnesita). Posterior a ello, se colocaron en el baño de agitación a 150 rpm y 25°C. Para determinar el IEP, se agitó durante 2 horas y posterior a ello se midió el potencial zeta, con el equipo Microtrac Zeta Check (Figura 3-12). La medición consistió en verter 15 mL de la muestra homogenizada dentro de la celda de

marfil e inmediatamente colocar el pistón, posterior a ello la celda se pone en el equipo, el cual nos dará el valor en mV.

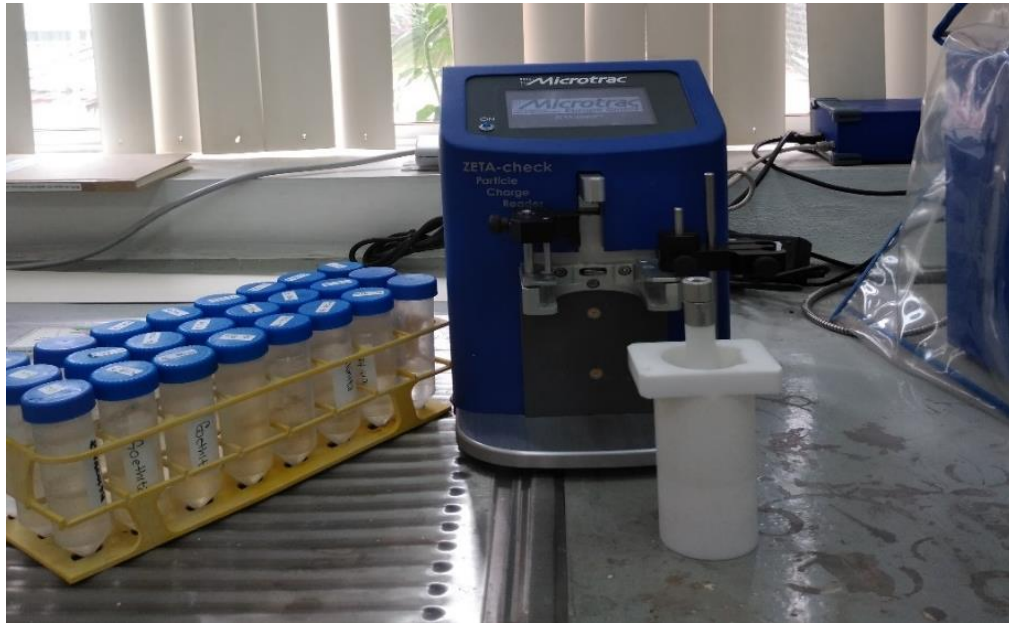


Figura 3-12 Equipo de potencial zeta con el equipo Microtrac Zeta Check

Para la determinación del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) se dejó transcurrir un periodo de 48 horas, bajo la misma agitación, y la misma temperatura, una vez finalizado el tiempo se midió el pH con el potenciómetro (Villa & Anaguano, 2013).

### 3.3 Tipo de agua a utilizar

El agua que se empleó, para la experimentación se obtuvo de la mina de Chihuahua, debido a que contiene Selenio, debido al procesamiento de elementos de valor económico como Au, Ag, Cu, Pb del proceso de flotación, la cual contenía muchos sólidos, como se observa en la Figura 3-13 (a), por lo cual fue necesario centrifugar a 5000 rpm empleando el equipo OHAUS FRONTIER™ S816R durante 15 minutos, para eliminar los sólidos del agua, como se observa en la Figura 3-13 (b).



Figura 3-13 a) Agua de relave de mina de chihuahua, b) Centrifugadora marca OHAUS FRONTIERTM S816R

### 3.4 Estudio de la Adsorción del selenio

Inicialmente se preparó la solución del Selenito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ), para adicionar una alícuota al agua de mina, para obtener una concentración inicial de 0.100 mg/L y 1 mg/L y poder modelar las cinéticas e isotermas, para comparar como varían sus capacidades de adsorción entre cada uno de los medios adsorbentes. Las temperaturas que se emplearon fueron de 30°, 40° y 50°C, para determinar las constantes termodinámicas. Para determinar la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción se emplearon las fórmulas que aparecen en el Anexo 2.

#### 3.4.1 Cinéticas de sorción

Los experimentos para determinar las constantes cinéticas y determinar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, al adsorber el selenio se realizó mediante el siguiente procedimiento, en tubos de polipropileno de 50 mL se midieron con una probeta 50 mL del agua de mina.

Para realizar las cinéticas se ocuparon dos concentraciones de agua de mina, la primera fue a una concentración de 0.100 mg/L y la segunda de 1 mg/L de selenio, empleando 0.1 g del adsorbente sintetizado en cada tubo, a un pH 8.5 aproximadamente, manteniéndose en agitación de 150 rpm para promover la interacción entre la solución y el sólido adsorbente, hasta alcanzar el equilibrio.

Se filtraron las muestras con membranas de 0.45  $\mu\text{m}$ , marca Whatman, para separar el sobrenadante de los medios adsorbentes y posteriormente analizar el sobrenadante por medio del método diamino benzidina, para determinar la concentración de selenio mediante espectrofotometría, mediante un espectrofotómetro de UV-VIS Shimadzu 1800.

### 3.4.2 Isoterma de sorción

Las pruebas para determinar las isotermas de sorción de selenio se realizaron en tubos de polipropileno utilizando 50 mL de agua de mina, a concentraciones 0.100, 0.300, 0.500, 0.700, 1, 1.5 mg/L de Selenio (IV).

Se adicionó a cada tubo de 50 mL de polipropileno 0.1 g de cada uno de los adsorbentes, manteniendo una agitación de 150 rpm para promover la interacción durante 96 horas, a temperaturas de 30, 40 y 50 °C.

Una vez finalizada la agitación, se filtraron las muestras con membranas de 0.45  $\mu\text{m}$ , marca Whatman. El sobrenadante se analizó por el método diaminobenzidina para determinar la concentración de selenito, su análisis se realizó en el equipo de espectrofotometría UV-VIS, los resultados experimentales fueron analizados con los modelos propuestos.

### 3.4.3 Desorción

La desorción se llevó a cabo empleando solo los adsorbentes recuperados de la concentración de 1 mg/L de selenito, estos se dejón secar a temperatura ambiente hasta que su peso fue constante.

Se peso por duplicado un aproximado de 50 mg del adsorbente y se puso en las soluciones 1 M y 5 M de KOH para promover la desorción durante un periodo de dos horas. Posteriormente a ellos se determinó la concentración del selenio y si se liberaban componentes principales de iones de los material adsorbente de Al, Fe y/o Mn.

### 3.4.4 Termodinámica de adsorción

Las pruebas para determinar los parámetros termodinámicos se realizaron con las isotermas que se describen en el apartado 3.4.2, de esta sección a las temperaturas de 30, 40 y 50°C. Los parámetros termodinámicos se calcularon con las ecuaciones que están en la Sección 2 del Marco Teórico del apartado 2.6.3.

### 3.5 Técnicas analíticas para la caracterización del agua de relave

Las técnicas analíticas, que se describen a continuación en la Tabla 3-3, fueron las que se emplearon para determinar las características y propiedades fisicoquímicas del agua del relave minero, se detallan en el Anexo 3.

Tabla 3-3 Técnicas analíticas para determinar las propiedades fisicoquímicas del agua de relave minero.

Parámetro Físicos	Técnica analítica	Parámetro Químicos	Técnica analítica
Color*	NMX-AA-045-SCFI-2001	pH*	NMX-AA-008-SCFI-2011
Conductividad*	NMX-AA-093-SCFI-2000	Alcalinidad	NMX-AA-036-SCFI-2001
Turbiedad	NMX-AA-038-SCFI-2001	Dureza Total	NMX-AA-072-SCFI-2001
Sólidos Totales (ST)	NMX-AA-034-SCFI-2015	CN <sup>-1</sup> Total	NMX-AA-058-SCFI-2001
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	NMX-AA-034-SCFI-2015	Nitratos	NMX-AA-079-SCFI-2001
Sólidos Disueltos Totales SDT	NMX-AA-034-SCFI-2015	Nitritos	NMX-AA-099-SCFI-2006
		Fluoruros	NMX-AA-077-SCFI-2001
		Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2001
		Sulfatos*	NMX-AA-074-SCFI-2014
		Metales pesados: Ca, Na, Mg, K, As, B, Co, Hg, Cr, Cd, Cu, Ni, Se*, Zn, Pb, Fe, Sr, Tl y V	NMX-AA-051-SCFI-2016

\*Es importante ir monitoreando estos parámetros del agua del relave minero para poder observar los cambios antes y después de la adsorción.

#### 3.5.1 Determinación de Selenio

Para la determinación de Se(IV) se ocupó el método de diaminobenzidina que desarrolla un color amarillo, como se puede observar en la Figura 3-14 y se empleó el equipo UV Visible Modelo 1800 Shimadzu, a una longitud de onda de 420 nm para determinar fotométricamente la absorbancia vs concentración. Para cuantificar la concentración de Se(IV) en las muestras del agua de relave se realizó primero una curva de calibración a partir de disoluciones de un estándar de selenio, las concentraciones de las disoluciones fueron: 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.40, 0.50, 0.80, 1 mg/L. El método de diaminobenzidina para desarrollar el color consiste, en la adición 0.2 g del Reactivo de Dureza TitrVer, para eliminar interferencias de hierro sobre la muestra, subsiguientemente se le adicionaron 0.05 g de tetrahidrocloreuro de diaminobenciden. Se le añadieron 5 mL de la solución tipo sulfato pH 2 y se colocó en la parrilla de calentamiento

durante 5 minutos antes de alcanzar la ebullición, se puso a enfriar en un baño de agua, hasta que alcanzó la temperatura de 25°C, posterior a ello se colocó en un embudo de separación de 250 mL y se le adicionó 2.0 mL del estándar hidróxido de potasio a 12 N, para dar paso a la formación del complejo y por último se le añadieron 30 mL de tolueno, se homogenizó la muestra durante 30 segundos en el embudo, para posterior separar la fase acuosa de la fase orgánica, y finalmente se determina la concentración de Se(IV) en la fase acuosa en la celda del UV-Visible.



Figura 3-14 Determinación de Se(IV) por UV-VIS

En la Figura 3-15 se observa la recta obtenida de la calibración, de las disoluciones anteriormente preparadas que relacionan la concentración vs la absorbancia.

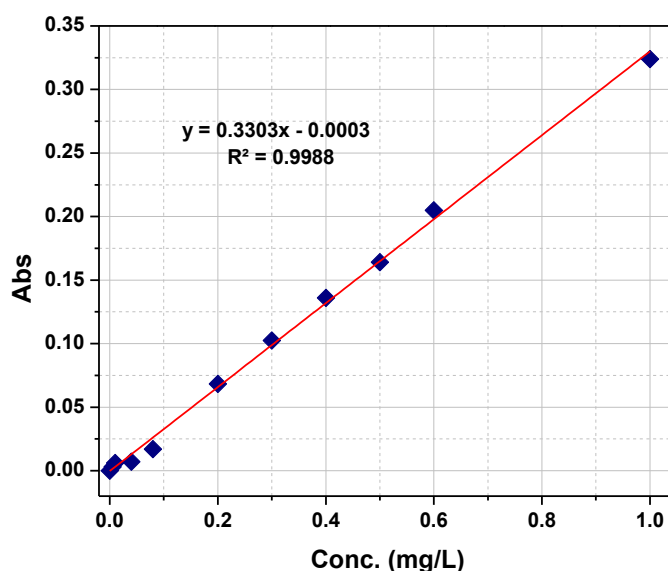


Figura 3-15 Curva de calibración del Selenio en el equipo UV-1800 Shimadzu UV-VIS

## Capítulo 4 Resultados y Discusión

### 4.1 Síntesis de los adsorbentes de metales Etapa 1

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la coprecipitación para la síntesis de los adsorbentes de los cuales se obtuvieron los siguientes rendimientos:

#### 4.1.1 Goethita $\alpha$ -FeO (OH)

Se realizaron un total de 4 síntesis para obtener la cantidad necesaria para llevar a cabo la adsorción, el peso de cada una de las síntesis obtenidas se determinó gravimétricamente. El rendimiento porcentual fue del 95% y en la Tabla 4-1 se pueden ver los valores obtenidos del rendimiento experimental, teniendo un promedio de 8.45 g de las 4 síntesis realizadas. En la Figura 4-1 se puede observar la Goethita sintetizada.



Figura 4-1 Goethita sintetizada

Tabla 4-1 Rendimiento de síntesis de Goethita.

Rendimiento Teórico	Rendimiento Experimental
8.90 g	8.45 g
	8.37 g
	8.48 g
	8.60 g
<b>Promedio</b>	<b>8.45</b>

En la ecuación 4-1 se muestra la reacción de la síntesis de la Goethita mediante la cual se realizó el cálculo del rendimiento teórico.





#### 4.1.2 Birnesita $\gamma\text{-MnO}_2$

El rendimiento porcentual obtenido a partir de la síntesis de la Birnesita fue excelente siendo del 99%. El rendimiento experimental se determinó gravimétricamente, el resultado se puede ver en la Tabla 4-2 así como el rendimiento teórico que se determinó estequiométricamente, en la Figura 4-2 se puede observar la Birnesita obtenida de la síntesis.



Figura 4-2 Birnesita sintetizada.

Tabla 4-2 Rendimiento de la Birnesita

Rendimiento Teórico	Rendimiento Experimental
36.21 g	35.86 g

En la ecuación 4-2 se puede observar la reacción de la Birnesita, mediante la cual se determinó el rendimiento teórico.



#### 4.1.3 Alunita $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

El rendimiento porcentual es del 52% y se determinó gravimétricamente el rendimiento experimental que se puede observar en la Tabla 4-3 y en la Figura 4-3 de la Alunita sintetizada.

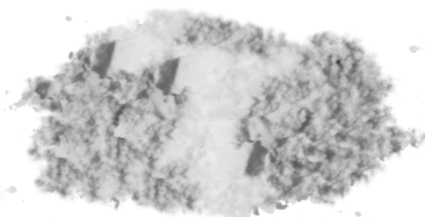
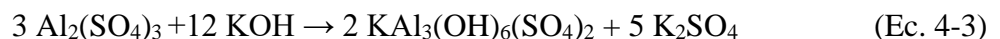


Figura 4-3 Alunita sintetizada

Tabla 4-3 Rendimiento de la Alunita

Rendimiento Teórico	Rendimiento Experimental
68.99g	35.79 g

En la ecuación 4-3 está la reacción de la síntesis del rendimiento teórico obtenido de la Alunita, al porcentaje experimental le faltarán altas temperaturas para finalizar su reacción.



## 4.2 Caracterización de los adsorbentes (Fe, Mn, Al) Etapa 2

La caracterización que se realizó fue para determinar su estructura, su morfología y sus propiedades fisicoquímicas.

### 4.2.1 Propiedades Estructurales

#### 4.2.1.1 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados del análisis de cada uno de los medios adsorbentes sintetizados, se llevó a cabo en el equipo SHIMADZU IRAffinity-1S. Se hizo un barrido en un rango de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  para determinar cada una de las bandas fundamentales, en la Figura 4-4 se pueden apreciar los espectros de la Goethita, Birnesita y Alunita.

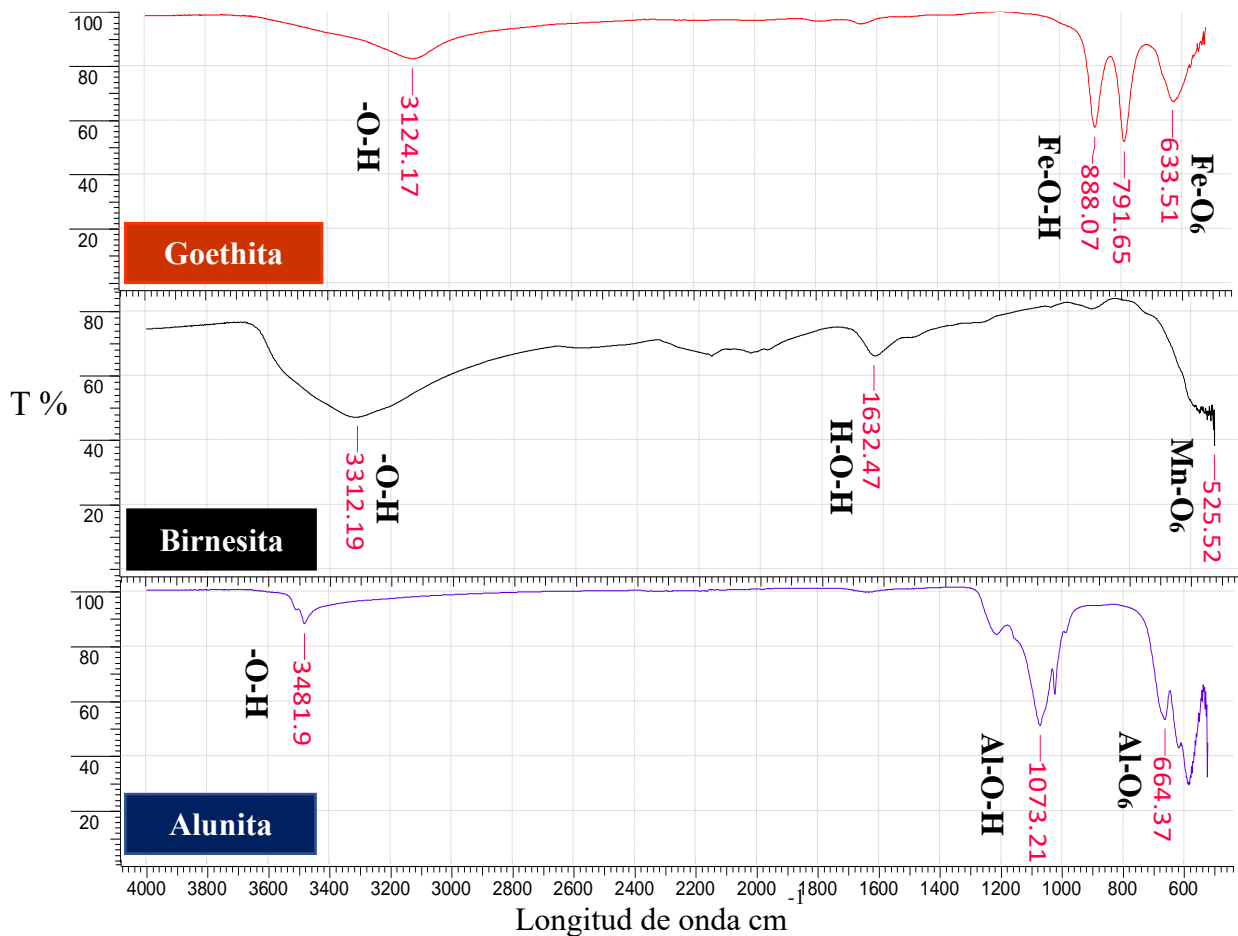


Figura 4-4 Espectro de IR de la Goethita, Birnesita y Alunita.

En el primer espectro corresponde a la Goethita la cual muestra una banda amplia pero poco marcada en la zona  $3,123.17 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento del grupo O-H, en las dos bandas posteriores se puede observar en  $888.07$  y  $791.65 \text{ cm}^{-1}$  la interacción con Fe-O-H que corresponde a la vibración de flexión y en la última zona  $633.51 \text{ cm}^{-1}$  están asociados a la red octaédrica de  $\text{O}_6$  (Villacís-García et al., 2015; Jacobson & Fan, 2019).

El segundo espectro corresponde a la Birnesita muestra una banda fuerte y ancha en la zona  $3,312.19$  y una banda más débil, pero marcada en  $1,632.47 \text{ cm}^{-1}$  la cual tiene una vibración de estiramiento del grupo O-H, esto se debe a que el agua fue adsorbida en la intercapa de la Birnesita. Y por último en la banda  $525.52 \text{ cm}^{-1}$  muestra una vibración que se relaciona con  $\text{MnO}_6$ . Las bandas que se pueden observar son características de este mineral, por lo que se compararon con las reportadas por el autor (Händel et al., 2013b) siendo éstas similares.

Y por último en el tercer espectro corresponde a la Alunita, mediante el análisis por FTIR, muestra un pico en la longitud de onda  $3,418.9 \text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a una vibración de estiramiento del grupo O-H, otro pico característico que se puede observar es en la zona  $1,073.21 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al Al-O-H, que tiene una vibración de flexión. Y en la última banda está ubicada en la zona  $664.37 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la red octaédrica  $\text{AlO}_6$ , las banda coinciden con la banda reportada por Yang et al., 2011.

### 4.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

#### 4.2.1.2.1 Goethita $\alpha$ -FeO(OH)

En la Figura 4-5 se puede observar el difractograma DRX de la Goethita sintetizada y la identificada en la base con el código 01-076-7164 del ICDD (International Centre for Diffraction Data). La Goethita fue analizada con el software “Match!” para su identificación, la cristalinidad obtenida fue del 96%, se puede observar la similitud de los picos en las posiciones características, como también lo han reportado diferentes autores como (Goldsztaub, 1948; Cornell & Schwertmann, 2006; Jacobson & Fan, 2019),

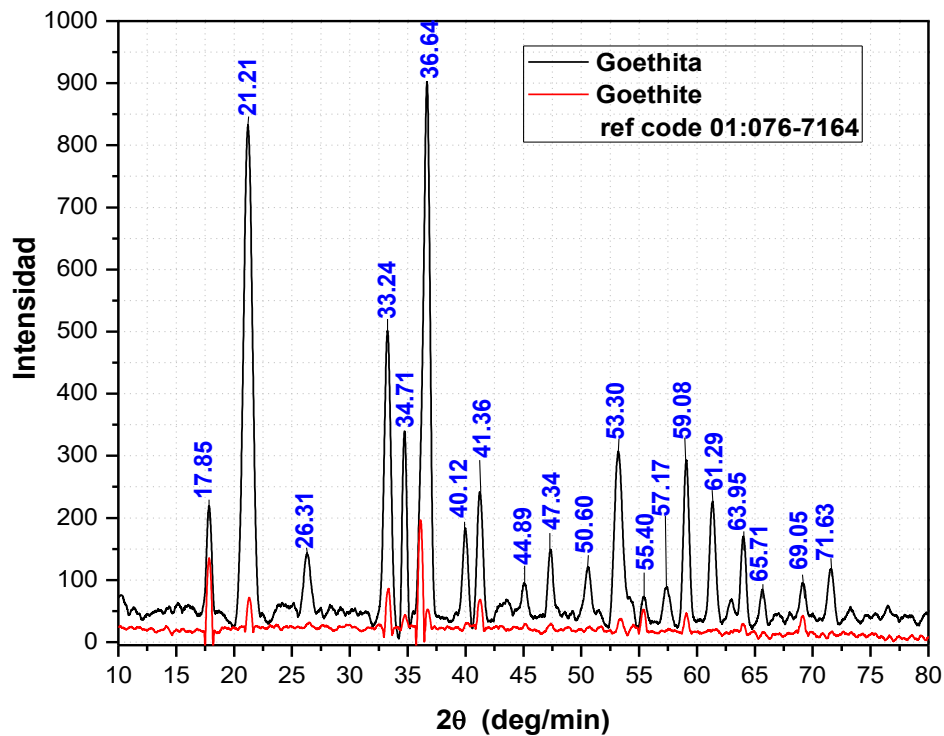


Figura 4-5 Difractograma de la Goethita sintetizada

En el difractograma de la Figura 4-5 están denotadas las intensidades y a continuación se indica el índice de Miller denotados ( $hkl$ ) en el plano  $2\theta$ , son 17.85 (200), 21.21 (101), 26.31 (201), 33.24 (301), 36.68 (111), 41.36 (401), 47.34 (410), 53.30 (212), 57.17 (312), 61.29 (502) (Cornell & Schwertmann, 2006).

#### 4.2.1.2.1.1 Modelado en VESTA $\alpha$ -FeO(OH)

En la Figura 4-6 se puede observar la estructura de la Goethita modelada con VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis), la cual corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico que está compuesto de una matriz hexagonal de aniones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  con el  $Fe^{3+}$  (Cornell & Schwertmann, 2006; Liu et al., 2013). Donde los dos octaedros se componen de cadenas dobles por el uso compartido de aristas en paralelo en dirección (001).

El grupo espacial obtenido fue  $Pbnm$  (#62-3) y el volumen calculado de la celda fue de  $139.49 \text{ \AA}^3$  teniendo una densidad de  $4.19 \text{ g/cm}^3$ .

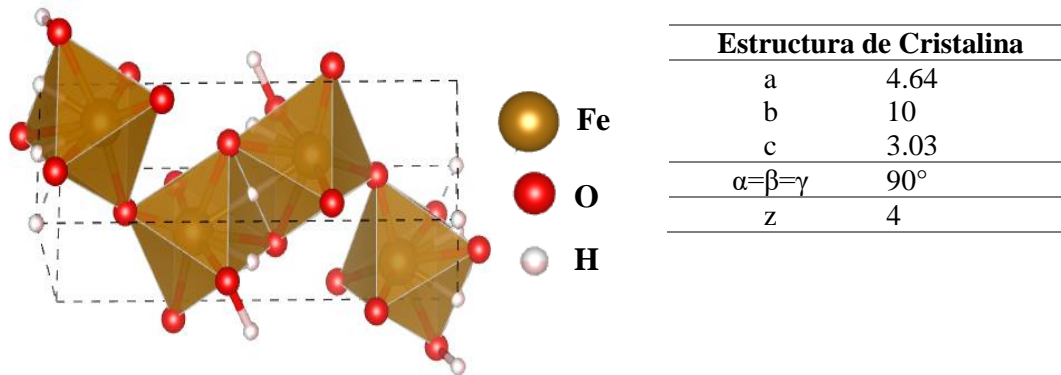


Figura 4-6 Modelado de la estructura cristalina de la Goethita en VESTA

#### 4.2.1.2.1.1 GSAS-II Modelado de la Goethita $\alpha$ -FeO(OH)

El modelado con el software GSAS-II para la Goethita, después del refinamiento del difractograma se obtuvo el tamaño de cristal y la forma cristalina la cual es achatada tiene una distancia ecuatorial de  $29.70 \text{ nm}$  y una distancia Axial de  $17.9 \text{ nm}$ , como se puede observar en el modelado de la Figura 4-7.

Los valores obtenidos del tamaño del cristal a partir del procesamiento de los datos en GSAS-II. Permitió calcular el volumen de partícula, el número de partículas que existen en un gramo de Goethita, el área de la partícula y la superficie específica de la partícula,

tomando en cuenta que la Goethita tiene una morfología en forma de fibra como se puede observar en la Tabla 4-4.

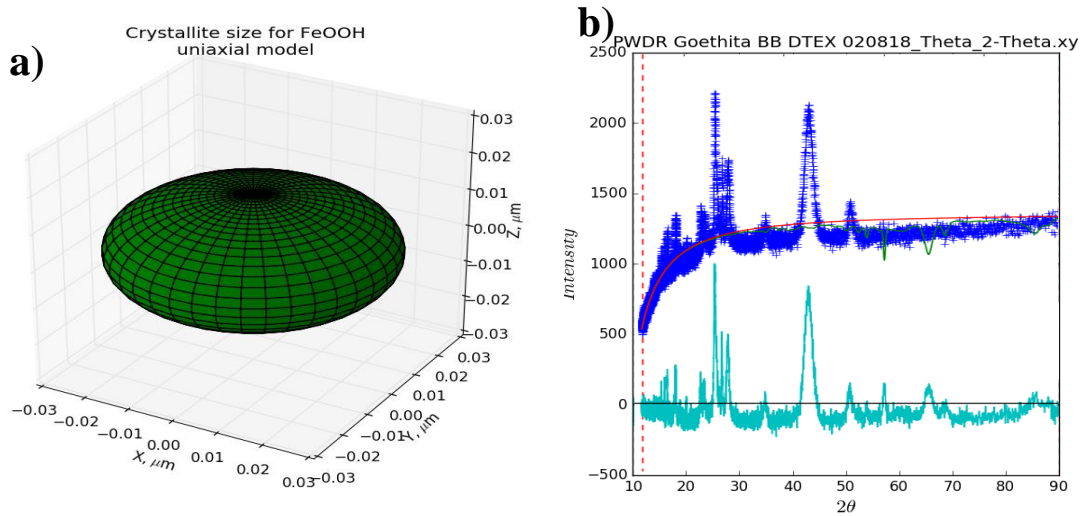


Figura 4-7 Análisis en GSAS-II a) Modelado de la estructura cristalina de la Goethita en GSAS-II y b) Refinamiento de las celdas de la Goethita

En la Tabla 4-4 se puede observar los resultados calculados de la Goethita, el volumen de la partícula, el número de partículas por gramo, y el área de la partícula con base a la forma modelada con el software GSAS-II en forma de fibra, las fórmulas que se emplearon se encuentran en el Anexo 4.

Tabla 4-4 Cálculo de volumen, área y cantidad de partículas de la Goethita

DATOS:	Morfología de Fibra
Densidad (g/cm <sup>3</sup> ):	4.19
2R (nm):	29.7
XR (nm)	17.9
Relación XR/2R:	0.603
Volumen de la partícula (nm <sup>3</sup> ):	9516.18
Nº de partículas/gramo (1/g):	2.51E+16
Área de la partícula (nm <sup>2</sup> ):	2767.34
Superficie específica (nm <sup>2</sup> /g):	6.91E+20
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g):	69.40

4.2.1.2.2 Birnesita  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

En la Figura 4-8 se puede observar el difractograma de DRX de la Birnesita sintetizada y la identificación en la base con el código 01-075-8312 en el ICDD (International Centre for Diffraction Data). La Birnesita fue analizada mediante el software “Match!” y muestra una cristalinidad del 94.8%, el estudio permitió determinar las celdas unitarias, así como observar la similitud de los picos en las posiciones de ángulo característico de este mineral, además también muestra similitud en los picos con autores como (Larson et al., 2002; Valencia et al., 2012; Alvarez-Cruz & Garrido-Hoyos, 2019)

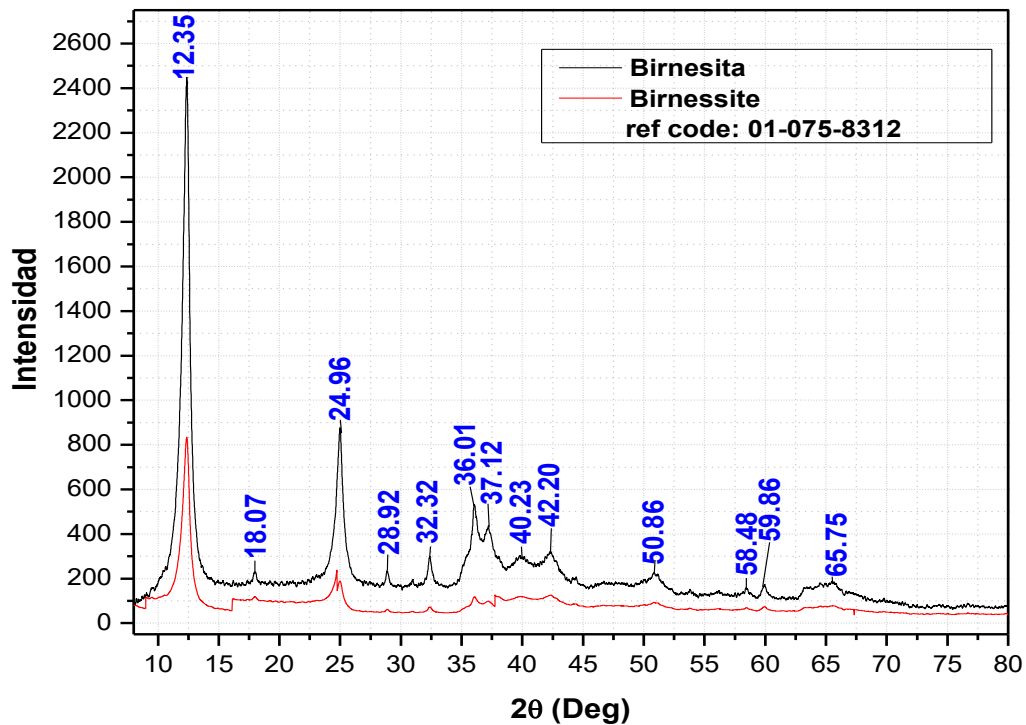


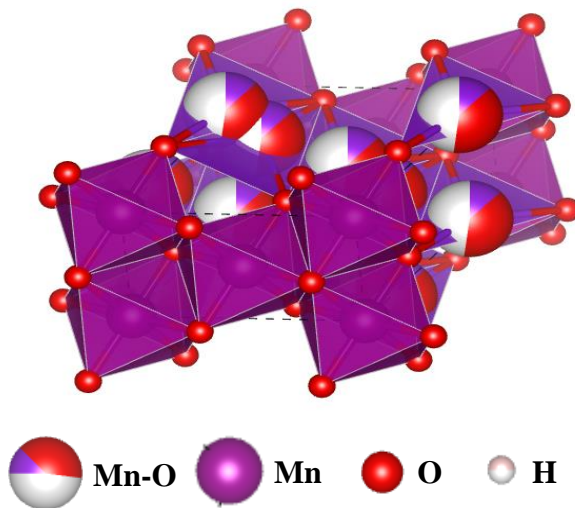
Figura 4-8 Difractograma de la Birnesita sintetizada

En el difractograma de la Figura 4-8 se observan las intensidades más fuertes de las posiciones del ángulo y a continuación se indica el plano cristalino denotado con el Índice de Miller en las posición  $2\Theta = 12.35$  (001),  $24.96$  (002),  $35.42$  (200),  $36.01$  (110),  $37.12$  (-111),  $40.23$  (201),  $50.86$  (-113),  $59.86$  (203),  $65.75$  (020) (Julien et al., 2003).

## 4.2.1.2.2.1 Modelado con VESTA Birnesita

En la Figura 4-9 se puede observar la estructura de la Birnesita generada por el software VESTA, la cual corresponde a un sistema cristalino triclínico de un grupo espacial C-1. El reacomodo de la estructura de la Birnesita fue similar a los que reporta (Valencia et al., 2012; Arias et al., 2015; Villalobos, 2015). Donde la estructura es el resultado de unidades de Mn unidos con el oxígeno, formando coordinaciones octaédricas  $MnO_6$ , donde los octaedros se unen por las caras para dar lugar a láminas esto por la presencia del manganeso  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$  que presentan un exceso de carga negativa, la carga se compensa teniendo moléculas de agua entre las láminas de los octaedros (Villalobos, 2015).

El volumen obtenido mediante el modelamiento en el software fue de  $103.67 \text{ \AA}^3$ , con una densidad de  $3.60 \text{ g/cm}^3$ .



Estructura de cristalina	
a	5.14
b	2.85
c	7.21
$\alpha$	$89.96^\circ$
$\beta$	$100.75^\circ$
$\gamma$	$89.70^\circ$
Z	4

Figura 4-9 Modelado de la estructura cristalina de la Birnesita en VESTA

## 4.2.1.2.2.2 GSAS-II modelado de la Birnesita

Al procesar el difractograma de la Birnesita, se realizó un refinando de los datos en el software GSAS-II como se observa en la Figura 4-10 (b), mediante el cual se pudo modelar el tamaño cristalino, la estructura resultante es un poco ovalada, la cual se adecuó al



modelo uniaxial, la distancia ecuatorial fue de 24.3 nm y la distancia Axial de 19.84 nm como se puede observar en la Figura 4-10 (a).

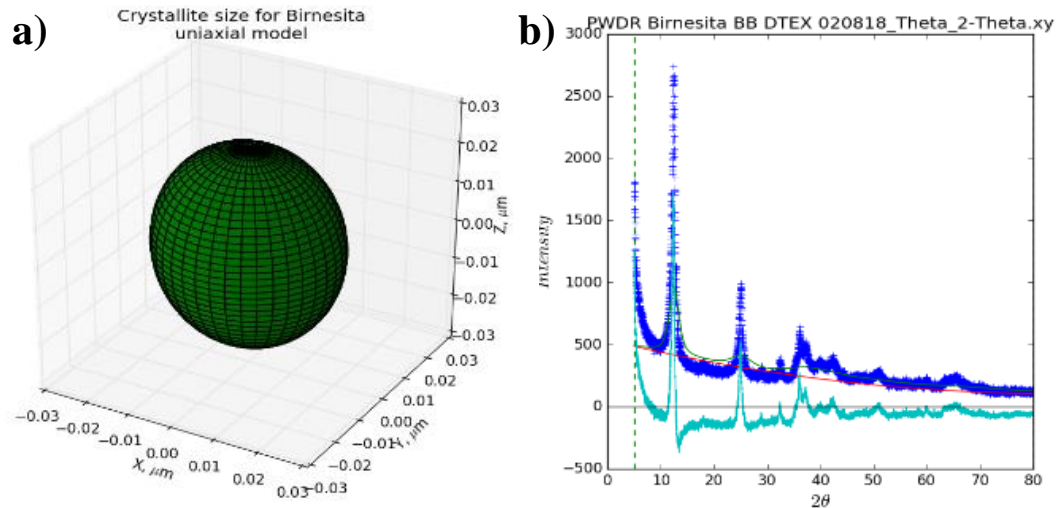


Figura 4-10 Análisis en GSAS-II a) Modelado de la estructura cristalina de la Birnesita en GSAS-II y b) Refinamiento de las celdas de la Birnesita

A partir de la estimación del tamaño del cristal de la Birnesita modelada en GSAS-II, se calculó la superficie específica así como su volumen y el número de partícula por gramo, el resultado se puede observar en la Tabla 4-5, a partir de la distancia ecuatorial y axial resultantes del modelado su cálculo fue en forma de placa.

Tabla 4-5 Cálculo de volumen, área y cantidad de partículas de la Birnesita

DATOS:	Morfología en forma de Placa
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.6
2R (nm):	24.3
XR (nm)	19.84
Relación XR/2R:	0.816460905
Volumen de la partícula (nm <sup>3</sup> ):	11715.3216
Nº de partículas/gramo (1/g):	8.89227E+15
Área de la partícula (nm <sup>2</sup> ):	3109.428
Superficie específica (nm <sup>2</sup> /g):	7.37265E+20
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g):	73.73

4.2.1.2.3 Alunita  $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ 

En la Figura 4-11 se puede observar el difractograma de la Alunita sintetizada y la Alunita de la base de datos identificada con el código 01-078-4554 en el ICDD (International Centre for Diffraction Data), además se pudo encontrar que los picos tenían similitud en las posiciones características reportadas por (Wang et al., 1965; Kurata et al., 1984), el análisis se realizó en el software “Match!”, obteniendo una cristalinidad de 94%.

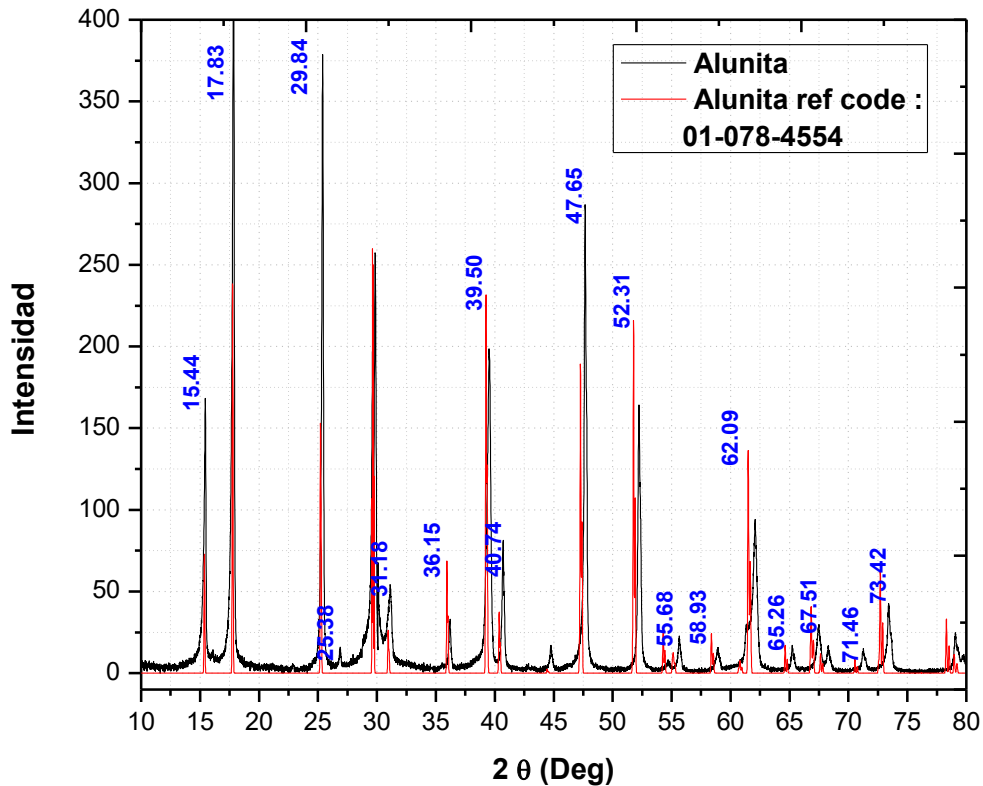


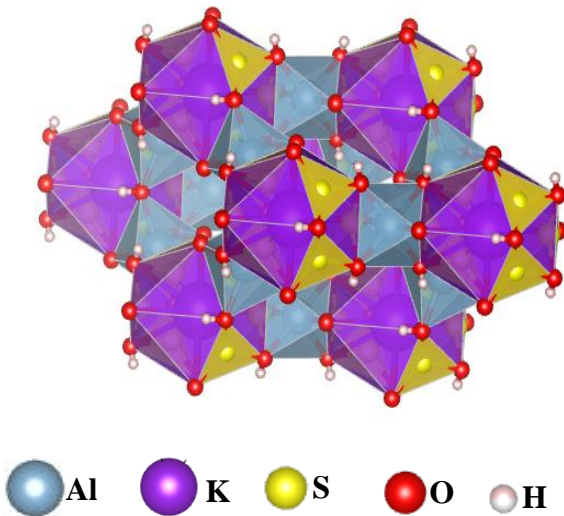
Figura 4-11 Difractograma de la Alunita sintetizada

En el difractograma de la Figura 4-11, se ubicaron las posiciones de la intensidad que corresponden a la Alunita y a continuación se indican los planos cristalográficos con el Índice de Miller en las zonas del  $2\theta = 15.44$  (101), 17.83 (012), 25.38 (110), 29.84 (113), 36.15 (024), 39.50 (201), 40.74 (116), 47.65 (009), 52.31 (220), 55.68 (036), 62.09 (220), 73.42 (407).

#### 4.2.1.2.3.1 Modelado con VESTA Alunita

En la Figura 4-12 se puede observar la estructura de la Alunita, obtenida mediante el software VESTA, la cual corresponde a un sistema cristalino trigonal perteneciente al grupo espacial: R -3 m (#166-2), la estructura está formada por el aluminio que coordina el octaedro.

Los octaedros están formados por cuatro grupos OH y dos iones de oxígeno que comparten esquinas y forman tetraedros. Los átomos de azufre se encuentran en el eje trigonal, rodeados por tres átomos de oxígeno que forman tetraedro. El volumen calculado de la Alunita fue de  $245.02 \text{ \AA}^3$ , teniendo una densidad calculada de  $2.86 \text{ g/cm}^3$ .



Estructura de Cristalina	
a=b=c	7.05
$\alpha=\beta=\gamma$	$59.08^\circ$
z	4

Figura 4-12 Modelado de la estructura cristalina de la Alunita en VESTA

#### 4.2.1.2.3.2 GSAS-II Modelado de la Alunita

En la Figura 4-13(a) se puede observar el modelo isotrópico obtenido y en la Figura 4-13 (b) se puede observar el difractograma procesado de la Alunita, mediante el software de GSAS-II para refinar los datos y dando como resultado una distancia axial de 29.57 nm.

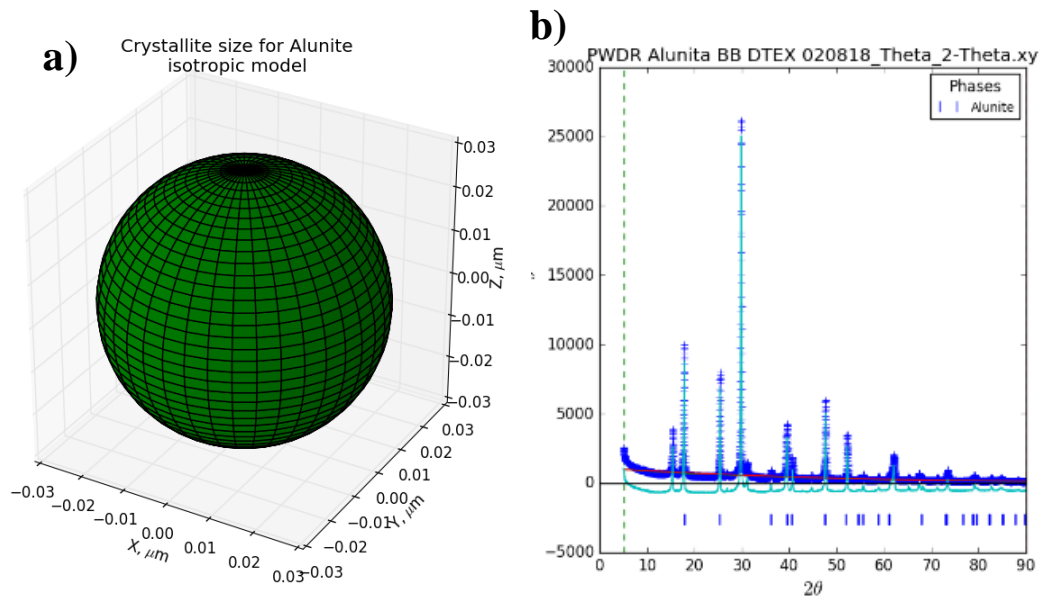


Figura 4-13 Análisis en GSAS-II a) Modelado de la estructura cristalina de la Alunite en GSAS-II y b) Refinamiento de las celdas de la Alunite

A partir del cálculo del tamaño de cristal de la Alunite, se realizó el cálculo de la superficie específica, el volumen y el número de partículas por gramo como se puede observar en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6 Cálculo de volumen, área y cantidad de partículas de la Alunite en forma de esfera

DATOS:	Esfera
Densidad (g/cm <sup>3</sup> ):	2.86
2R (nm):	295.7
Volumen de la partícula (nm <sup>3</sup> ):	13537.97
Nº de partículas/gramo (1/g):	2.58274E+16
Área de la partícula (nm <sup>2</sup> ):	2746.96
Superficie específica (nm <sup>2</sup> /g):	7.0947E+20
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g):	71

Los resultados obtenidos muestran que la Birnesita con 73.73 m<sup>2</sup>/g presenta una mayor área superficial la cual tendrá una mayor capacidad de sorción para el Se(IV), seguida de la Alunite con 71 m<sup>2</sup>/g y por último la Goethita con 69.40 m<sup>2</sup>/g, el volumen de la partícula y el número de partículas por gramo es importante conocerlo, pero el de mayor relevancia en la adsorción es el área superficial.

## 4.2.2 Propiedades Morfológicas

### 4.2.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido- Detector de Rayos X (MEB-EDS)

#### 4.2.2.1.1 Goethita $\alpha$ -FeO (OH)

En las micrografías de la Figura 4-14 (a) se puede observar la morfología analizada por los detectores de Electrones secundarios, SE (por sus siglas en inglés) y en la Figura 4-14 (b) por Electrones retrodispersados, BSE (por sus siglas en inglés) en la se puede notar que a 1000 magnificaciones, por la cercanía de los bajos aumentos el material es poco homogéneo con partículas de varios tamaños.

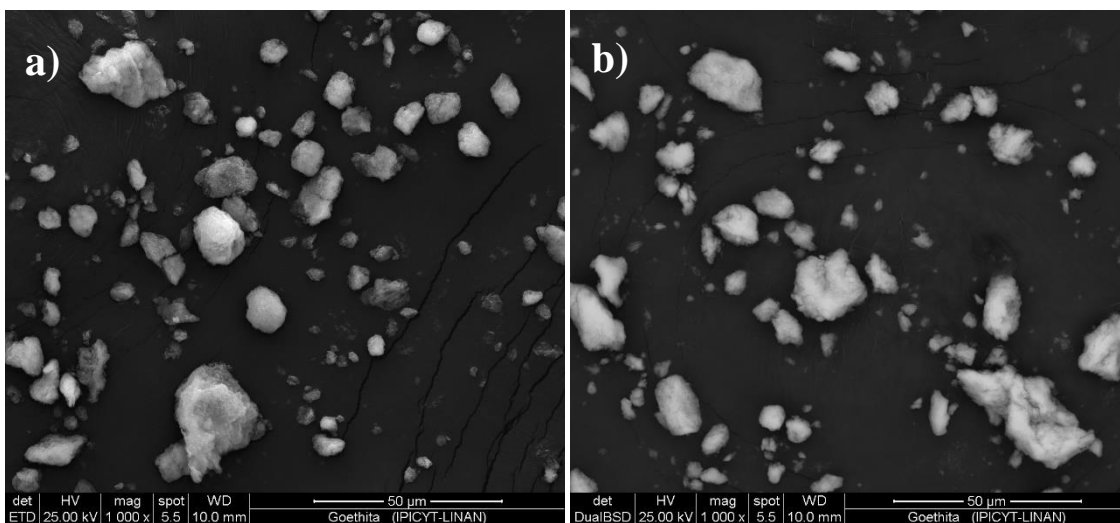


Figura 4-14 Morfología por a) SE y b) BSE de la Goethita a magnificaciones 1000X

En las siguientes micrografías de las Figura 4-15 (a), (b), (c) y (d) se puede observar con más detalle, la morfología a magnificaciones de 5000 X, 10000 X y 25000 X, en las que se aprecia que el material tiene un tamaño homogéneo y de tamaño de partícula parecido y de igual brillantez lo que significa que es un material de similar composición química.

La morfología de la Goethita se puede observar con más detalle en la Figura 4-15 (d) su forma es la de cristales aciculares, o también llamados recientemente en forma de aguja y/o listones (Cornell & Schwertmann, 2006), varían muy poco su tamaño ya que existe una



relación entre la longitud y la anchura de los cristales de la Goethita sintética que se obtuvo, muy similares a las reportas por Villacís-García et al., 2015.

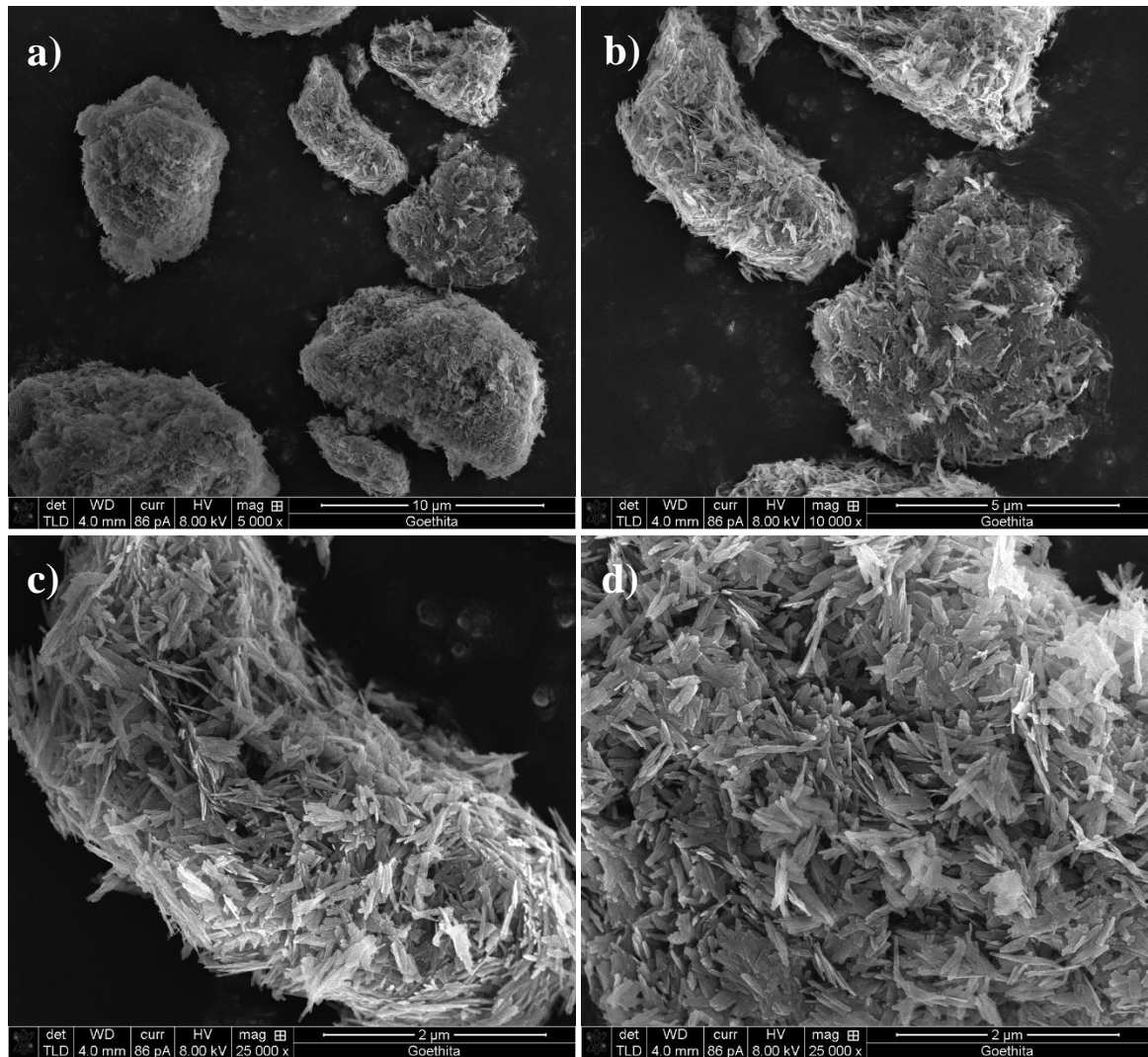


Figura 4-15 Morfología de la Goethita a magnificaciones a) 5 000X, b) 10 000X, c) y d) 25 000X.

En la Figura 4-15 (a) la magnificación 5000x se puede observar que los cristales de la Goethita están bien definidos y juntos forman pequeñas bolas esféricas que al estar unidas entre sí, se puede relacionar con la formación de las dendritas (Bedarida et al., 1973), la tendencia del reacomodo en forma escalonada sugiere que se ven influenciada por la tensión superficial. En la Figura 4-15 (b) a la magnificación de 10 000x se puede observar con más acercamiento como están agrupadas las partículas de la Goethita, al igual que en

la Figura 4-15 (c) de magnificación 25 000x. En general se puede observar en el EDS de la muestra en dos puntos diferentes una distribución heterogénea los elementos presentes en la Goethita como C, O, Si, Ca y Fe (Figura 4-16).

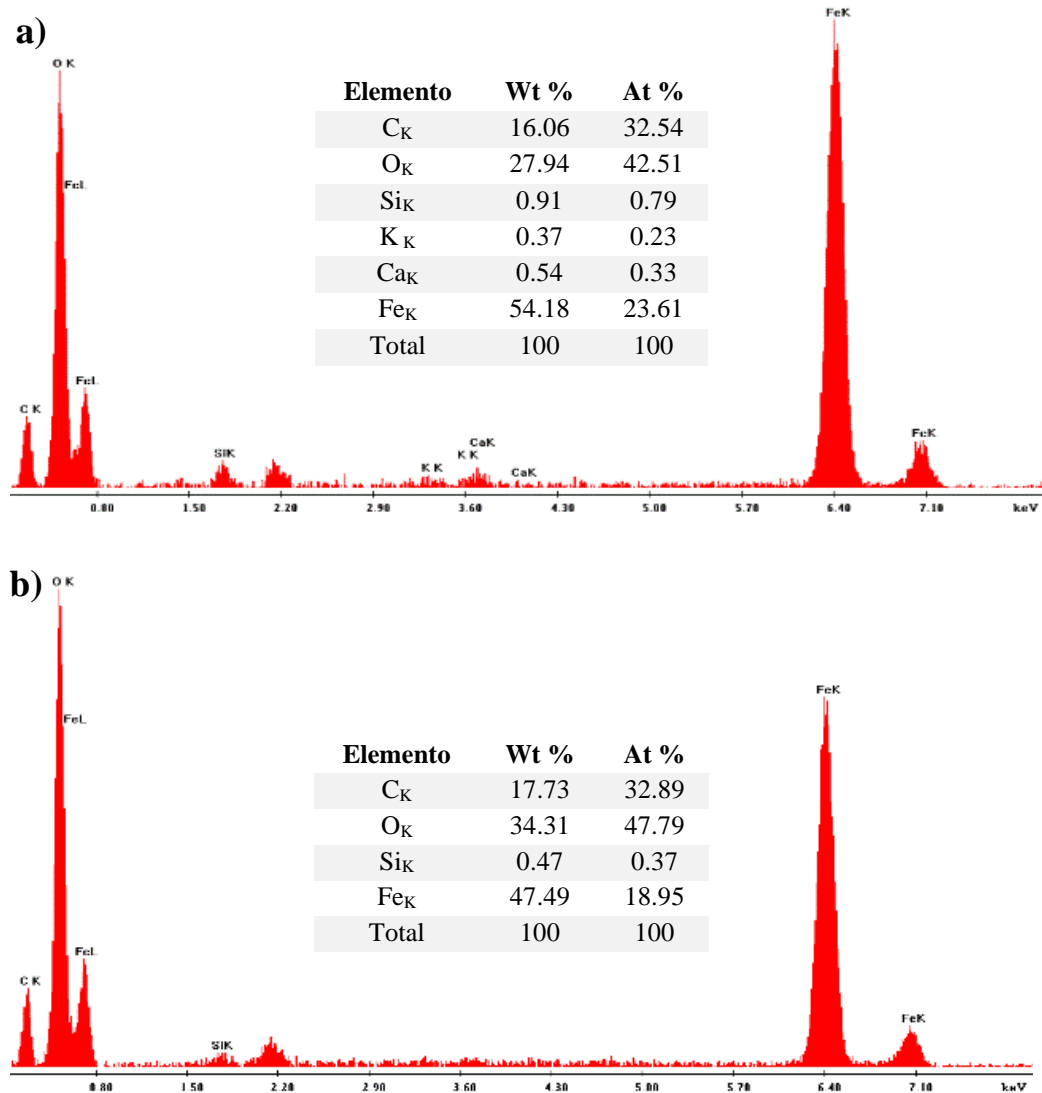


Figura 4-16 Graficas de EDS y sus análisis semicuantitativos de la composición química elemental de la Goethita a) Primer análisis y b) Segundo análisis de la misma muestra.

En la Figura 4-16 se puede observar que los picos más resaltantes que es el Fe<sub>K</sub> son los característicos de la Goethita, las pequeñas trazas que se encuentran de otros elementos se deben a cantidades traza que traen los reactivos que se emplearon.

4.2.2.1.2 Birnesita  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

En las siguientes micrografías se puede observar la morfología de la Birnesita, en la Figura 4-17 (a) se muestra una magnificación de 500 x, que tiene poco acercamiento tomada con los detectores de Electrones secundarios, SE (por sus siglas en inglés) y Figura 4-17 (b) con los Electrones retrodispersados, BSE (por sus siglas en inglés) en la cual se puede apreciar que la morfología de las partículas a esta magnificación no es uniforme y son poco homogéneas, así mismo presentan una variación en su brillantez, posiblemente se deba a que muestren diferencias en su composición química. También se puede observar en la Figura 4-17 (b) a la magnificación de 500X una morfología en sus partículas rugosas.

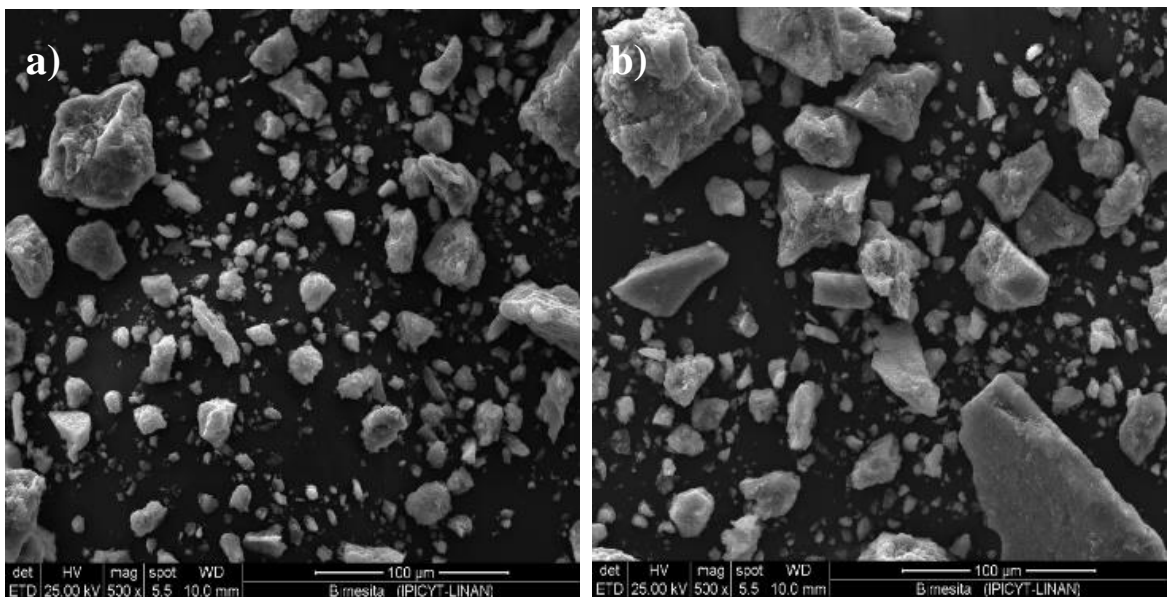


Figura 4-17 Morfología por a) SE y b) BSE de la Birnesita a magnificaciones 500X

La morfología de la Birnesita a una magnificación de 5 000 X como se observa en la Figura 4-18 (a) aparenta ser una sola estructura muy porosa y rugosa, a una magnificación mayor de 10 000 X se observa en la Figura 4-18 (b) que no se trata de una sola estructura sino, una serie de gránulos.



La morfología que presenta la Birnesita a mayores magnificaciones se pueden observar en la Figura 4-18 (c) y (d), la estructura es laminar ordenada donde sus cristales son compactos, y tienen un reacomodo homogéneo respecto al eje z de las micrografías. La morfología que (Golden et al., 1986) presenta dos morfologías una de barras y otra muy similar a la que se obtuvo que fue de placa plana hexagonal que corresponde a la que se observa en la Figura 4-18 (d), similar a la reportadas por (Händel et al., 2013b; Arias et al., 2015).

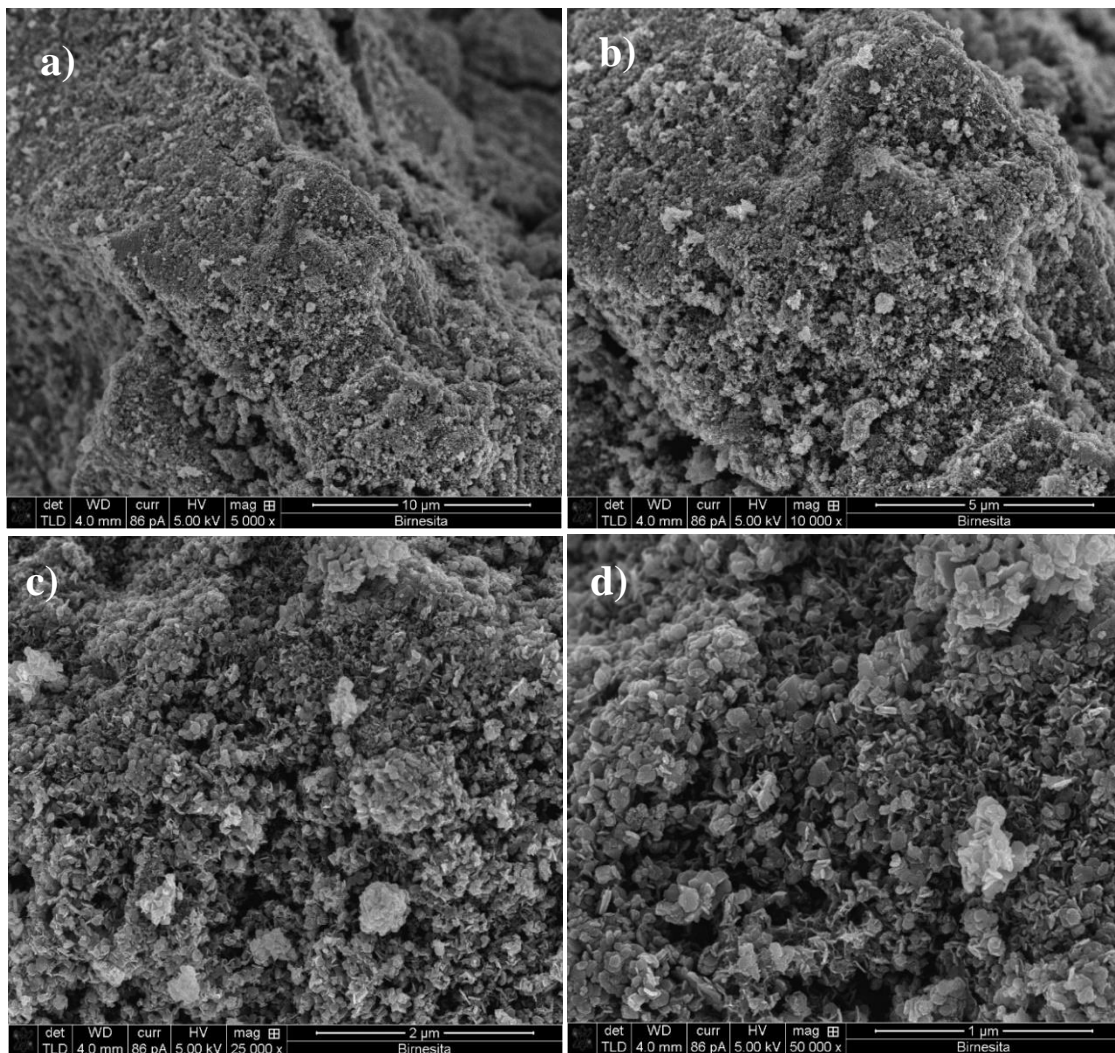


Figura 4-18 Morfología de la Birnesita por SEM a magnificaciones a) 5 000 X, b) 10 000 X, c) 25 000 X y d) 50 000X

La composición elemental de la muestra de la birnesita sintetizada se analizó en dos puntos diferentes, los resultados están en la Figura 4-19 con un contenido menor de manganeso

(Mn) que el reportado del 50.8-55.5 wt (%) realizados por (Händel et al., 2013b). Su composición química elemental de la Birnesita contiene manganeso (Mn) primordialmente, seguidos de oxígeno (O) y carbono (C).

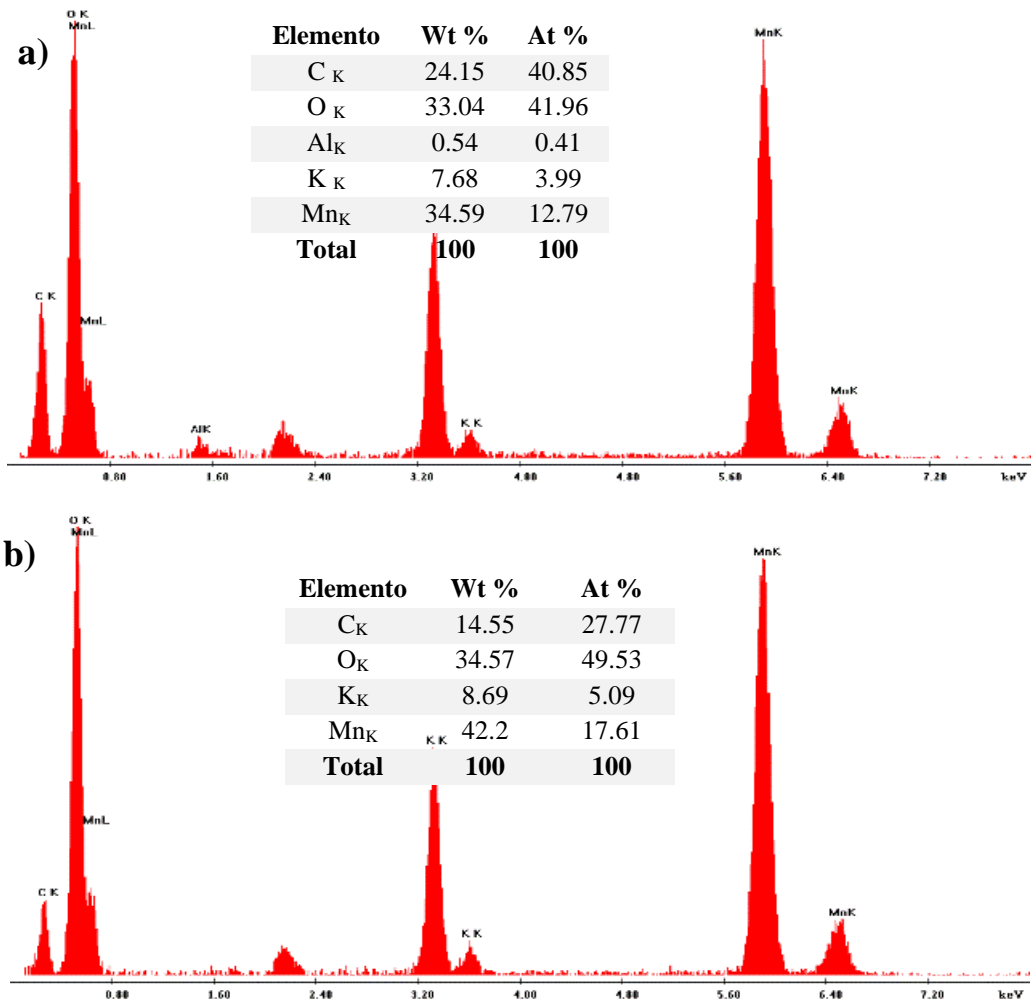


Figura 4-19 Graficas de EDS y sus análisis semicuantitativos de la composición química elemental de la Birnesita a) Primer análisis y b) Segundo análisis de la misma muestra.

La trazas que se observan en el análisis de la composición elemental como lo es el potasio, se debe a posible trazas de los reactivos, mientras que la presencia de carbono es porque durante su síntesis hubo incorporación mínima de CO<sub>2</sub> (Jones, 2017).

4.1.2.1.3 Alunita  $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ 

En la Figura 4-20 (a) se puede observar la micrografía tomada, por el detector de Electrones secundarios, SE (por sus siglas en inglés) y en la Figura 4-20 (b) la tomada por los Electrones retrodispersados, BSE (por sus siglas en inglés) a una magnificación de 1000X, a esta poca amplificación se muestra una morfología en general bastante homogénea la cual presenta poca variación en la brillantez, lo cual indica que su composición química es similar, en general en la Figura 4-20 su morfología es esférica y de tamaño muy similar.

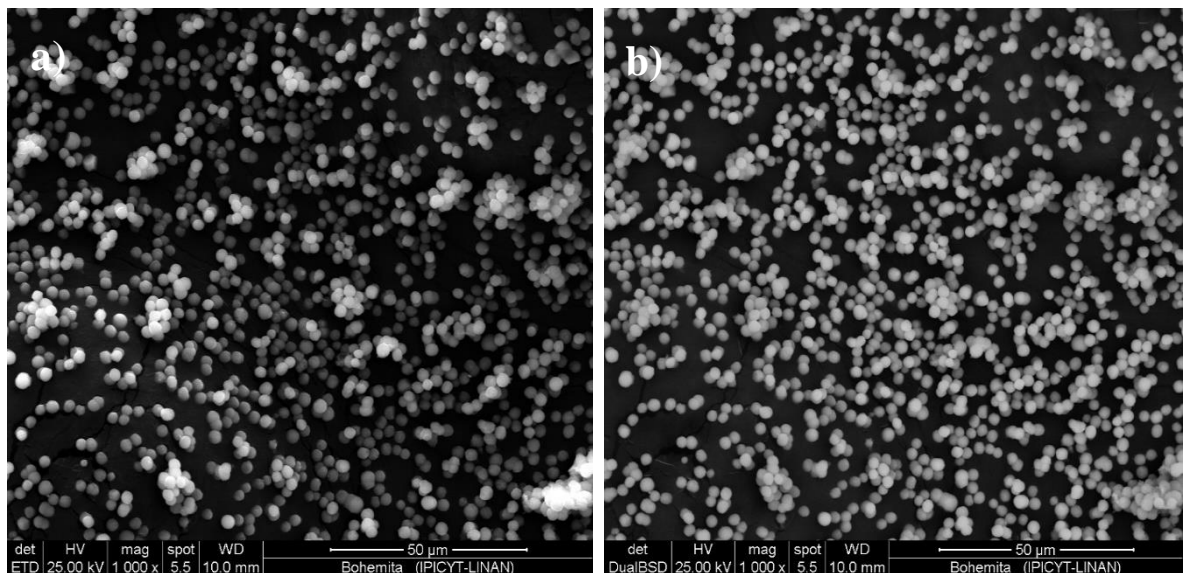


Figura 4-20 Morfología de la Alunita a amplificación 1000X

En la Figura 4-21 (a) la morfología que presentó la Alunita a una magnificación de 5 000X es esférica con pequeñas imperfecciones, mientras que en la Figura 4-21 (b) a una magnificación de 10 000x se pueden observar pequeñas rugosidades en la superficie esférica de las partículas, como si fueran pequeños cortes laminares, debido a esto es que la Alunita no presenta microporos como se observa en la Figura 4-24.

En la Figura 4-21 (c) a una magnificación de 25 000X se observa con más detalle las rugosidad que presenta la superficie de la partícula esférica, la cual está conformada por



láminas que están apiladas para formar una partícula esférica. En la Figura 4-21 (d) se puede observar una partícula esférica, a una magnificación de 50 000X, donde se ven pequeños aglomerados en la parte superficial de una de las partícula de la Alunita, en las que se aprecian capas delgadas que van formando las formas esféricas y mesoporosa.

La Alunita obtenida muestra una morfología esférica, distinta a la obtenida por (Kurata et al., 1984), donde se forma un aglomerado de capas casi hexagonales. Por otro lado es similar a la reportada por (Jones, 2017) que muestra una morfología esférica y nada porosa.

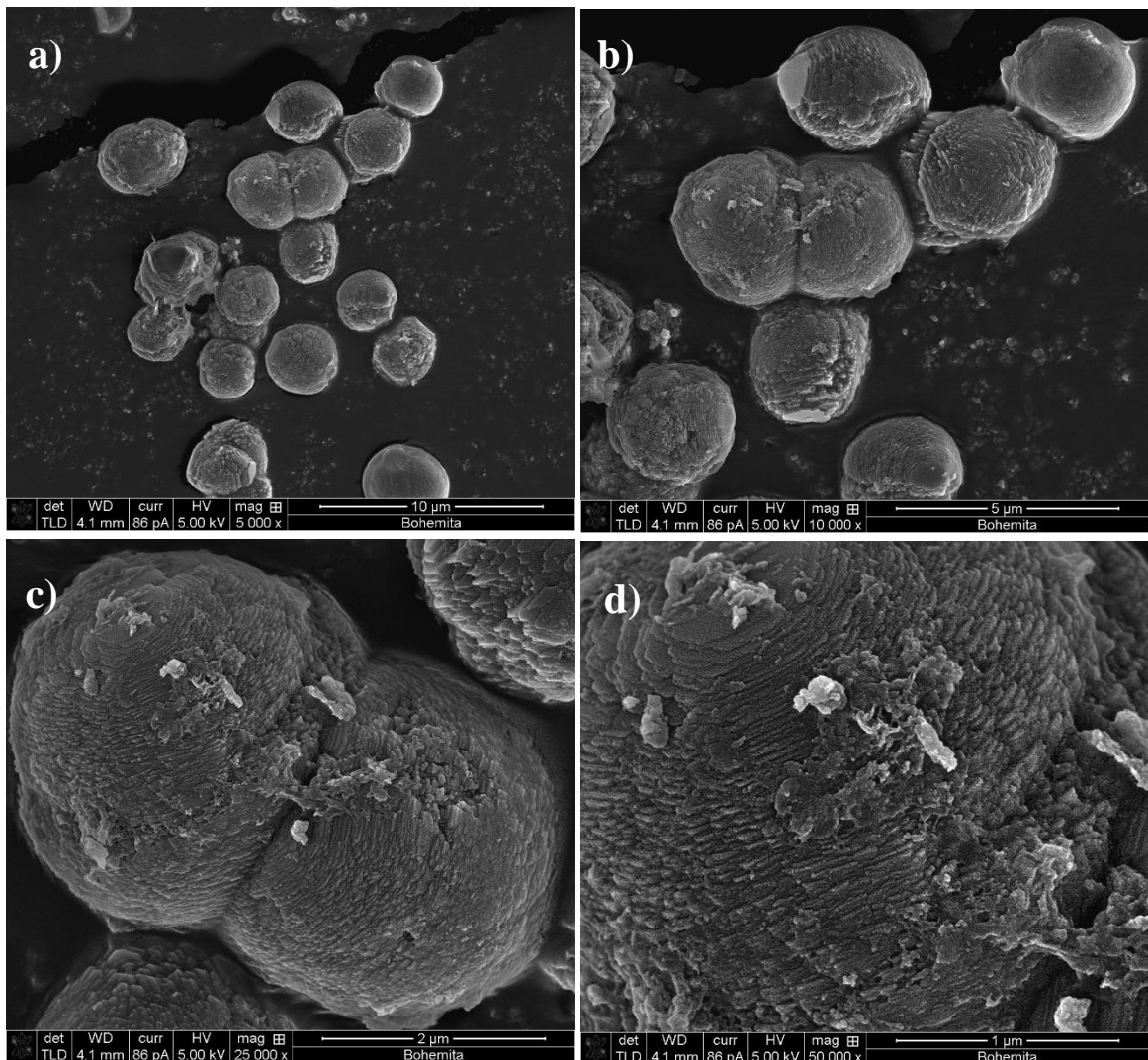


Figura 4-21 Morfología de la Alunita a magnificaciones a) 5 000 X, b) 10 000 X, c) 25 000 X y d) 50 000X

La composición elemental de la muestra de la alunita sintetizada se analizó en dos puntos diferentes, los resultados están en la Figura 4-22 donde el oxígeno (O) es el predominante, seguido del carbono (C) y aluminio (Al) similares a las reportadas por (Jones, 2017).

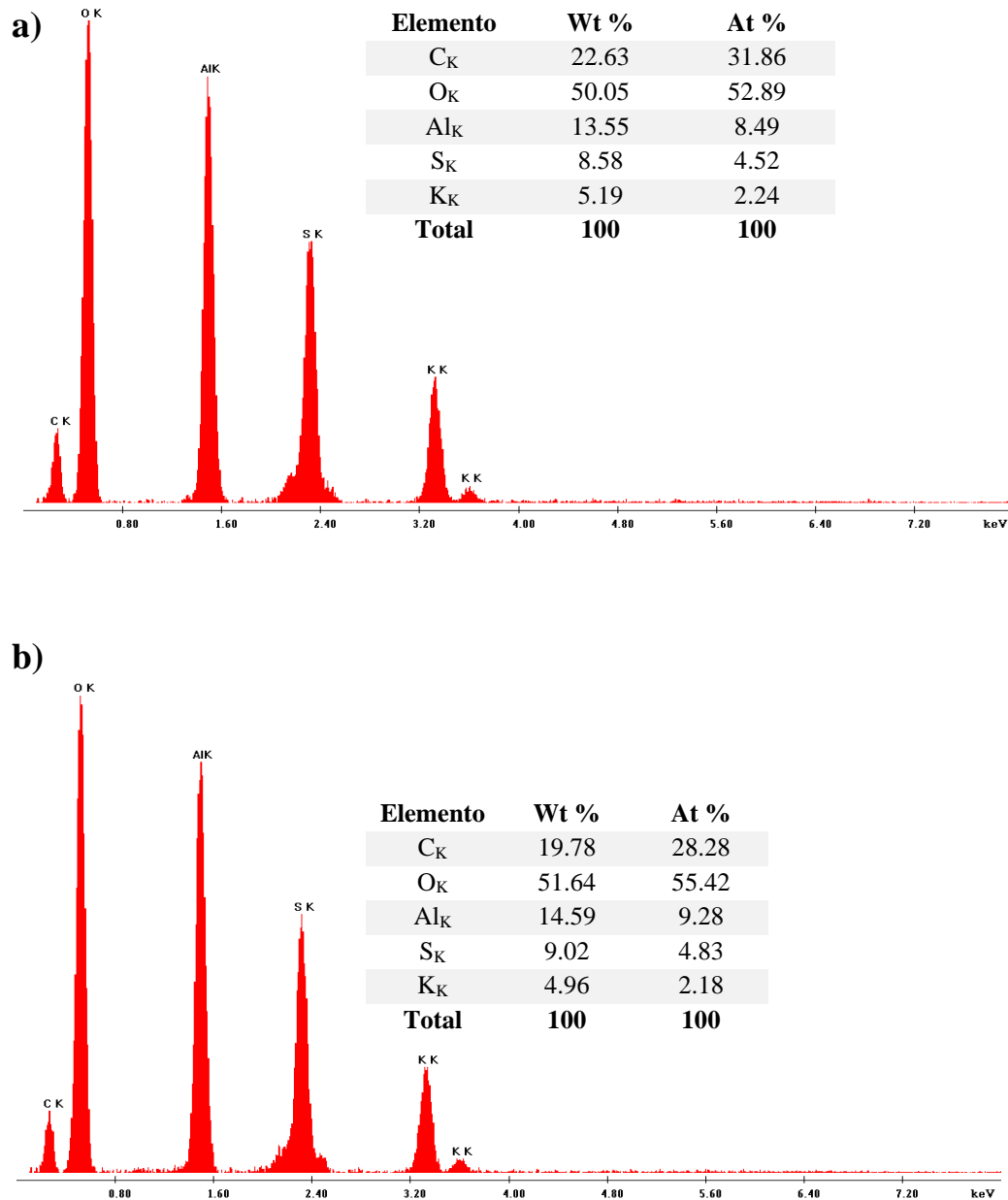


Figura 4-22 Graficas de EDS y sus análisis semicuantitativos de la composición química elemental de la Alunita a) Primer análisis y b) Segundo análisis de la misma muestra.

### 4.2.3 Propiedades Físicoquímicas

#### 4.2.3.1 Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ )

Los isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se pueden observar en Figura 4-23, que corresponde a los isothermas tipo IV y se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis que se le atribuye a las propiedades de red porosa, de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) por sus siglas en inglés.

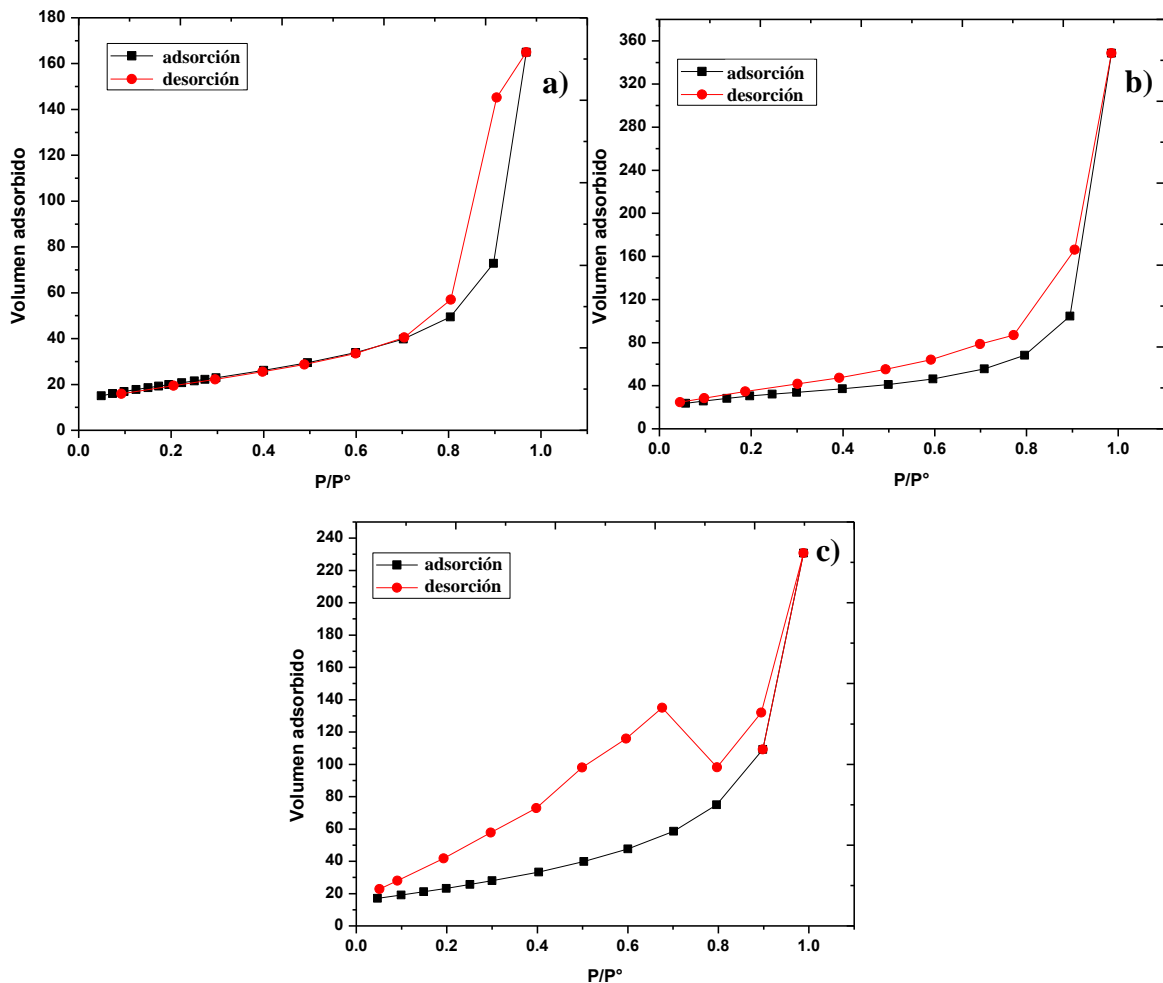


Figura 4-23 Isothermas adsorción-desorción de la a) Goethita, b) Birnesita y c) Alunita

Estos materiales presentaron una histéresis H3 empezando desde  $P/P^\circ=0.7$  para la Goethita y  $P/P^\circ=0.05$  para la Birnesita y la Alunita, en la cual este ciclo de la histéresis se caracteriza tener partículas laminares y con poros flexibles con morfología de tipo rendijas.

La superficie específica de la Goethita es  $72.75 \text{ m}^2/\text{g}$  se clasifica con una baja superficie específica ( $< 80 \text{ m}^2/\text{g}$ ), esto se debe a que presenta mayor reactividad, a comparación de la de alta superficie ( $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que muestra cristales ideales en estudios realizados por (Villacís-García et al., 2015), así mismo al comparar la superficie de la Goethita sintetizada, se obtuvo una área superficial mayor a las sintetizadas por otros autores como (Balistrieri & Chao, 1987; Parida et al., 1997; Jacobson & Fan, 2019).

La Birnesita tienen una área superficial de  $106.90 \text{ m}^2/\text{g}$ , la cual es superior a las reportadas por (Siregar & Awaluddin, 2018) de  $23.12 \text{ m}^2/\text{g}$  por el método sin disolvente,  $22.7 \text{ m}^2/\text{g}$  para el método sol-gel, y  $51 \text{ m}^2/\text{g}$  para el método de precipitación (Prieto & Rives, 2000) y  $76.2 \text{ m}^2/\text{g}$  por el método alcalino (Xhaxhiu, 2015). Las características de la Birnesita son únicas y hacen a este medio altamente reactivo lo cual favorece la adsorción y el intercambio iónico en los cationes y/o aniones.

La Alunita que se sintetizó presenta un área superficial de  $88.34 \text{ m}^2/\text{g}$ , mucho mayor a la que han presentado en otros trabajos que son sometidos a un tratamiento térmico, en ellos se ha logrado tener una superficie de  $26.44$ ,  $31.1$  y  $42.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , el tratamiento es para aumentar su área superficial y aumentar su reactividad que favorezcan la adsorción (Özacar, 2003).

En la Tabla 4-7 se puede observar el área superficial, el volumen de poro y el ancho de poro promedio, que se obtuvo de la fisisorción de nitrógeno de cada uno de los adsorbentes Goethita, Birnesita y Alunita, el resultado del área superficial obtenido por fisisorción es mayor, a la modelada en GSAS-II, esto se debe a que en el estudio por fisisorción se toma en cuenta la porosidad que presentan estos adsorbentes.

Tabla 4-7 Características de la Goethita, Birnesita y Alunita

Caracterización	Muestras		
	Goethita	Birnesita	Alunita
Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	72.75	106.90	88.34
Volumen total del poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.25	0.29	0.35
Ancho del poro promedio de adsorción (nm)	2.65	4.78	5.91
Promedio del Diámetro del poro (nm)	6.70	9.19	14.38

La distribución de ancho de poros fue obtenida, derivado de la determinación del área superficial BET mediante la fisisorción con nitrógeno, partir de los volúmenes acumulados durante la adsorción.

La distribución del ancho de poro que presentan estos medios corresponde a la de los mesoporos, teniendo una distribución de 2 a 30 nm como se pueden observar en la Figura 4-24 esto para los 3 medios Goethita, Birnesita y Alunita, sin alcanzar los 50 nm hasta dónde llega esta clasificación de acuerdo con la IUPAC y el promedio del ancho de poro, se puede observar en la Tabla 4-7, que muestra que hay gran presencia de mesoporos en los adsorbentes .

La distribución de los microporos en la Figura 4-24 muestra un hombro definido que es la media para la Goethita en la zona de 0.56 nm y para la Birnesita en 0.70 nm. Al tener estas dos clasificaciones, se puede garantizar una buena difusión, del adsorbato a sitios activos en los microporos y en los mesoporos. Ya que los mesoporos ayudan a tener acceso a la red de microporos del material (Diguilio et al., 2018). La alunita solo tiene mesoporos por lo que la adsorción posiblemente sea menor, si se compara con los otros dos medios adsorbentes.

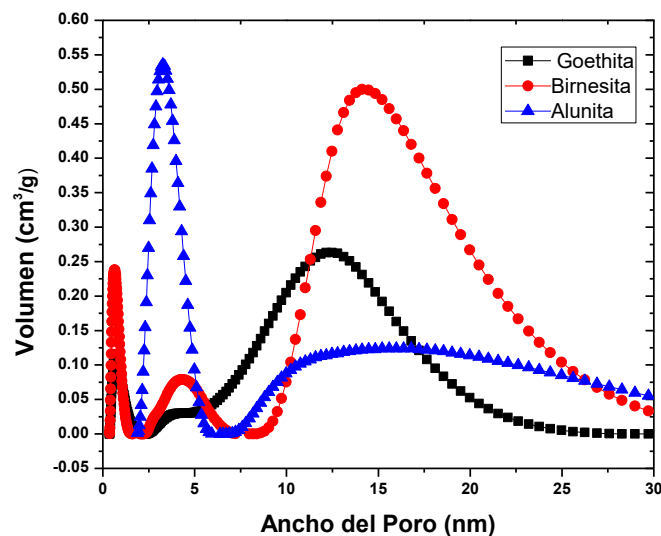


Figura 4-24 Distribución de ancho de poro de la Goethita, Birnesita y Alunita



#### 4.2.3.2 Punto de carga cero (PZC)

De acuerdo con las gráficas obtenidas para evaluar las cargas superficiales externas e internas podemos comprobar que el valor de los grupos hidroxilo superficial dependen de cada uno de los pH, debido a las reacciones de protonación-desprotonación.

Se pudo determinar que el valor del pH, en el cual las cargas externas e internas son neutras en la Goethita fue el pH de 7.58, en la Birnesita fue de 11.19 y por último en la Alunita fue de 5.86 en la como se ve en la Figura 4-25.

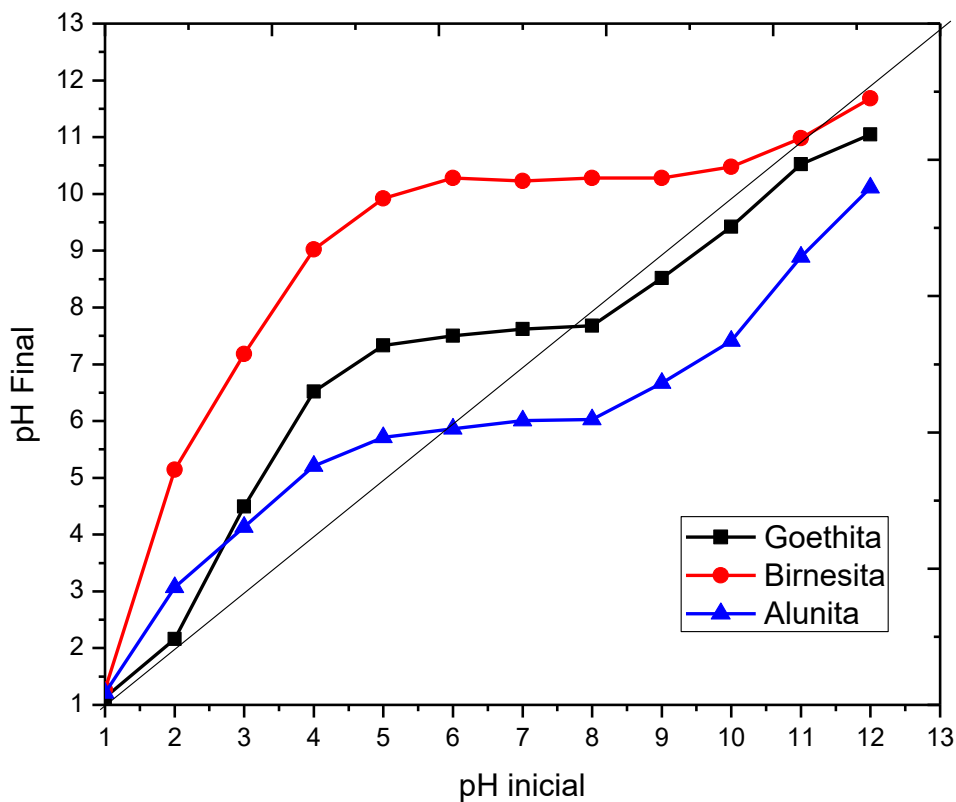


Figura 4-25 Grafica de la determinación de Punto de Carga Cero (PZC)

Se puede observar en la Figura 4-25 para cada uno de los medios adsorbentes Goethita, Birnesita y Alunita, muestran un aumento en el pH inicial vs pH final, esto se debe a la disminución de los protones que son adsorbidos por el material en el tiempo de contacto por consecuencia el pH aumenta. El mejor material fue la Birnesita que presenta un  $\text{pH}_{\text{pcz}}=11.19$  que es indicativo de que exista una buena adsorción del selenio en un rango

inferior a este pH, mientras que la Goethita y Alunita tienen una mayor adsorción a pH menores de su valor de punto de carga cero. El  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de la Goethita entra dentro del valor reportado de 7.54-8 por (Balistrieri & Chao, 1987; Behera et al., 2012; Jacobson & Fan, 2019) Mientras que para la Birnesita y la Alunita no hay estudios realizados del  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  para poder compararlos con los datos obtenidos.

#### 4.2.3.3 Punto isoelectrico (IEP)

Mediante la determinación del punto isoelectrico, se pudo obtener el valor de pH en el que las cargas son neutras 6.45 en la Goethita, 2.74 en la Birnesita y 3.88 en la Alunita como se ve en la (Figura 4-26).

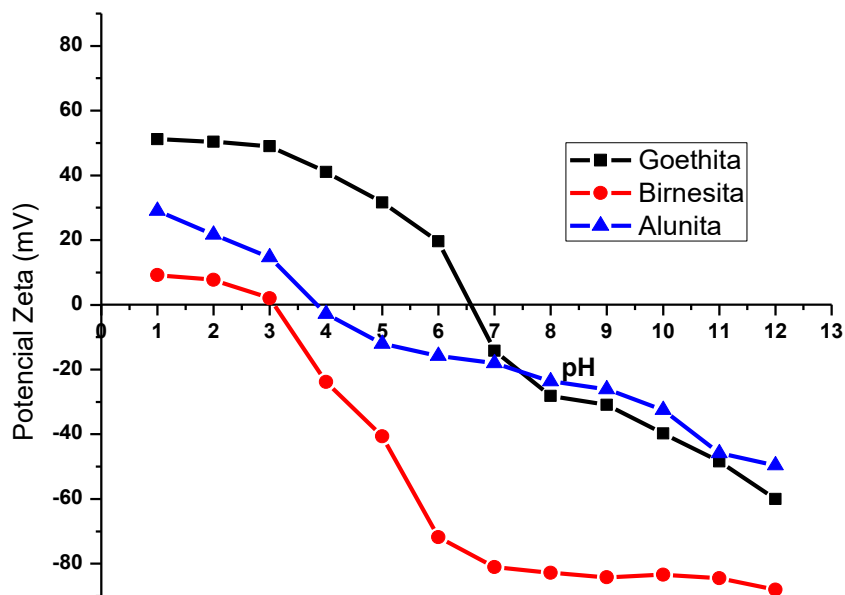


Figura 4-26 Grafica de la determinación del Punto Isoelectrico.

En la gráfica del punto isoelectrico, se puede observar que a pH más bajos se encuentran cargas positivas más altas, como lo indica el potencial zeta en el (eje Y) los cuales favorecen la adsorción de los aniones, esto puede explicar, por qué se atraen con mayor facilidad los aniones.

#### 4.2.4 Caracterización del agua del relave minero

En la Tabla 4-8 se muestra la caracterización del agua con la que se va a trabajar, la cual es un agua del proceso de flotación en la cual se puede observar la concentración que existe de selenio total y la de otros parámetros.

Tabla 4-8 Caracterización del agua de relave de la mina Chihuahua

Parámetros Físicos	Unidades	Resultado
Color *	UPt-Co	243.50
Conductividad*	mS/cm	12.63
Turbiedad	NTU	112.000
Sólidos Totales (ST)	mg/L	22.72
Sólidos Suspendedos Totales (SST)	mg/L	14.63
Sólidos Disueltos Totales SDT	mg/L	8.09
Parámetros Químicos	Unidades	Resultado
pH*		8.5
Alcalinidad	mg/L CaCO <sub>3</sub>	395.61
Dureza Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	880.12
CN <sup>-1</sup> Total	mg/L	0.0075
Nitratos	mg/L	41
Nitritos	mg/L	39
Fluoruros	mg/L	0.85
Cloruros	mg/L	843.33
Sulfatos*	mg/L	6900
Fosfatos	mg/L	2.38
Ca <sup>+</sup>	mg/L	573
Na <sup>+</sup>	mg/L	2570
Mg <sup>+</sup>	mg/L	52
K <sup>+</sup>	mg/L	244
As	mg/L	0.022
B	mg/L	0.30
Cu	mg/L	0.76
Ni <sup>2+</sup>	mg/L	0.02
Se*	mg/L	0.100
Zn <sup>2+</sup>	mg/L	0.20
Pb	mg/L	0.03
Fe	mg/L	1.79
Sr	mg/L	4.53
Tl <sup>+</sup>	mg/L	0.10
S <sup>2+</sup>	mg/L	3480

\*Se va a dar seguimiento a los parámetros marcados para conocer los cambios que existen, ya que son de suma importancia para conocer el tipo de adsorción que existe.

### 4.3 Modelos aplicados a la Adsorción de Selenio Etapa 3

Las cinéticas de adsorción se realizaron a la concentración de 0.100 mg/L y 1 mg/L de Se(IV), hasta que alcanzaron el equilibrio como se detalla a continuación.

#### 4.3.1 Cinéticas de adsorción

En Figura 4-27 (b) se puede observar cómo desde el primer minuto que entraron en contacto los medios adsorbentes en el agua de relave, hay una reducción considerable de selenio. La adsorción del selenio se da rápidamente a los 60 minutos, seguida de una sorción lenta, que lleva a una meseta a los 120 minutos entrando en equilibrio hasta las 8 horas como se ve en la Figura 4-27 (a), a la concentración de 0.1 mg/L de selenio.

A medida que pasa el tiempo va decreciendo la sorción y se va saturando los medios adsorbentes hasta llegar a los 360 minutos. Posteriormente a los 480 minutos la sorción va muy lenta y es donde alcanzo el equilibrio.

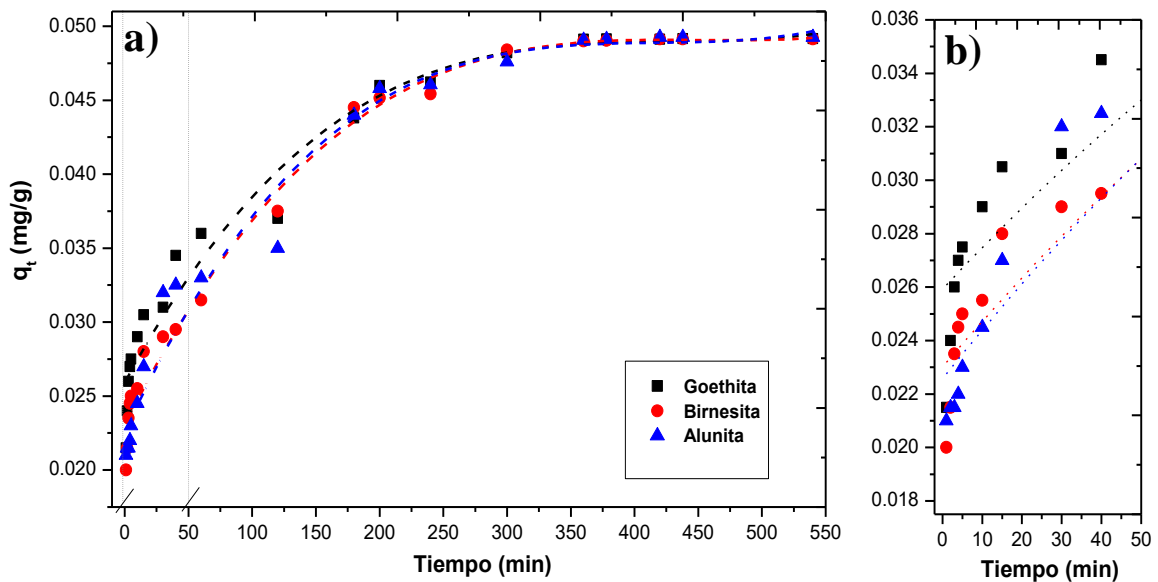


Figura 4-27 Cinética a una concentración de 0.1 mg/L.

En la Figura 4-28 se puede observar, la cinética a la concentración de 1 mg/L de selenio del agua de mina, la Goethita comienza con una sorción lenta a partir de los 1450 minutos hasta llegar a los 3100 minutos, para el caso de la Birnesita comienza a los 200 minutos hasta llegar a los 1000 minutos donde comienza una sorción muy lenta, lo cual puede deberse a que la difusión comienza en los sitios más accesibles, los mesoporos hasta llegar a los microporos, donde comienza nuevamente la sorción para el caso de estos dos medios, sintetizados por ello muestran el hombro desde los 200 minutos hasta los 3100 minutos.

Mientras que para la Alunita comienza la sorción hacia los mesoporos a partir de los 200 minutos, de ahí se observa un hombro donde se puede observar una sorción lenta hasta llegar 4800 minutos, eso se debe a la saturación de los mesoporos. Posteriormente al llegar a los 5760 minutos se alcanza el equilibrio de los 3 medios.

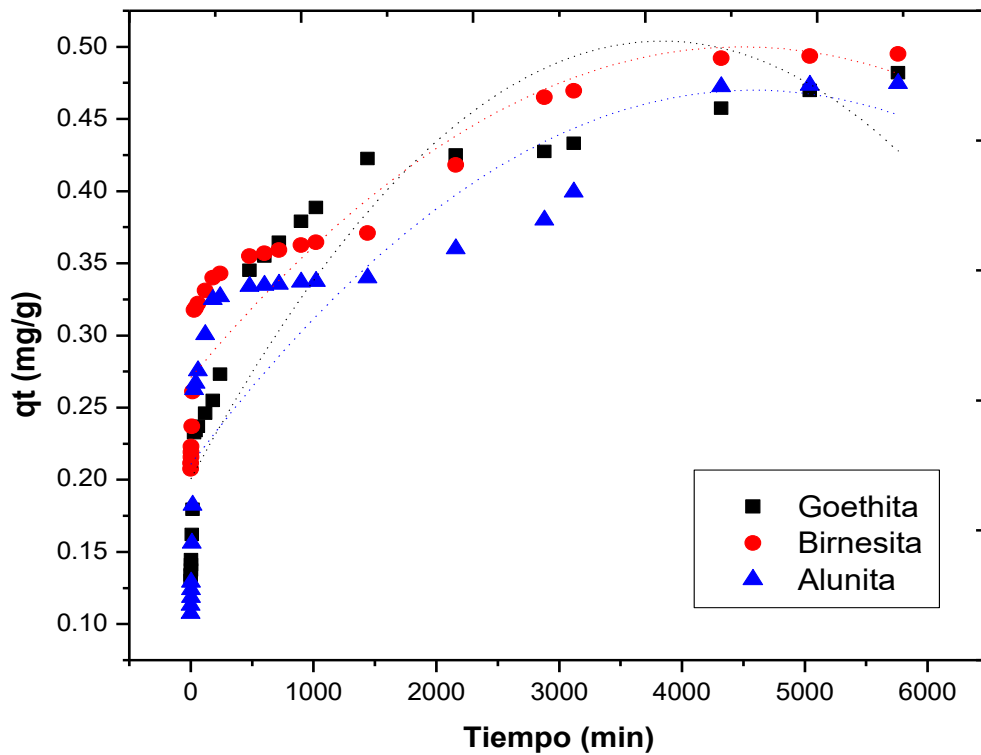


Figura 4-28 Cinética a una concentración de 1 mg/L.

En la Figura 4-29 (a) se puede observar que existe una remoción del 98% hasta los 480 minutos, en la tabla del Anexo 5 se puede apreciar los resultados obtenidos de los porcentajes de remoción del selenio hasta las 8 horas, donde el porcentaje de remoción fue superior al 98%.

El medio adsorbente que tuvo mayor remoción fue la Alunita con un 98.51% teniendo una concentración final de 0.0015 mg/L de Se(IV), seguida de la Goethita con 98.34% teniendo una concentración final de 0.0016 mg/L de Se(IV) y por último la Birnesita con 98.27% teniendo una concentración final de 0.0017 mg/L de Se(IV), hasta llegar a las 8 horas, esto a partir de la concentración inicial de 0.1 mg/L de Se(IV) aunque no existe una diferencia muy considerable.

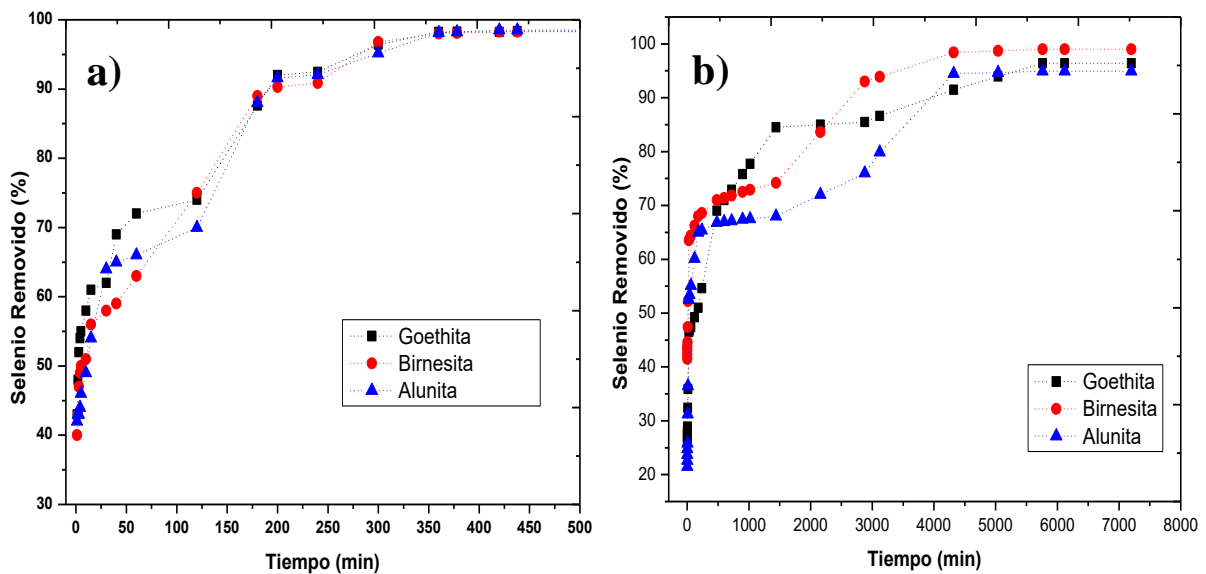


Figura 4-29 Cinética de la remoción de Se(IV) en el agua de relave de minas a una concentración de a) 0.1 mg/L y b) 1 mg/L.

La concentración de 1 mg/L de Se(IV) se observa en la Figura 4-29 (b), la Birnesita tuvo una remoción del 99% teniendo una concentración final de 0.01 mg/L de Se(IV) esto se debe a que el punto de carga cero, favorece al medio, ya que el pH al que se trabajó fue de 8.5 inferior al valor de  $pH_{pcz}$  de 11.19, lo que indica que hay cargas positivas que atraen con mayor afinidad a los oxianiones del Se(IV), así como también el área superficial de 106.90 m<sup>2</sup>/g, favoreció la adsorción a diferencia de los otros dos medios adsorbentes.

De acuerdo con estudios de (Saeki & Matsumoto, 1994) la adsorción es proporcional al área superficial específica de los adsorbentes. En la Goethita se obtuvo una remoción del 97% teniendo una concentración final de 0.037 mg/L de Se(IV) en una área superficial específica de 72.75 m<sup>2</sup>/g superior a la reportado por (Behera et al., 2012), donde emplearon diferentes áreas específicas, que han teniendo una remoción del 60.3%, en un área superficial específica de 49.4 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros fue muy bajo por lo cual explicaría su baja capacidad de adsorción para retener al selenio y la poca accesibilidad para distribuirse en los poros que podrían existir. Otros estudios realizados por (Balistrieri & Chao, 1987) reportan una remoción del 94%, en una superficie específica de 49.2 m<sup>2</sup>/g en donde se puede observar que la cantidad del adsorbente influirá en la cantidad de selenio adsorbido.

El área superficial específica, fue uno de los principales factores que influyó en la adsorción, ya que es una porción del área del material disponible, es decir una cierta cantidad de sitios activos disponibles, la cual va a reflejar la eficiencia de remoción. A si mismo se encontró que el Se(IV) tiene una fuerte afinidad con las especies de Fe y Mn según lo reportado por (Saeki & Matsumoto, 1994), a diferencia con los adsorbentes que contienen Al. La Alunita a pesar de que no tiene mucha afinidad con el selenito, el ancho de poro fue mayor al de los otros dos medios por lo cual tuvo un porcentaje de remoción del 94%, su ancho de poro de 5.91 nm así como su morfología esférica no ayudó mucho a diferencia de los otros adsorbentes que presentan microporos, como se puede observar en la Figura 4-24.

Por otra parte la Birnesita tuvo un ancho de poro de 4.78 nm y la Goethita de 2.65 nm, el ancho necesario para que el selenito de tamaño de 0.3-0.4 nm se podía distribuir hacia los poros microporos y mesoporos, por la amplia distribución de tamaños la cual favorecía la adsorción, así como su morfología.

Para comprender más acerca de cómo se lleva a cabo la adsorción en la cinética se ajustaron los datos obtenidos, para los modelos de pseudo-primer orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho-Mckay), Modelo Cinético de Elovich y Modelo de difusión intraparticular de (Weber and Morris).

#### 4.3.1.1 Modelo cinético de pseudo-primer-orden o de Lagergren

Los valores obtenidos para este modelo de pseudo-primer orden a las dos concentraciones que se muestran en la Figura 4-30 (a) 0.1 mg/L y (b) 1 mg/L de Se(IV), no tuvieron un buen ajuste lineal con los datos experimentales y presentan bajos coeficientes de correlación para este modelo, por lo cual se descarta, ya que no se le puede asignar a cada ion, un sitio activo sobre la superficie del medio adsorbente, por ello no puede describir la adsorción del Se(IV) sobre la Goethita, Birnesita y/o la Alunita.

Para una concentración de 0.1 mg/L comparada con la concentración 1 mg/L de Se(IV), se obtuvo un mejor ajuste en la Birnesita con  $R^2=0.9718$  seguida de la Goethita,  $R^2=0.9535$  y por último la Alunita  $R^2=0.8165$ . Mientras que a la concentración de 1 mg/L fue más baja la correlación lineal en la Birnesita con  $R^2=0.9329$  seguida de la Goethita,  $R^2=0.9134$  y por último la Alunita  $R^2=0.8090$ .

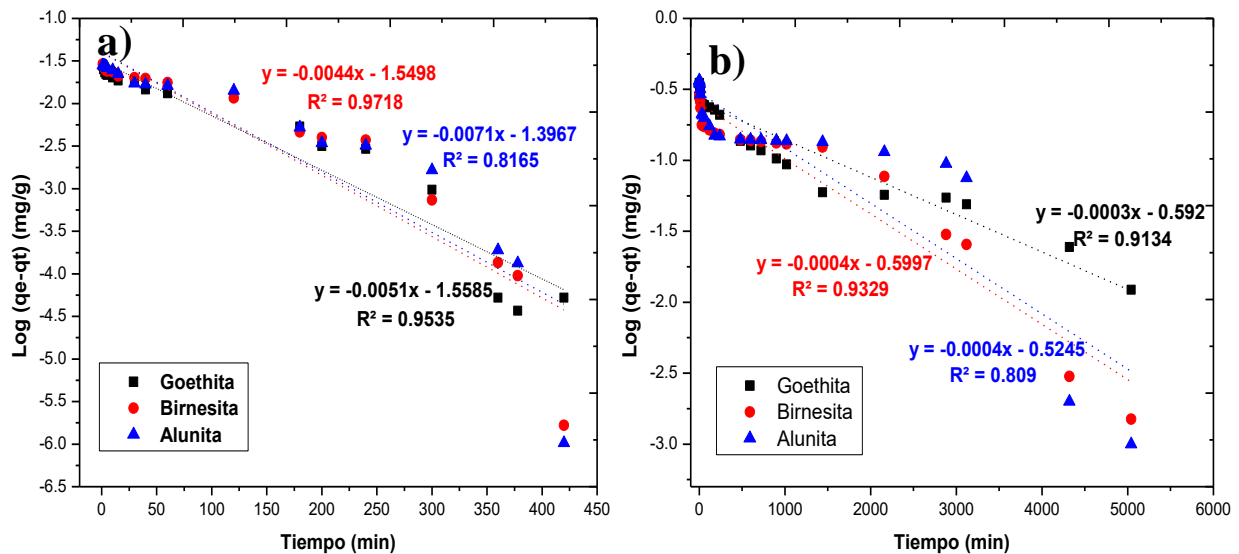


Figura 4-30 Aplicación del Modelo Cinético de pseudo-primer orden a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito.

A continuación en la Tabla 4-9 se pueden observar los valores de las constantes que se calcularon, a partir de la pendiente de la recta del modelo cinético del modelo de pseudo-primer orden, los valores para las dos concentraciones de cada uno de los medios adsorbentes muestran que las constantes de velocidad no son uniformes con la concentración, si fuera el caso contrario se ajustaría a esta cinética de Lagergren.



Este modelo cinético de pseudo primer orden, se empleó para poder interpretar la adsorción del selenio, los valores de las constantes de velocidad ( $k_1$ ), la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) y los valores de  $R^2$ .

Tabla 4-9 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de pseudo-primer orden.

Parámetros						
Concentración de Selenio (mg/L)	Adsorbente	Formula	$R^2$	$q_{exp}$	$q_e$	$k_1$
				(mg/g)	(mg/g)	(L/min)
0.1	Goethita	$y=-0.0051x-1.5585$	0.9535	0.0492	0.2105	0.0117
	Birnesita	$y=-0.0044x-1.5498$	0.9718	0.0491	0.2123	0.0101
	Alunita	$y=-0.0071x-1.3967$	0.8165	0.0493	0.2474	0.0164
1	Goethita	$y=-0.0003x-0.592$	0.9134	0.4820	0.5532	0.0007
	Birnesita	$y=-0.0004x-0.5997$	0.9329	0.4950	0.5490	0.0009
	Alunita	$y=-0.0004x-0.5245$	0.8090	0.4745	0.5919	0.0010

Se puede observar que los valores calculados de  $q_{exp}$  de la cantidad de Se(IV) sorbido en el equilibrio en los adsorbentes (Goethita, Birnesita y Alunita), al compararlo con los valores de  $q_e$  calculados en este modelo, en la primera concentración de 0.1 mg/L de Se(IV) no existe concordancia lo cual es un claro indicio el modelo no tiene un buen ajuste y los datos de  $q_e$  están muy alejados de la realidad. A la concentración de 1 mg/L de Se(IV) se puede observar que hay un poco más de concordancia con los valores de la capacidad en equilibrio.

Estudios realizados por Behera et al., (2012) reportaron que este modelo se ajustó a la concentración de 20 mg/L de Se(IV) teniendo una  $R^2=0.998$  sobre la Goethita natural, sus valores de  $k$  fueron más bajos que los obtenidos en este trabajo, a concentración de 20 y 50 mg/L de Se(IV) donde el valor ( $k= 4.6 \times 10^{-3}$  y  $3.8 \times 10^{-3}$ ), probablemente se deba a que las condiciones de operación no son las mismas ya que el proceso mediante el cual se obtuvieron estos valores fue a un pH 6.1 describiendo la cinética por 12 h empleando agua destilada con Se(IV), mientras que en este trabajo se empleó agua de mina por lo que hace que el proceso de adsorción sea más lento, reduciendo el valor de esta constante y en el otro trabajo las concentraciones de Se(IV) son más altas.

#### 4.3.1.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden o Ho-Mckay

En la Figura 4-31 (a) y la Figura 4-31(b) se pueden ver las gráficas para el modelo de Ho-Mckay para la adsorción de Se(IV) por medio de los adsorbentes de la Goethita, Birnesita y Alunita. Este modelo cinético de pseudo segundo orden, presenta una buena correlación lineal con los datos experimentales, ajustándose perfectamente a este modelo, se asumió que el selenio presente en el agua de mina se adsorbió sobre la Goethita, Birnesita y la Alunita posiblemente porque se sorbe sobre los sitios activos, que son proporcionales a la capacidad de adsorción.

Las correlaciones lineales que se obtuvieron fueron del  $R^2 = 0.99$ , para las dos concentraciones en los medios adsorbentes, este modelo de pseudo-segundo orden sugiere que este modelo puede describir la cinética de adsorción.

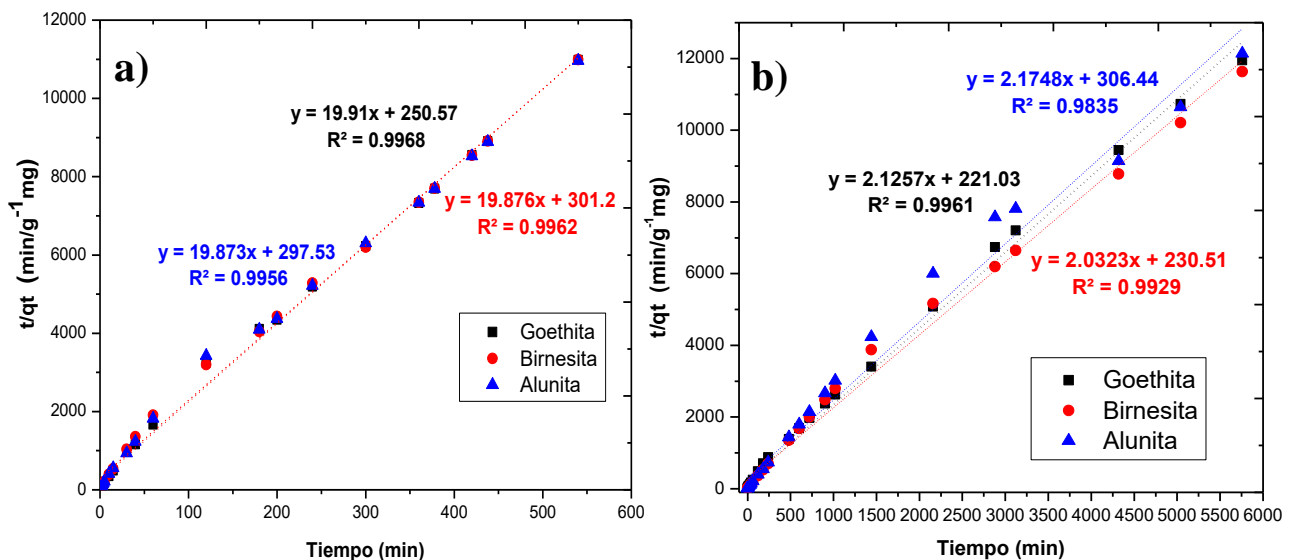


Figura 4-31 Aplicación del Modelo Cinético de Pseudo-segundo orden a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito.

En trabajos realizados por Rovira et al., (2008); Jacobson & Fan, (2019) encontraron que este modelo de pseudo-segundo orden también podía describir el proceso cinético del Se(IV) obteniendo un valor de  $R^2=0.99$ .

En la Tabla 4-10 se muestran los valores de las constantes que se calcularon a partir de la gráfica  $t/q_t$  frente al  $t$  donde se obtuvo el valor de la constante de velocidad  $k_2$  (g/mg min),  $h$  la velocidad inicial de retención (mg/g min) y el valor de  $q_e$  (mg/g) estimado.

Tabla 4-10 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de Pseudo-segundo orden.

Parámetros							
Concentración de Selenio (mg/L)	Adsorbente	Formula	R <sup>2</sup>	q <sub>exp</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg min)	h (mg/g min)
0.1	Goethita	y= 19.91x+250.57	0.9968	0.0492	0.0502	1.582025	0.00399
	Birnesita	y= 19.876x+301.3	0.9962	0.0491	0.0504	1.311605	0.00332
	Alunita	y= 19.873x+297.53	0.9956	0.0493	0.0503	1.327383	0.00336
1	Goethita	y= 2.1257x+221.03	0.9961	0.4820	0.4704	0.020443	0.00452
	Birnesita	y=2.0323x+230.51	0.9929	0.4950	0.4921	0.017918	0.00434
	Alunita	y= 2.1748x+306.44	0.9835	0.4745	0.4598	0.015435	0.00326

Se pudo observar que los valores de  $q_{exp}$  se asemejan bastante a los valores de  $q_e$  calculados en este modelo para las dos concentraciones, por lo cual este modelo representa mejor la adsorción que ocurre con el Se(IV), el cual representaría como se llevó a cabo en los sitios activos de los medios adsorbentes dando lugar a una adsorción física. Rovira et al., (2008) en un pH 7.6, obtuvieron valores inferiores de ( $q_e=0.0165$  mg/g) comparados con los que se obtuvieron en este trabajo seguramente se debe a que presentan una baja área superficial de  $2$  m<sup>2</sup>/g, en la cual sea menos accesible entrar a los poros.

La velocidad de adsorción  $k_2$  tiene relación con la concentración inicial de Se(IV) como se puede observar Tabla 4-10. En la concentración de  $0.1$  mg/L de Se (IV) la velocidad fue más alta que en la concentración de  $1$  mg/L de Se (IV). Otros estudios realizados por Jacobson & Fan (2019) a una concentración similar de  $0.10$  mg/L de Se(IV) el valor de  $q_e=0.142$  mg/g fue mayor que el obtenido, mientras que a el valor de  $k_2=0.3475$  g/mg min fue menor, esta diferencia se puede atribuir al tiempo en que se llevó a cabo el proceso cinético de  $30$  h con estos autores, mientras que aquí se describió a  $8$  h.

### 4.3.1.3 Modelo cinético de Elovich

El ajuste al modelo cinético de Elovich muestra que las dos concentraciones en la Figura 4-32 (a) 0.1 y en la Figura 4-32 (b) 1 mg/L de Se(IV) no tienen un ajuste adecuado para ninguno de los medios sintetizados la (Goethita, Birnesita y Alunita), ya que presentan un coeficiente de correlación bajo, menores a  $R^2 < 0.96$ .

Al descartar este modelo nos permite deducir que los sitios activos están de manera homogénea, contrariamente a lo expone este modelo que supone que los sitios activos se encuentran de manera heterogénea y que requieren diferentes cantidades de energía para activarlos (Nwodika & Onukwuli, 2017).

Este modelo cinético no es adecuado para describir lo que ocurre debido a que generalmente se aplica en procesos de quimiadsorción, por ello se descarta, ya que el proceso que se está llevando a cabo es la fisisorción.

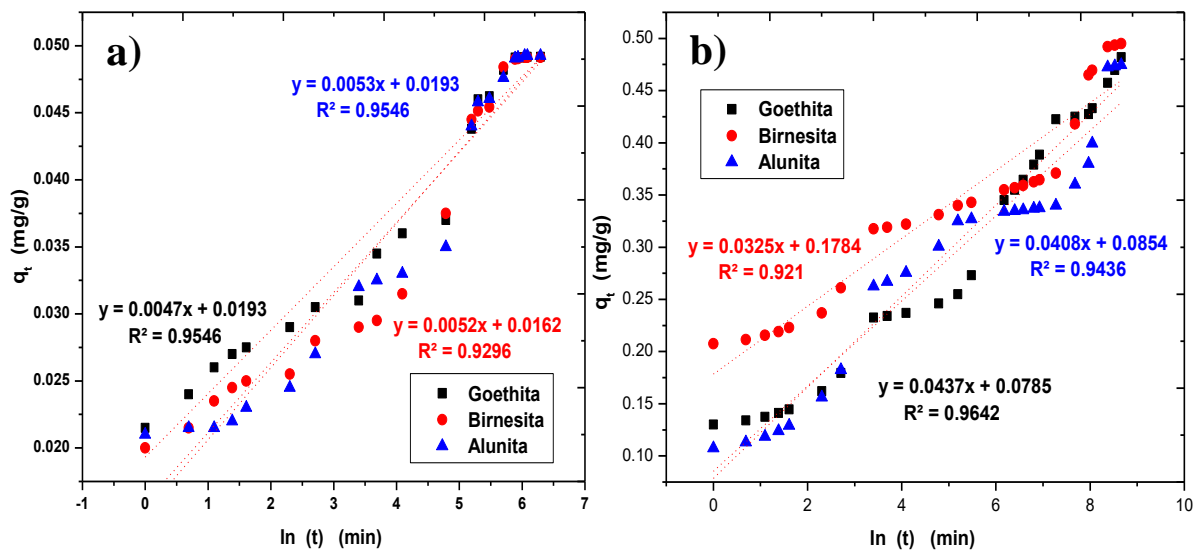


Figura 4-32 Aplicación del Modelo Cinético de Elovich a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito.

En la Tabla 4-11 se pueden observar los valores de las constantes del modelo cinético de Elovich, a partir de gráfico  $q_t$  frente al  $\ln(t)$  de la Figura 4-32 (a) y Figura 4-32 (b), los

valores de  $\alpha$  que es la velocidad inicial de adsorción (mg/g.min) y  $\beta$  que relaciona la superficie cubierta y la energía de activación (mg/g).

Tabla 4-11 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de Elovich.

Parámetros					
Concentración de Selenio (mg/L)	Adsorbente	Formula	R <sup>2</sup>	$\alpha$ (mg/g min)	B (g/mg)
0.1	Goethita	y= 0.0047x+0.0193	0.9546	0.2854	212.76
	Birnesita	y= 0.0052x+0.0159	0.9296	0.1110	192.30
	Alunita	y= 0.0054x+0.0152	0.9431	0.0901	185.18
1	Goethita	y= 0.0437x+0.0785	0.9642	0.2634	22.88
	Birnesita	y= 0.0325x+0.1784	0.921	7.8673	30.76
	Alunita	y= 0.0408x+0.0854	0.9436	0.3309	24.50

Los valores de la velocidad inicial de adsorción que se obtuvieron para  $\alpha$  van creciendo con el aumento de la concentración inicial, para el caso de la Birnesita y la Alunita, cosa contraria de lo que ocurre con la Goethita.

Se puede observar que las constantes de desorción  $\beta$  nos indican que es más fácil desorber la concentración de 0.1 mg/L de Se(IV) sorbido en la Goethita (212.76 g/mg) seguida la Birnesita (192.30 g/mg) y por último la Alunita (185.18 g/mg). Para el caso de la concentración de 1 mg/L de Se(IV) se puede desorber más fácilmente en la Birnesita (30.76 g/mg) seguida de la Alunita (24.50 g/mg) y por ultimo para la Goethita (22.88 g/mg), estos resultados no muestran la relación con el número de centros activos.

#### 4.3.1.4 Modelo difusión intraparticular (Weber and Morris)

A continuación en la Figura 4-33 (a) y Figura 4-33 (b) se pueden ver representados los datos experimentales del modelo de difusión intraparticular de las concentraciones de 0.1 y 1 mg/L de Se(IV).

Al no tener un buen ajuste lineal para este modelo se sugiere que la difusión hacía el interior de los poros del Se(IV) de la estructura de la Goethita, Birnesita y Alunita, corresponden a estructuras que no tienen porosidad homogénea. Lo cual es completamente válido ya que se tienen diferentes tamaños en los poros, en la Goethita y la Birnesita contienen microporos y mesoporos, mientras que en la Alunita solo mesoporos.

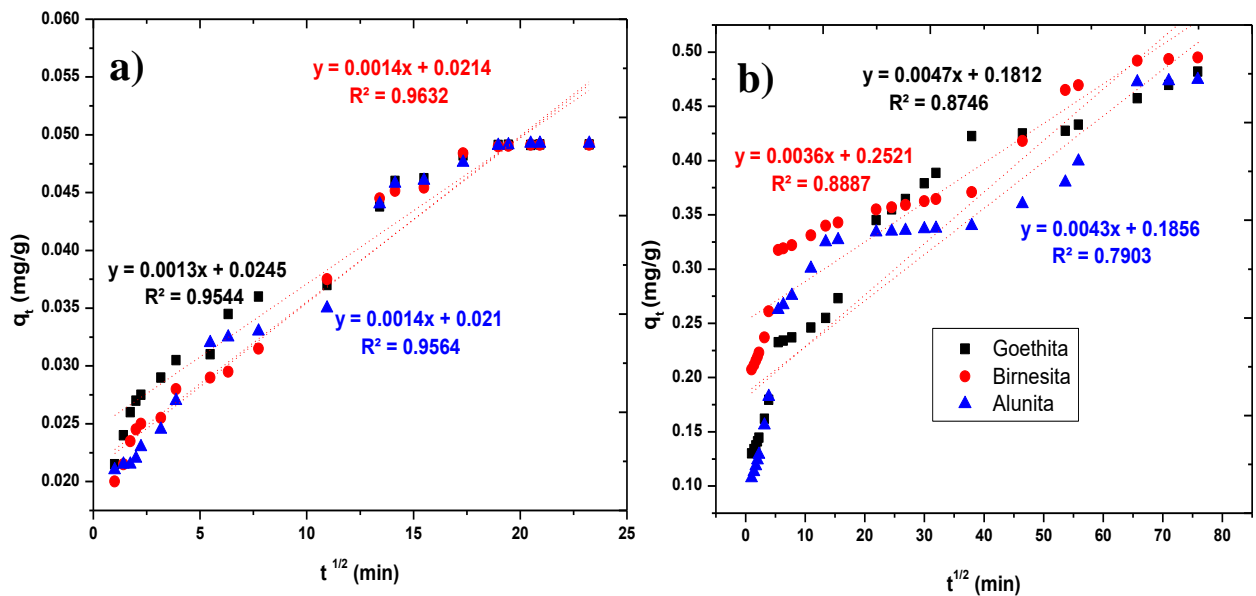


Figura 4-33 Aplicación del Modelo difusión intraparticular a las concentraciones de a) 0.10 mg/L y b) 1 mg/L de Selenito.

En la Figura 4-33 (a) que corresponde a una concentración de 0.10 mg/L de Se(IV) se puede observar que la adsorción ocurrió en una sola etapa para la Birnesita donde se emplearon los sitios más fácilmente disponibles incluidos los mesoporos, hasta la saturación. Para el caso de la Goethita y la Alunita se pueden ver dos etapas, en la primera etapa se adsorbió el 50% del Se(IV) donde la adsorción ocurrió en la parte externa

abarcando los mesoporos hasta alcanzar la saturación para penetrar a los microporos que son los sitios menos disponibles, para posterior pasar a la segunda etapa donde se da la difusión en los microporos, esto solo pasaría en la Goethita, ya que la Alunita carece de microporos.

Para el caso de la concentración de un 1 mg/L de Se(IV) en la Figura 4-33 (b) se puede observar que la Goethita y la Birnesita se divide en 3 etapas, la primera se comienza cuando empieza la difusión rápidamente del Se(IV) hacia los mesoporos, hasta que llega a la saturación para posterior pasar a la segunda etapa en donde hay una disminución en la adsorción debido a que después de penetrar a los microporos, se comienza su difusión y por último en la tercera etapa pasan al equilibrio. Para el caso de la Alunita ocurre en dos etapas, la primera es la difusión hacia los mesoporos y la segunda pasar al equilibrio.

Tabla 4-12 Valores de los parámetros cinéticos y coeficientes de correlación del Modelo de difusión intraparticular.

Parámetros					
Concentración de Selenio (mg/L)	Adsorbentes	Formula	R <sup>2</sup>	$k_p$ (mg/gmin <sup>0.5</sup> )	C <sub>i</sub>
0.10	Goethita	y=0.013x+0.000245	0.9544	0.0013	0.0245
	Birnesita	y=0.00142x+0.0214	0.9632	0.00142	0.0214
	Alunita	y=0.00145x+0.021	0.9564	0.00145	0.0210
1	Goethita	y=0.0047x+0.1812	0.8746	0.0047	0.1812
	Birnesita	y=0.0036x+0.2521	0.8887	0.0036	0.2521
	Alunita	y=0.0043x+0.1856	0.7903	0.0043	0.1856

Los valores en la Tabla 4-12 muestran las constantes para este modelo de difusión intraparticular para la concentración de 0.1 mg/L de Se(IV), donde la velocidad de difusión que se presenta para la Birnesita (0.00142 mg/gmin<sup>0.5</sup>) y la Alunita (0.00145 mg/gmin<sup>0.5</sup>) fue casi similar, mientras que la de la Goethita (0.0013 mg/gmin<sup>0.5</sup>) es un poco más baja.

En la Tabla 4-12 la concentración de 1 mg/L de Se(IV) muestra una velocidad de difusión del doble en relación a la de 0.1 mg/L de Se(IV). La Goethita fue la que tiene una mayor velocidad de difusión de (0.0047 mg/gmin<sup>0.5</sup>), seguida de la Alunita y por último la Birnesita (0.0036 mg/gmin<sup>0.5</sup>).

El pH es uno de los factores más importantes que se considera, debido a que tiene un gran impacto al entrar en contacto con la superficie del adsorbente y determinar la tasa de remoción de selenio.

En la Figura 4-34 al transcurrir el tiempo comienza a darse una variación en el pH, este cambio ocurre debido a lo débil de los enlaces, los cuales comienzan a adsorber y a desorber protones. Otro factor importante es el punto de carga cero, el cual favorece a la Birnesita, Goethita y por ultimo a la Alunita, como se ve en apartado 4.2.3.3.

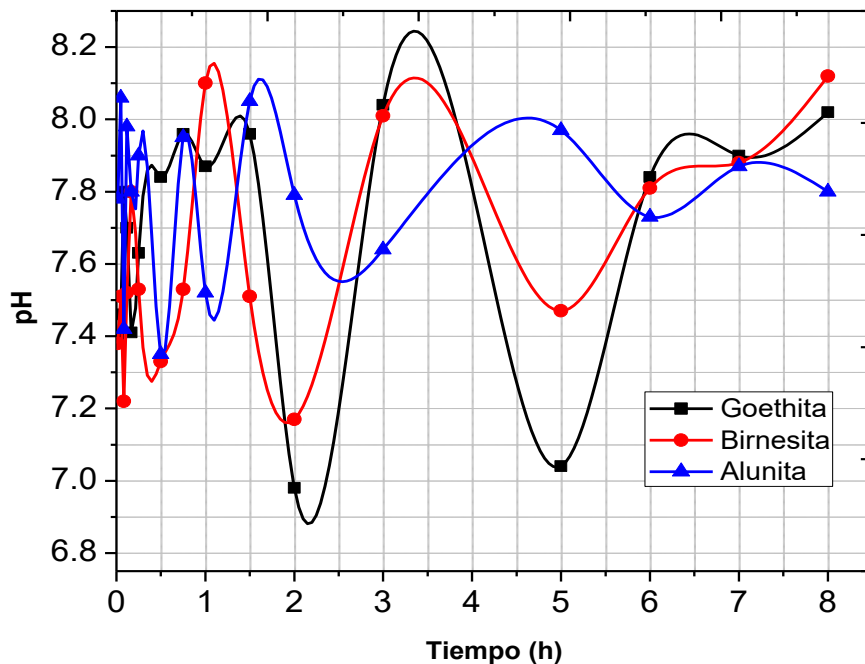


Figura 4-34 Grafica de Variación del pH vs tiempo



### 4.3.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción definen el proceso del equilibrio entre el Se(IV) y los medios adsorbentes (Goethita, Birnesita y/o Alunita), los modelos que se emplearon fueron: los de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, los cuales se detallan a continuación.

#### 4.3.2.1 Isoterma Freundlich

En el modelo de Freundlich se puede observar en la Figura 4-35 (a) y en la Figura 4-35 (b), que no presentan una buena correlación lineal para los datos experimentales a las temperaturas de 30°C y 50°C para los 3 medios adsorbentes (Goethita, Birnesita y Alunita).

Este modelo de Freundlich no es el más indicado para describir el comportamiento que se tiene a esas temperaturas, ya que no se obtuvo un buen ajuste para los datos, la correlación  $R^2 = 0.9826$ ,  $0.9830$  y  $0.8775$  a la temperatura de 30°C y a 50°C con una correlación de  $R^2 = 0.9652$ ,  $0.9800$  y  $0.9156$  con la cual se asumió que la superficie de la Goethita, Birnesita y Alunita es energéticamente homogénea y la adsorción está limitada por la adsorción monocapa y no en multicapa.

Para una temperatura de 40°C, se pudo observar que la Goethita, no tiene una buena correlación lineal  $R^2 = 0.9811$  y por lo cual se asume que la superficie es homogénea, contrariamente a las suposiciones de este modelo empírico, no obstante para la Birnesita fue de  $R^2 = 0.9907$  y la Alunita fue  $R^2 = 0.9932$  los cuales presentan un buen ajuste lineal por el incremento de la temperatura, a pesar de que existe una disminución en su capacidad de adsorción, por lo cual se descarta que tenga relación con la activación de los sitios activos (Wang & Qin, 2005).

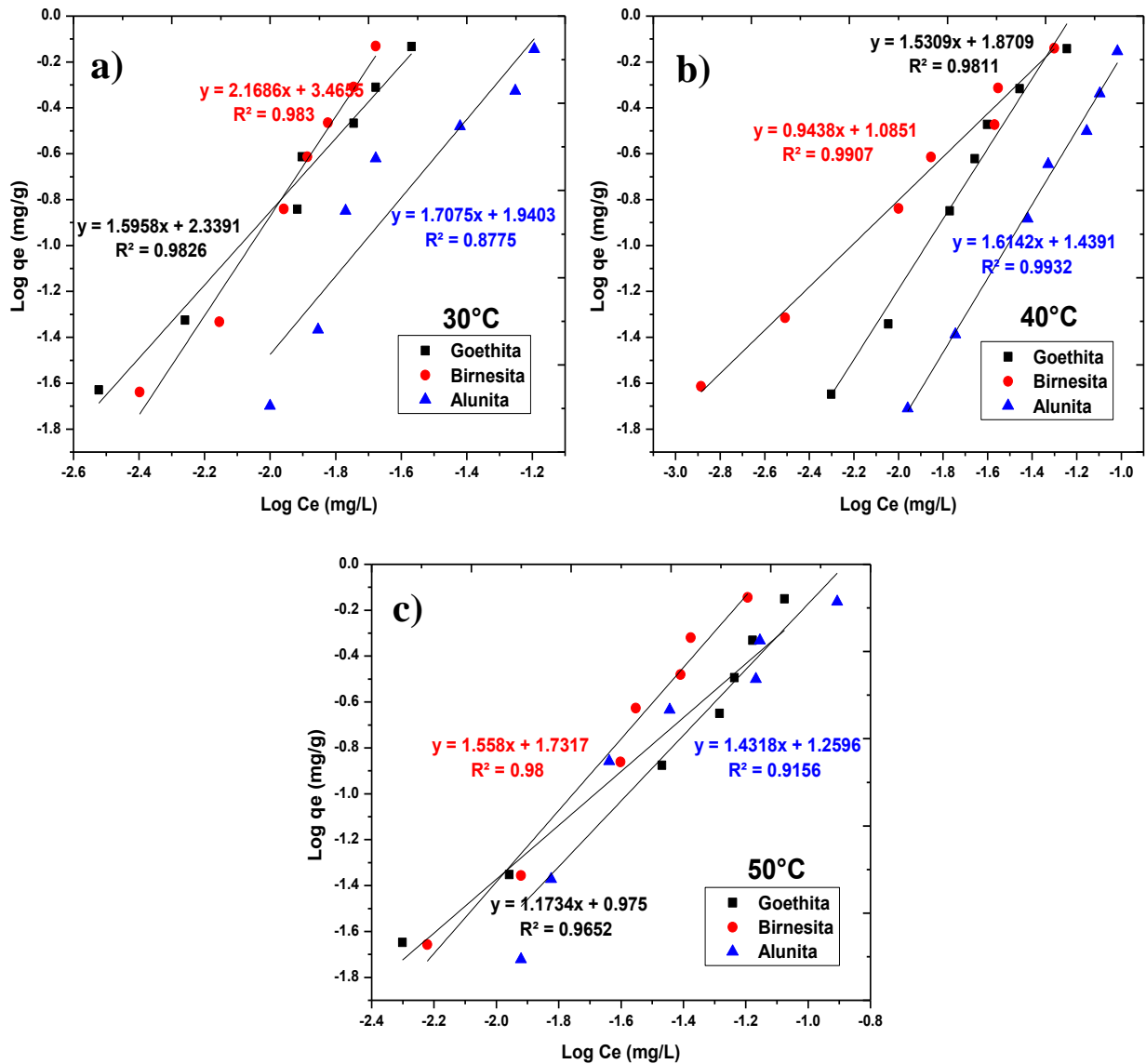


Figura 4-35 Ajuste de la isoterma de adsorción de Selenio modelo Freundlich a) 30°C, b) 40°C, 50°C

En la Tabla 4-13 se puede observar las constantes para el modelo de Freundlich que se obtuvieron a partir de la Figura 4-35 a las temperaturas de 30°C, 40°C y 50°C donde se obtuvieron a partir de los gráficos de  $\text{Log } q_e$  (g/mg) frente a  $\text{Log } C_e$  (L/mg).

Tabla 4-13 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Freundlich a 30°C, 40°C, 50°C

Temperatura	Muestra	Ecuación	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>f</sub> mg/g	B L/mg
30°C	Goethita	$y = 1.6171x + 2.377$	0.9826	1.6170	0.3760	1.6170
	Birnesita	$y = 2.1686x + 3.4655$	0.9830	2.1686	0.5398	2.1686
	Alunita	$y = 1.722x + 1.9663$	0.8775	1.7220	0.2936	1.7220
40°C	Goethita	$y = 1.5309x + 1.8709$	0.9811	0.6532	0.2721	1.5309
	Birnesita	$y = 0.9438x + 1.0851$	0.9907	1.0595	0.0355	0.9438
	Alunita	$y = 1.6142x + 1.4391$	0.9932	0.6195	0.1581	1.6142
50°C	Goethita	$y = 1.1734x + 0.975$	0.9652	0.8522	0.2956	1.1734
	Birnesita	$y = 2.1686x + 3.4655$	0.9800	0.6418	0.2385	1.5580
	Alunita	$y = 1.722x + 1.9663$	0.9156	0.6984	0.1002	1.4318

En la Tabla 4-13 se presentan las constantes de la Isoterma de Freundlich donde la capacidad de adsorción a 30°C (K<sub>f</sub>) fue la mejor para la Birnesita teniendo un valor de 0.5398 mg/g, seguida de la Goethita 0.3760 mg/g y por último la Alunita 0.2936 mg/g, que fue la que tuvo mejor adsorción, por otro lado el valor de 1/n indica la intensidad de adsorción se de manera cooperativa es decir existe una competencia por los sitios de adsorción.

A la temperatura de 40°C se observó que hay un descenso en la capacidad de adsorción (K<sub>f</sub>) donde la Goethita obtuvo un valor de 0.2721 mg/g, seguida de la Alunita 0.1581 mg/g y por último la Birnesita 0.0355 mg/g. En la última temperatura de 50°C la capacidad de adsorción (K<sub>f</sub>) siguió decreciendo para la Goethita donde se obtuvo un valor de 0.2956 mg/g, seguida de la Birnesita 0.2385 mg/g y por último la Alunita 0.1002 mg/g. Con esto se puede observar que existe una relación con la temperatura, al incrementarla de 30°C a 50°C disminuye la capacidad de adsorción, el valor de 1/n nos indicó que a medida que aumenta la temperatura la superficie se vuelve más heterogénea.

En estudios por Jacobson & Fan, (2019) obtuvieron K<sub>f</sub>=28.053 mg/g mayor a la obtenida, pero no puede describir lo que ocurrió en la sorción teniendo una correlación R<sup>2</sup>=0.9640, podría deberse a que ellos trabajaron con agua destilada para la sorción de la concentración de Se(IV).

#### 4.3.2.2 Isoterma Langmuir

Se puede observar en la (Figura 4-36 a, b y c) que los datos experimentales en equilibrio tienen un buen ajuste para la Goethita y Birnesita para este modelo de Langmuir, a las temperaturas de 30, 40 y 50°C, mostrando un coeficiente de correlación lineal de  $R^2=0.99$ , con ellos se asumió que la adsorción ocurrió en estos medios, porque este modelo supone que hay un número finito de sitios y no existe ningún impedimento estérico que repriman la difusión hacia sus microporos o algún sitio cercano en el adsorbente, ya que el área de cada sitio está definido por la geometría de la superficie que es el de una fibra para la Goethita y para la Birnesita la de una placa.

Para el caso de la Alunita en la (Figura 4-36 a, b y c) a las temperaturas de 30, 40 y 50 °C, se pueden observar que la correlación lineal no fue tan buena, teniendo una  $R^2 =0.8130$ , 0.987 y 0.8370 por lo cual este adsorbente no tiene concordancia con este modelo de Langmuir.

Estudios por Rovira et al. (2008) encontraron que este modelo podía describir la sorción de Se(IV) empleando Goethita natural teniendo una correlación  $R^2=0.994$ . Otros estudios de adsorción de Se(IV) por Behera et al., (2012) reportaron también que este modelo se ajustaba con un coeficiente  $R^2=0.999$  a una concentración de 50 mg/L de Se(IV).

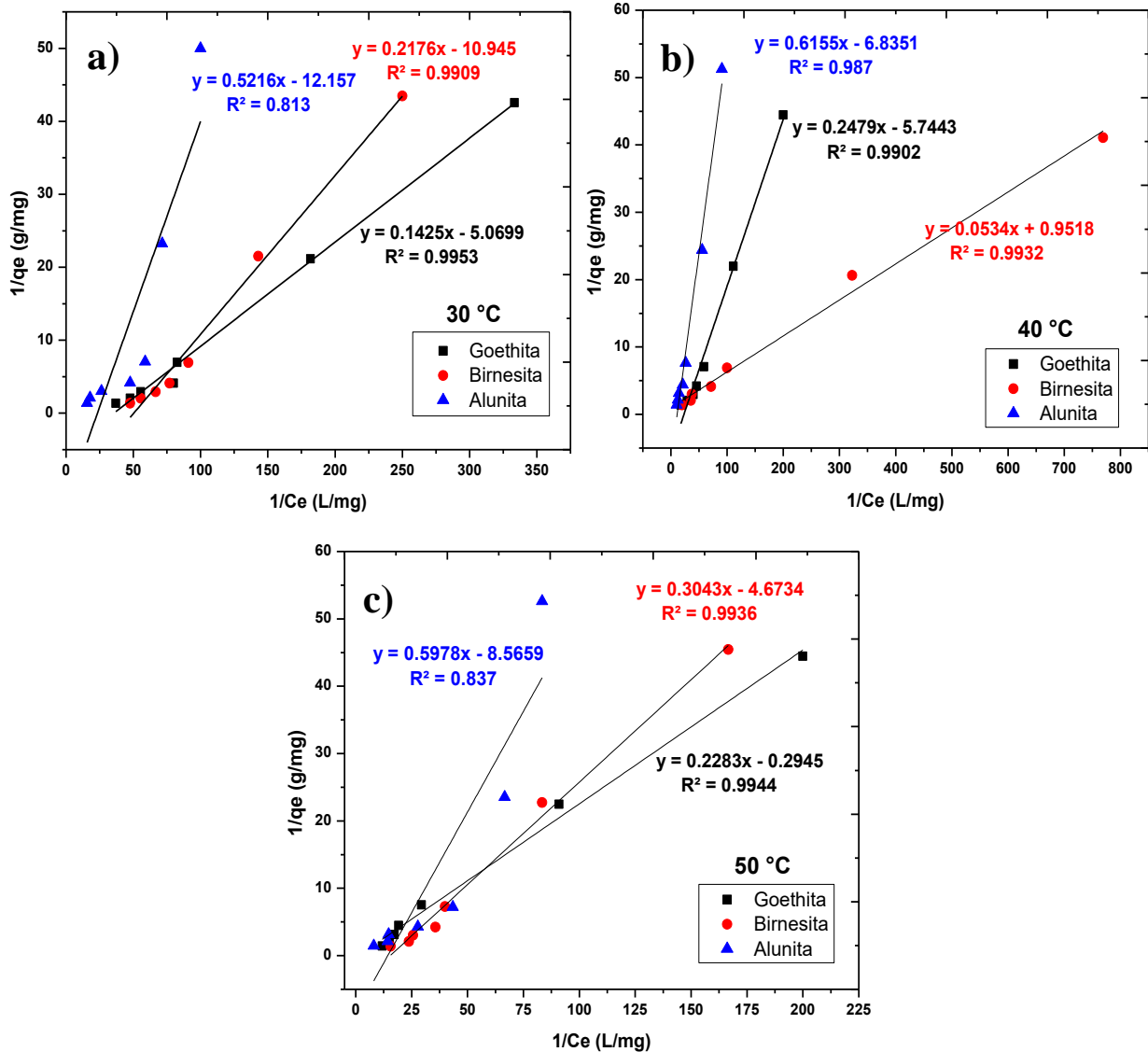


Figura 4-36 Ajuste de la isoterma de adsorción de Se(IV) modelo Langmuir a) 30°C, b) 40°C, 50°C

En la Tabla 4-14 se pueden observar los valores de  $q_{\max}$  y  $K_L$  que se calcularon a partir de la Figura 4-36 a las temperaturas de 30°C, 40°C y 50°C, donde se obtuvieron a partir de graficar  $1/q_e$  (g/mg) frente a  $1/C_e$  (L/mg).

Tabla 4-14 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Langmuir a 30°C, 40°C, 50°C

Temperatura	Muestras	Ecuación	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> mg/g	b L/mg	R <sub>L</sub>
30°C	Goethita	y = 0.1425x - 5.0699	0.9953	7.0175	0.0281	0.9986
	Birnesita	y = 0.2176x - 10.945	0.9909	4.5956	0.0199	0.9980
	Alunita	y = 0.5216x - 12.157	0.8130	1.9172	0.0429	0.9979
40°C	Goethita	y = 0.2479x-5.7443	0.9902	4.0339	0.7022	0.96600
	Birnesita	y = 0.0534x+0.9518	0.9932	18.7266	19.6749	0.50400
	Alunita	y = 0.6155x-6.8351	0.987	1.6247	0.2377	0.98820
50°C	Goethita	y = 0.2283X-0.2945	0.9944	4.3802	0.7752	0.96260
	Birnesita	y = 0.3043x-4.6734	0.9936	3.2862	0.0651	0.99670
	Alunita	y = 0.5978x-8.5659	0.8370	1.6728	0.0698	0.99650

Rovira et al. (2008) obtuvo una  $q_{\max}=0.521$  mg/L para Se(IV) más baja a comparación de la obtenida en este trabajo, eso se puede atribuir al área superficial de  $2$  m<sup>2</sup>/g que es un área pequeña, esto tiene gran influencia en el volumen de poro haciendo que no exista una buena difusión por ello se tiene menos capacidad de adsorción. Otros estudios por Behera et al. (2012) obtuvieron valores un poco más altos a los que se obtuvieron en este trabajo a una temperatura de 30°C donde el valor de  $q_{\max} = 7.56$  mg/L de Se(IV) lo que es indicativo que la Goethita es afín al Se(IV), Jacobson & Fan, (2019) obtuvo una  $q_{\max}=7.740$  mg/L un poco más grande que la del autor anterior y la que se presenta en este trabajo con la Goethita  $q_{\max}=7.02$  mg/L, mientras que en los otros medios este valor es mucho más bajo, en 30°C. Es difícil comparar cada uno de los modelos ya que emplean diferente metodología.

Al evaluar el factor de separación del modelo de Langmuir ( $R_L$ ) definido por Webber y Chakkvoti indica que la adsorción es favorable ya que se encuentra entre valores de ( $0 < R_L < 1$ ). A continuación se observa la Ecuación 4-4 con la que se realizó el cálculo del parámetro  $R_L$ .

$$R_L = \frac{1}{(1+bc_0)} \quad (\text{Ec.4-4})$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de Se(IV) (mg/L) y  $b$  es la constante de Langmuir (L/mg).

### 4.3.2.3 Isoterma Temkin

Se modelaron los datos para el isoterma de Temkin para observar una concordancia con nuestros datos y se encontró que las correlaciones lineales que se obtuvieron a la temperatura de 30°C no tienen un buen ajuste lineal, por lo que no se puede describir lo que ocurre. Este mismo problema también se presentó con los datos a 40° y 50°C, por lo cual se puede concluir que no se necesita calor externo para que se lleve a cabo la adsorción, indicándonos que la adsorción es espontánea Figura 4-37 (b) y (c)

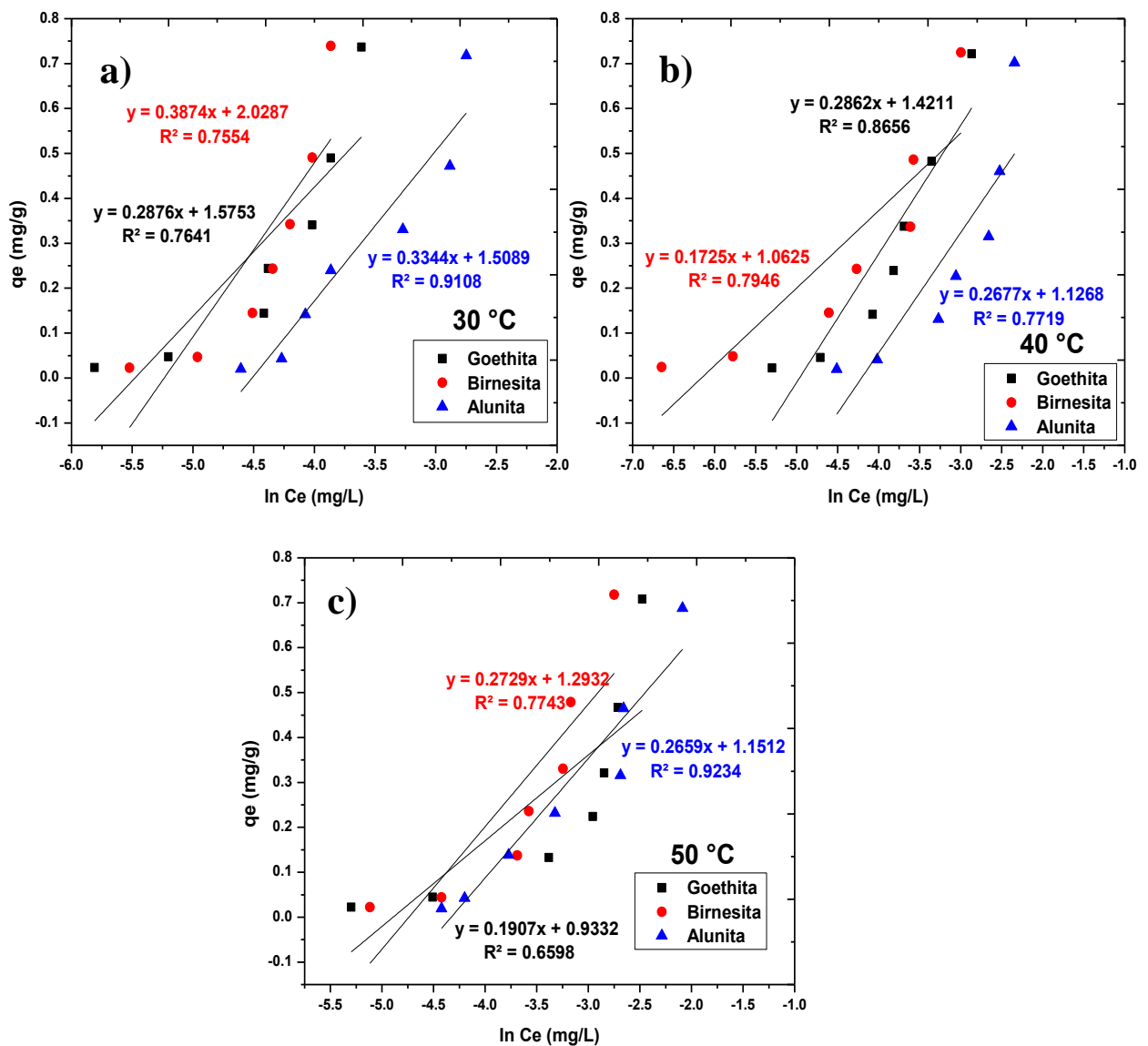


Figura 4-37 Ajuste de la isoterma de adsorción de Se(IV) modelo Temkin a) 30°C, b) 40°C, 50°C

En la Tabla 4-15 se pueden observar las constantes que se determinaron mediante la Figura 4-37 para las temperatura 30°C, 40°C y 50°C obtenidas de la representación gráfica a partir de  $q_e$  frente a  $\ln C_e$ .

Tabla 4-15 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Temkin a 30°C, 40°C y 50°C.

Temperatura	Muestra	Ecuación	R <sup>2</sup>	b <sub>T</sub>	B KJ/mol	A <sub>T</sub> L/g
30°C	Goethita	y=0.2876x+1.5753	0.7641	8.7639	0.2876	1.1969
	Birnesita	y=0.3874x+2.0287	0.7554	6.5062	0.3874	1.3659
	Alunita	y=0.3344x+1.5089	0.9108	7.5374	0.3344	1.2216
40°C	Goethita	y=0.2862x+1.4211	0.8656	9.0973	0.2862	1.1691
	Birnesita	y=0.1725x+1.0625	0.7946	15.0936	0.1725	1.0729
	Alunita	y=0.2677x+1.1268	0.7719	9.7260	0.2677	1.1228
50°C	Goethita	y=0.1907x+0.9332	0.6598	14.0891	0.1907	1.0685
	Birnesita	y=0.2729x+1.2932	0.7743	9.8454	0.2729	1.1404
	Alunita	y=0.2659x+1.1512	0.9334	10.1045	0.2659	1.1207

Los valores de las correlaciones lineales que se obtuvieron a las diferentes temperaturas para este modelo fueron las más bajas obtenidas, a comparación con las de Freundlich y Langmuir. El valor de B muestra que hay un descenso de la sorción al incrementar la temperatura aplicada.

Así mismo los resultados obtenidos de las constantes A<sub>T</sub> muestran que a medida que se aumenta la temperatura su valor se reduce por lo cual es un proceso no favorable.



#### 4.3.2.4 Isoterma Dubinin-Radushkevich

Se modelaron los datos para estudiar el modelo del Isoterma de Dubinin-Radushkevich en la Figura 4-38 (a), Figura 4-38 (b) y Figura 4-38 (c) para conocer si existe una variación al tener diferentes temperaturas debido a que la adsorción se expresa como una distribución de energía Gaussiana, en la superficie heterogénea (Dada et al., 2012).

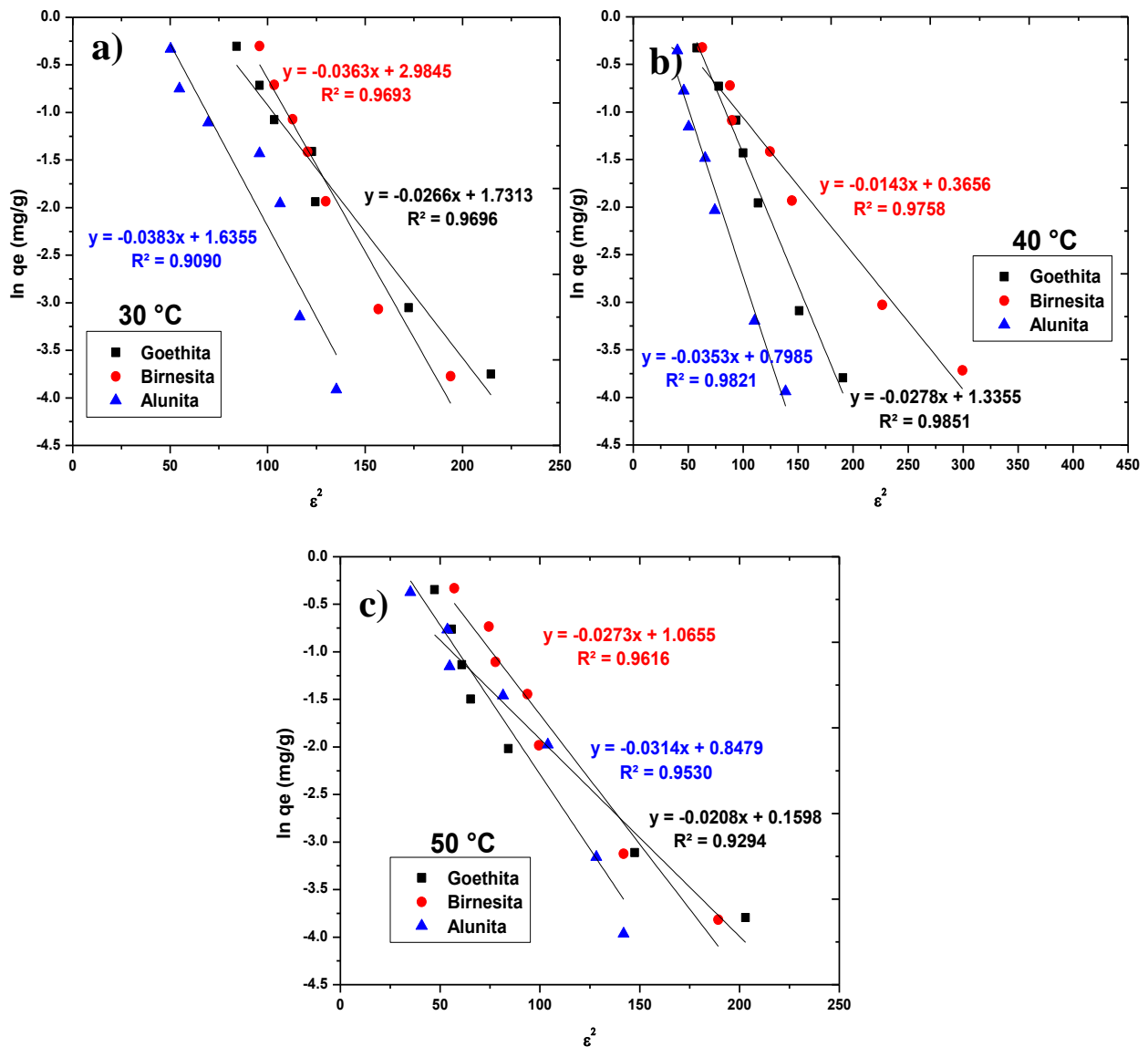


Figura 4-38 Ajuste de la isoterma de adsorción de Se(IV) modelo Dubinin-Radushkevich a) 30°C, b) 40°C, 50°C

Se puede observar que a una temperatura de 30°C, en la Figura 4-38 (a), no se tiene una buena correlación lineal, por lo cual este modelo no concuerda y se asumiría que la superficie de la Goethita, Birnesita y Alunita serian homogéneas. Para el caso de la temperatura de 40°C y 50°C de las Figura 4-38 (b) y (c) se puede observar lo mismo que en la temperatura de 30°C. En la Tabla 4-16 se pueden observar las constantes calculadas a partir de la Figura 4-38 que están graficadas *In qe* frente a  $\mathcal{E}^2$  a la temperatura de 30°C, 40°C y 50°C.

Tabla 4-16 Constantes de la Isoterma de adsorción de Se(IV) para el modelo Dubinin-Radushkevich a 30°C, 40°C y 50°C.

Temperatura	Muestra	Ecuación	R <sup>2</sup>	q <sub>s</sub>	k <sub>ad</sub>	ε
				mg/g	mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	kJ/mol
30°C	Goethita	y = -0.0266x + 1.7313	0.9696	5.64	0.0266	4.34E-03
	Birnesita	y = -0.0363x + 2.9845	0.9693	19.77	0.8838	7.52E-04
	Alunita	y = -0.0383x + 1.6355	0.9090	5.13	0.0383	3.61E-03
40°C	Goethita	y = -0.0278x + 1.3355	0.9851	3.10	0.0143	5.91E-03
	Birnesita	y = -0.0143x + 0.3656	0.9758	1.44	0.0278	4.24E-03
	Alunita	y = -0.0353x + 0.79857	0.9821	2.22	0.0353	3.76E-03
50°C	Goethita	y = -0.0208x + 0.1598	0.9294	1.17	0.0208	4.90E-03
	Birnesita	y = -0.0273x + 1.0655	0.9616	2.90	0.0273	4.28E-03
	Alunita	y = -0.0314x + 0.8479	0.9530	2.33	0.0314	3.99E-03

Estudios de Jacobson & Fan, 2019 lograron un valor más alto en la capacidad teórica de saturación q<sub>s</sub>=8.135 mg/g, que los obtenidos en este trabajo a las temperatura de 30, 40 y 50°C para la Goethita, también se puede observar que a mayor temperatura el adsorbente se va saturando más rápidamente, pero si se compara con otro medio como la Birnesita la capacidad de saturación a 30°C es mayor en q<sub>s</sub>=19.77 mg/g, posiblemente este resultado sea porque el área superficial es mayor.

La ventaja de este modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich sobre los otros 3 modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin, es que se puede calcular el valor de la energía, la cual sirve para determinar el grado de retención que hay del adsorbente hacia el Se(IV) donde una de sus constates *k* se emplea en la siguiente Ecuación 4-5.

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \tag{Ec. 4-5}$$

Los valores de la energía fueron menores ( $E < 8$ ) por lo que corresponden a una adsorción física, donde interactúan principalmente las fuerzas de Van der Waals, en cambio si los valores para evaluar el tipo de retención hubieran sido mayores se hubiese tratado de una adsorción química.

#### 4.3.2.5 Comparación de los modelos de la cinética de la adsorción

En la Figura 4-39 se muestra los modelos cinéticos del apartado 4.3.1 donde se puede observar el punto al que llega al equilibrio de cada uno de los modelos empleados.

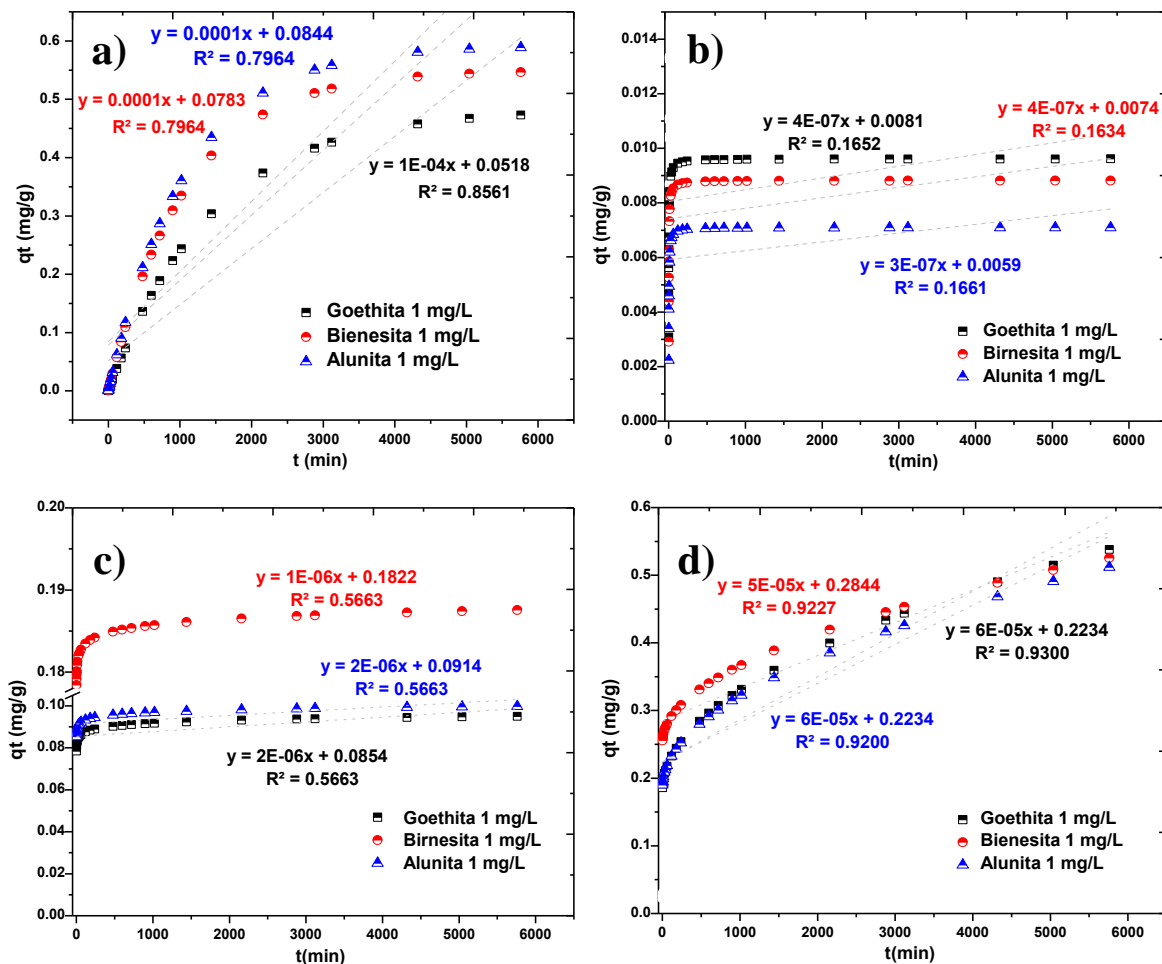


Figura 4-39 Cinética de los Modelos a) pseudo-primer orden Lagergren, b) pseudo-segundo orden (Ho-Mckay), c) Modelo Cinético de Elovich y d) Modelo de difusión intrapartícula de Weber and Morris

La diferencia que existe entre cada uno de los valores de  $R^2$  del apartado 4.3.1 con los obtenidos en la Figura 4-39 muestra una desviación de cada uno de los modelos, observándose un  $R^2$  menor a la ajustada anteriormente para cada uno de los modelos.

#### 4.3.2.6 Comparación de los modelos de la Isoterma de la adsorción

Los resultados obtenidos para comparar cada uno de los modelos de las isotermas se ajustaron para los modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin-Radushkevich, como se pueden observar en las Figura 4-40 (a), (b), (c) y (d).

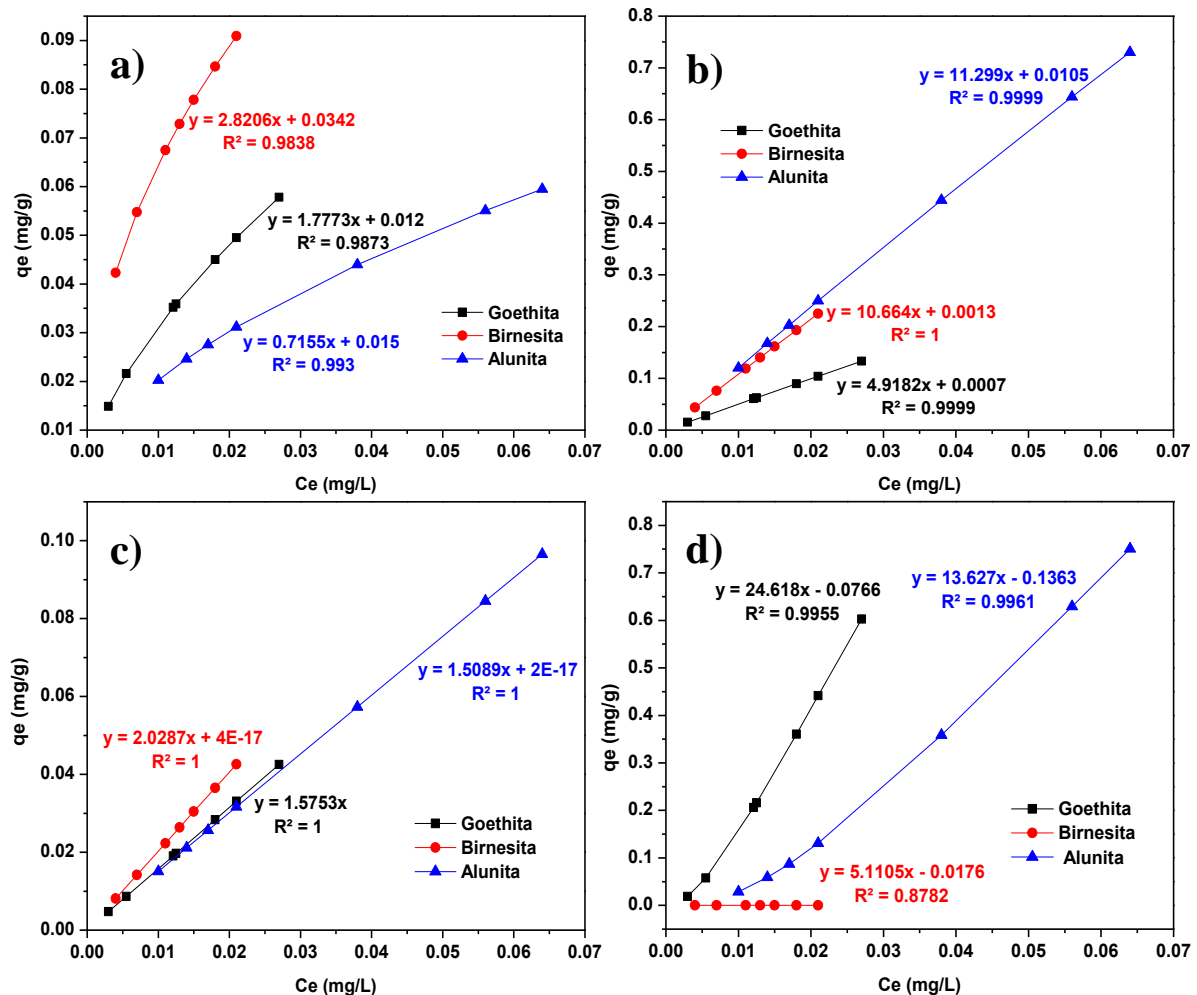


Figura 4-40 Modelos de adsorción a) Freundlich, b) Langmuir, c) Temkin y d) Dubinin-Radushkevich ajustados

En las Figura 4-40 se muestran las predicciones de la adsorción de los modelos empleados, donde  $q_e$  (mg/g) fue calculada a partir de cada una de las constantes obtenidas, las cuales

están en las Tabla 4-13, Tabla 4-14, Tabla 4-15 y Tabla 4-16 de cada uno de los modelos empleados, a partir de las ecuaciones del apartado 2.6.2 del Capítulo 2, cabe destacar que únicamente se tomaron los valores a la temperatura de 30°C.

En general el modelo de Langmuir de la Figura 4-40 (b) proporciona el mejor ajuste a los datos experimentales al compararlo con los otros modelos como los es el modelo de Freundlich, y Dubinin-Radushkevich. El modelo de Temkin muestra una correlación lineal perfecta porque está en función de la temperatura, este modelo al igual que el modelo de Dubinin-Radushkevich nos muestra que se trata de una fisisorción.

### 4.3.3 Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de las partículas en la Figura 4-41, fue muy importante ya que de este depende la capacidad de adsorción del Se(IV). Dicha relación está dada en dos criterios que se deben tomar en cuenta; sus características morfológicas y las fisicoquímicas (Aljeboree et al., 2017). La Birnesita fue la que tuvo mayor capacidad de adsorción debido al tamaño de partícula que influyo sobre la adsorción, y a sus microporos.

La Goethita fue el segundo medio que presento una mejor capacidad de adsorción que la Alunita, la morfología de la Goethita en forma de fibra hace que el Se(IV) pueda acceder más fácilmente a los microporos, el tamaño de partículas no influyo mucho en este medio pero las características morfológicas fueron las que determinaron la capacidad de adsorción.

La Alunita sugiere que el Se(IV) solo se adsorbió en la parte externa y no penetro debido a sus características morfológicas en forma de esfera que no permiten una buena difusión de Se(IV), a pesar de que el tamaño de partícula es mayor que la Goethita.

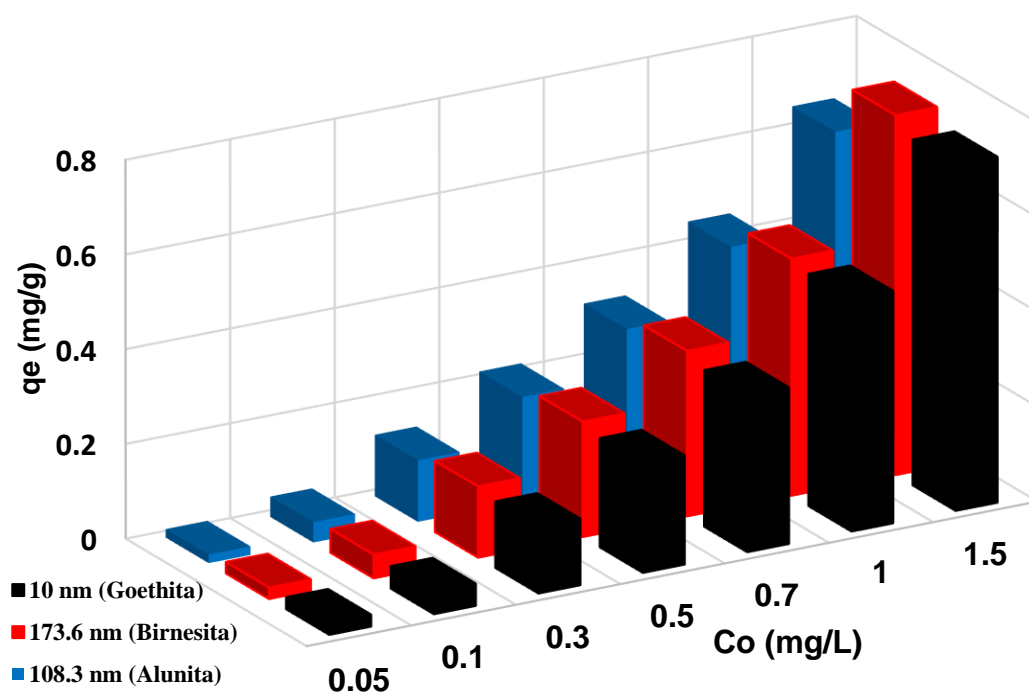


Figura 4-41 Efecto del tamaño de partícula en la adsorción

En la Tabla 4-17 se presenta el resumen de diferentes trabajos donde se empleó la Goethita natural y/o sintética, Birnesita y Alunita para remover  $\text{Se}^{+4}$ , los datos que se presentan a continuación se discutieron anteriormente en la sección 4.2 Caracterización de los adsorbentes y en la sección 4.3 Modelos aplicados a la adsorción.

Tabla 4-17.-Trabajos previos empleados para la remoción de  $\text{Se}^{+4}$ .

Material	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	pH <sub>Pcz</sub>	Concentración Inicial Se (IV) mg/L	Concentración de Adsorbente g/L	pH	$Q_m$ mg/g	Porcentaje de remoción %	Método de calculo	Cinética	Referencia
Goethita sintética	72.75	7.58	0.100-1.5	2	8.5	7.02	97	Langmuir	Ho - McKay	En este trabajo
Birnesita	106.90	11.19	0.100-1.5	2	8.5	4.59	99	Langmuir	Ho - McKay	En este trabajo
Alunita	88.33	5.86	0.100-1.5	2	8.5	1.91	94	Langmuir	Ho - McKay	En este trabajo
Goethita Natural	2.01	-	0.237-39.5	5	4	0.521	-	Langmuir	Ho - McKay	(Rovira et al., 2008)
Goethita Natural	49.4	7.94	20-50	2	6	7.56	60.3	Langmuir	Lagergren	(Behera et al., 2012)
Goethita Natural (55%)	13.133	-	0.15	0.333	4	7.74	-	Langmuir	Ho - McKay	(Jacobson & Fan, 2019)
Goethita sintética	49.2	7.7	2.45	0.3	6.45	8.687	94	Experimental	Experimental	(Balistrieri & Chao, 1987)
Goethita sintética	70.8	8	20	1.2	3-7.5	19.98	68	Experimental	Experimental	(Parida et al., 1997)
Birnesita	10.2	-	79	6.66	4-9	-	10-40	-	-	(Saeki & Matsumoto, 1994)
Oxido de Mn Amorfo	38.3	-	79	6.66	4-9	-	40-70	-	-	(Saeki & Matsumoto, 1994)

#### 4.3.4 Parámetros de seguimiento para el agua de Mina.

A continuación en la Figura 4-42 (a), (b), (c) y (d) se pueden observar los parámetros que se monitorearon después de 96 h a una temperatura de 30°C, que fue el color, la conductividad, el pH y los sulfatos los cuales se escogieron para comprender como a las diferentes concentración de Se(IV) hay un descenso respecto a los parámetros monitoreados.

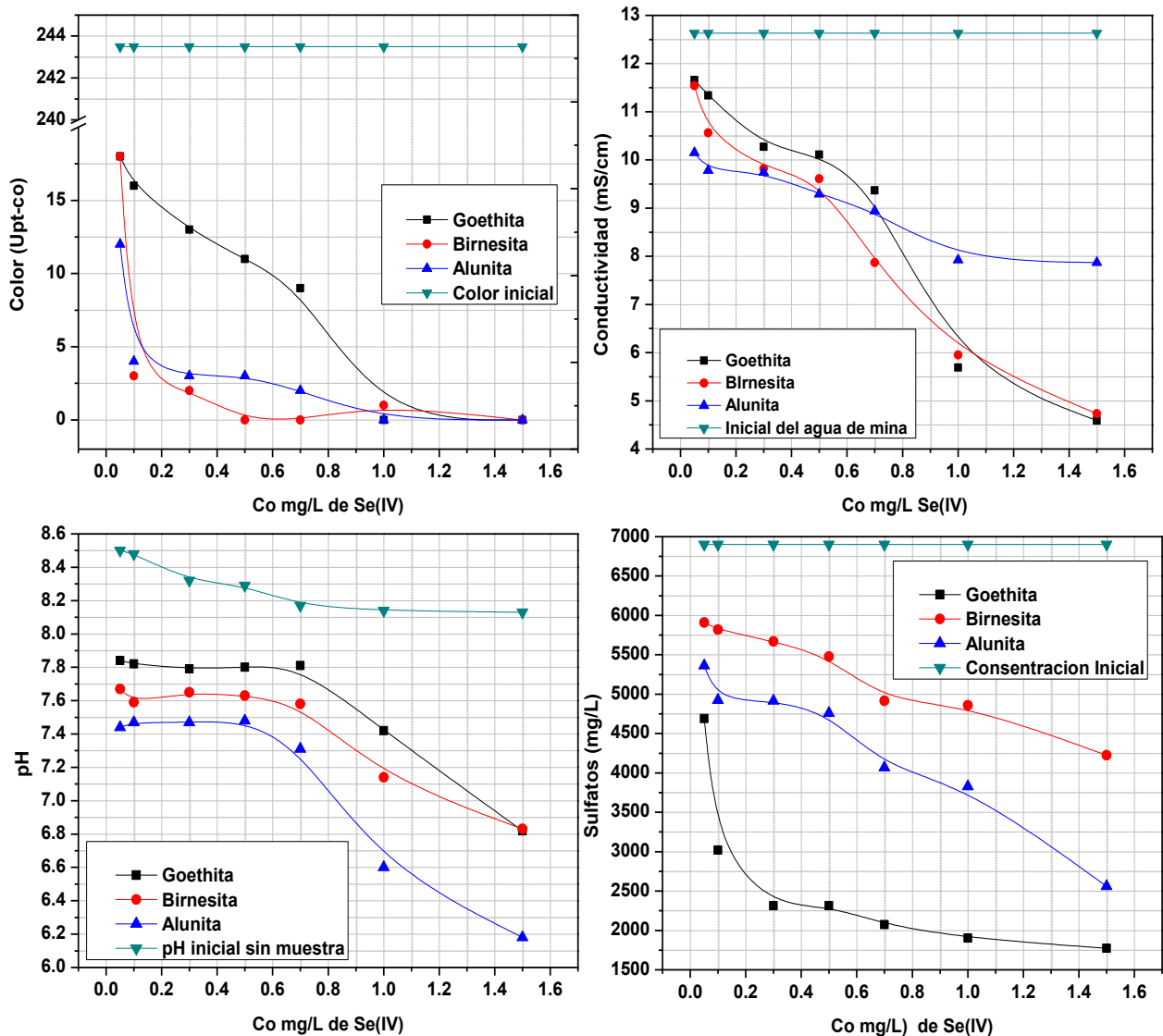


Figura 4-42 Parámetros monitoreados hasta las 96 horas a) el color, b) la conductividad, c) el pH y d) los sulfatos



En la Figura 4-42 (a) se puede observar el valor del color verdadero inicial de  $243.50 \pm 0.5$  UPt-Co del agua de mina a diferentes concentraciones de 0.05 a 1.5 mg/L de Se(IV), al transcurrir las 96 h con los adsorbentes, se puede observar una disminución considerable de color, siendo el valor más alto de 18 UPt-Co hasta alcanzar un valor de 0 UPt-Co, con la Birnesita fue más rápido la disminución, seguida de la Alunita y por último de la Goethita.

Esta disminución muestra que el color tiene una relación proporcional con la concentración que hay de selenio. Los sólidos disueltos en el agua se removieron rápidamente debido a que nuestro material atrae y retiene las partículas orgánicas.

En la Figura 4-42 (c) se puede observar el cambio de pH que va mostrando una variación considerable, donde los aniones se van adsorbiendo por intercambio de ligandos en la superficie. Las superficies de los adsorbentes se encuentran hidratados con moléculas de agua y los van reemplazando, dando paso a la formación de moléculas neutras por lo cual va decreciendo su pH.

En la Figura 4-42 (b) y (d), se puede observar las gráficas de la conductividad y los sulfatos, estos dos parámetros están estrechamente relacionados, el descenso en la conductividad y en los sulfatos, es un resultado recíproco, al comenzar a descender las sales la conductividad ira bajando. Se pudo observar también en la Figura 4-42 (d) el descenso de los sulfatos se lleva principalmente en la Goethita esto se debe a la afinidad que tiene en comparación con los otros dos medios adsorbentes.

### 4.3.5 Parámetros Termodinámicos

La determinación de los parámetros termodinámicos ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) se empleó para determinar los procesos que ocurren en la adsorción a las temperaturas de 30°C, 40°C y 50°C y poder establecer si los procesos son espontáneos, no espontáneos, endotérmicos, exotérmicos, reversibles o irreversibles.

#### 4.3.5.1 Energía Libre de Gibbs

El valor de la energía libre de Gibbs en la Goethita muestra valores negativos por lo que la adsorción es viable, en la temperatura de 30°C a 50°C se ve cómo la energía va aumentando lo que indica, que no se necesita ninguna aplicación de energía a excepción de la primera concentración de 0.05 mg/L.

Para el caso de la Birnesita hay un aumento de energía de 30° a 40°C, por lo cual indica que podría ser más eficiente la adsorción aplicando calor, mientras que al pasar a la temperatura de 50°C en el mismo medio se puede ver un aumento de temperatura que indica que no necesita calor para llevarse a cabo la adsorción. Pero para el caso de la Alunita no es necesario agregar calor, por ello fue posible concluir que el proceso de adsorción era espontáneo y no necesita energía externa.

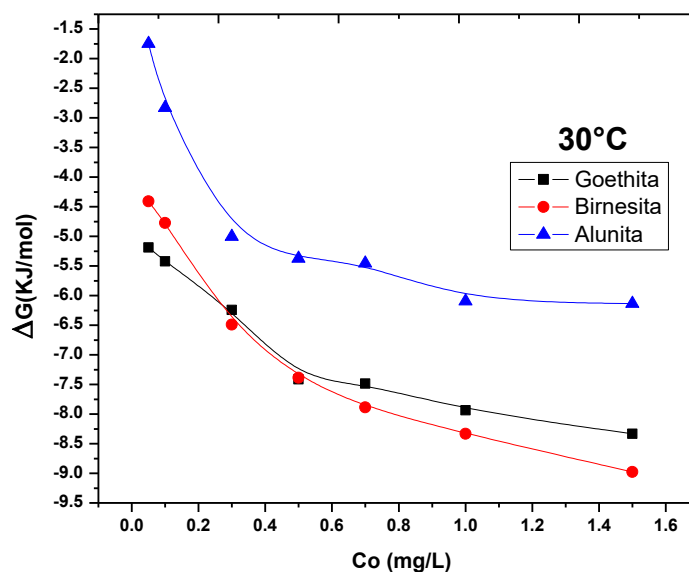


Figura 4-43 Determinación de Energía libre de Gibbs durante el proceso de adsorción a 30°C.

Como se puede observar en la Figura 4-43 a un temperatura de 30 °C el mecanismo adsorción de la Birnesita y la Goethita están mas favorecidos que el de la Alunita, por lo que el proceso se desarrolla de manera espontánea.

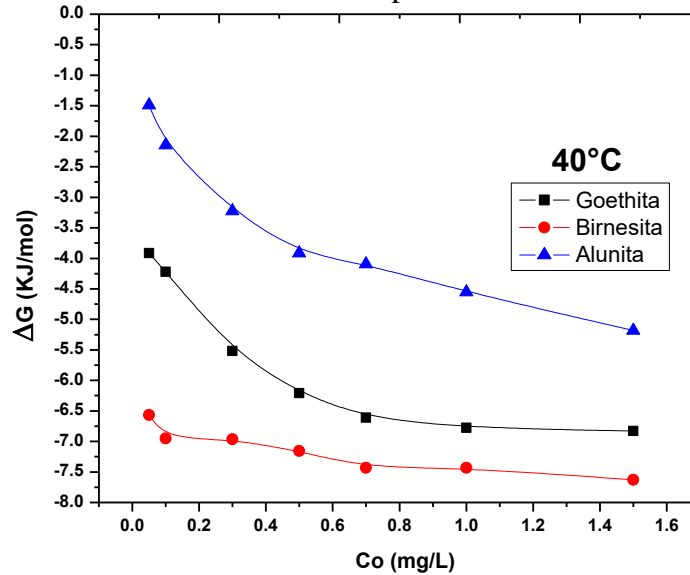


Figura 4-44 Determinación de Energía libre de Gibbs durante el proceso de adsorción a 40°C.

Para el en el caso a una temperatura de 40 y 50 °C, como se ve en la Figura 4-44 y Figura 4-45, pasa algo similar a la temperatura de 30°C.

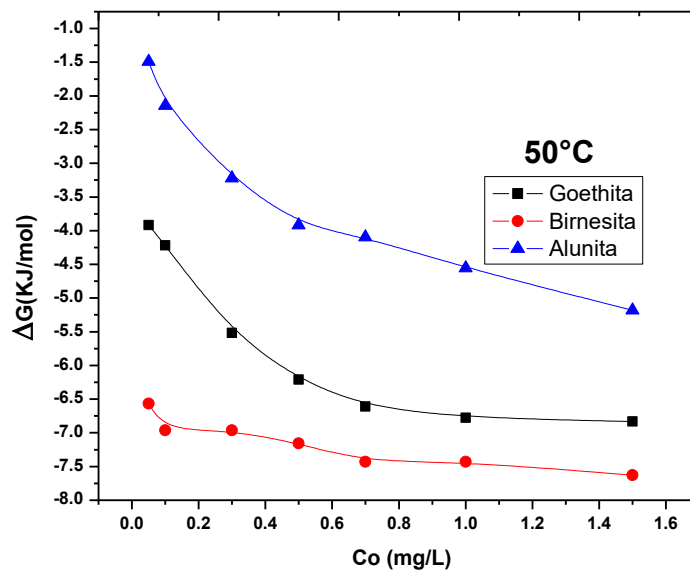


Figura 4-45 Determinación de Energía libre de Gibbs durante el proceso de adsorción a 50°C.

### 4.3.5.2 Entalpia

Los valores que se obtuvieron fueron negativos y nos indica que conforme va decreciendo el valor de la entalpia respecto al aumento de la concentración el proceso es exotérmico.

Como se puede observar en la Figura 4-46, la Goethita presenta un descenso en la entalpia de  $-22.57$  kJ/mol en la primera concentración de  $0.05$  mg/L de Se (IV), hasta llegar a la última concentración de  $1.5$  mg/L de Se(IV) teniendo una entalpia de  $-47.82$  kJ/mol. Para la Birnesita se puede observar un descenso similar, ya que de una concentración de  $0.05$  mg/L de Se(IV) su entalpia fue  $-18.32$  kJ/mol y baja hasta una entalpia de  $-46.58$  kJ/mol para  $1.5$  mg/L de Se(IV) y para la Alunita ocurre lo mismo y tenemos un valor de  $-9.51$  kJ/mol para la primera y para la última de  $-28.67$  kJ/mol como se puede ver en el Anexo 6.

Los valores obtenidos muestran que se lleva a cabo una fisisorción, que corresponde a valores  $< 20$  kJ/mol, la cual nos está indicando que la adsorción no es específica y existe formación de mono o multicapas

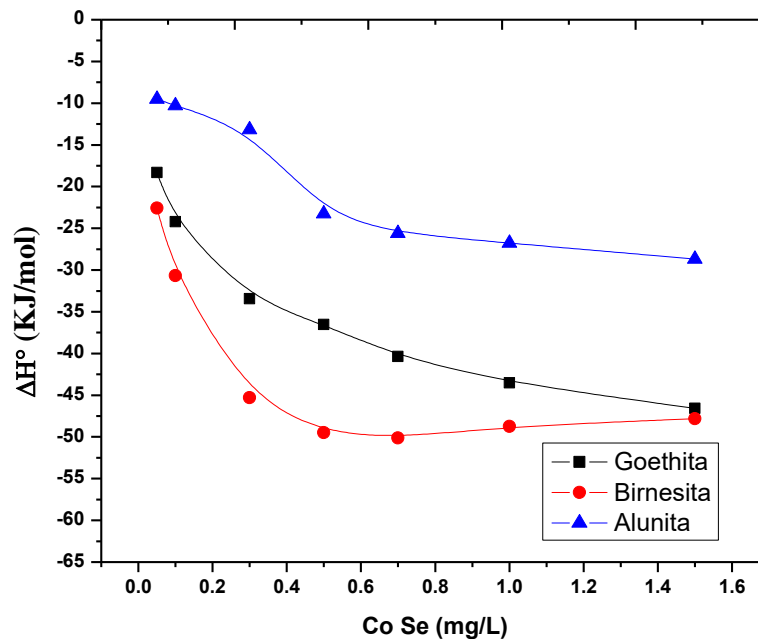


Figura 4-46 Determinación de la entalpia durante el proceso de adsorción

### 4.3.5.3 Entropía

En la Figura 4-47 se observa que la entropía está relacionada con la energía libre de Gibbs que indica que es un proceso reversible debido a sus valores negativos, entre más negativo será más fácil que se lleve a cabo la reversibilidad, por lo que la Goethita es más reversible, seguida de la Birnesita y por último la Alunita. También se puede observar que los valores fueron negativos ( $\Delta S < 0$ ) lo cual nos indica que la reacción de la adsorción es un mecanismo asociativo.

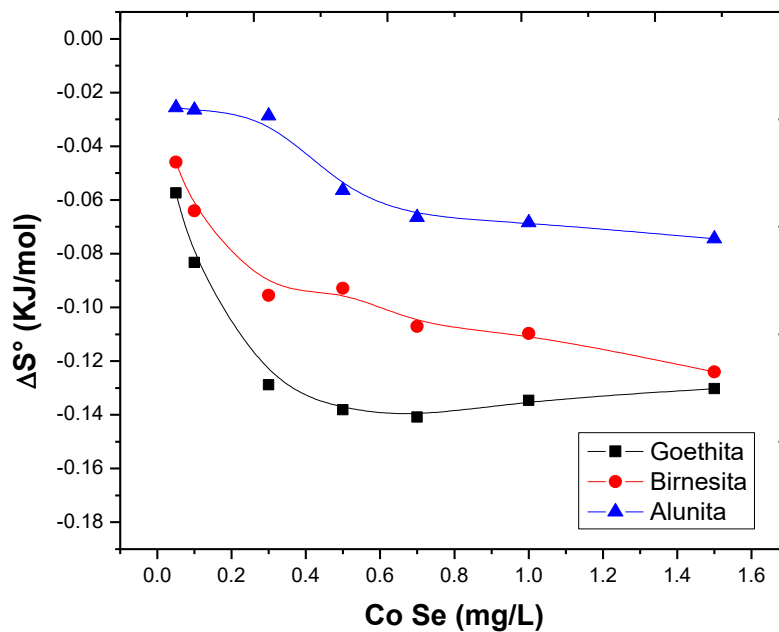


Figura 4-47 Determinación de la entropía durante el proceso de adsorción

#### 4.3.6 Desorción de la Goethita, Birnesita y Alunita

Se promovió la desorción mediante el uso de dos soluciones de KOH a diferentes concentraciones y se puede observar que la solución más concentrada al 5 M aporta con mayor facilidad una mayor cantidad de iones ( $\text{OH}^-$ ) que generan una mayor atracción electrostática como se pueden observar en la Figura 4-48 lo que favorece la desorción (Aljeboree et al., 2017).

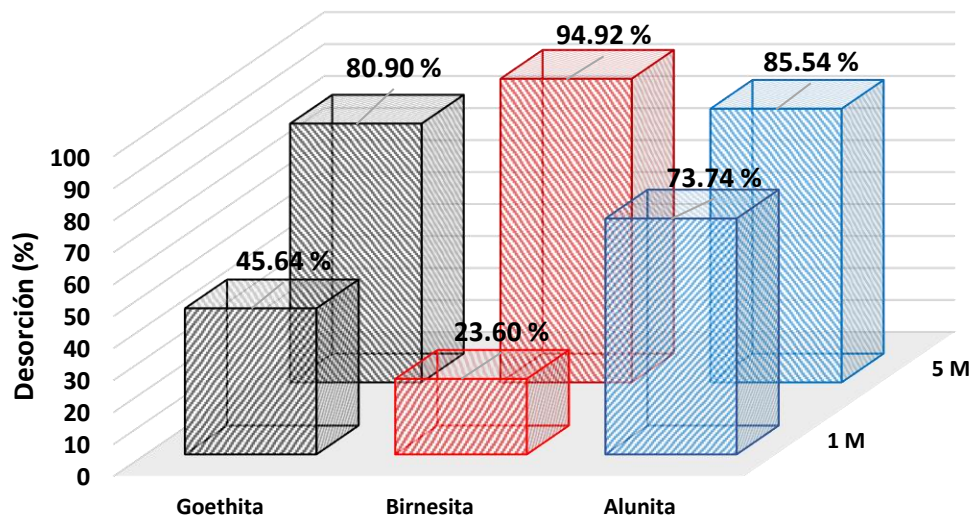


Figura 4-48 Desorción de los adsorbentes a una concentración de 1 y 5 M de una solución KOH.

La facilidad con la que se pudieron introducir los iones ( $\text{OH}^-$ ) muestran que se trata de un proceso reversible, característico a la adsorción física (Worch, 2012).

Los productos obtenidos de la desorción para los 3 medios adsorbentes fueron el selenito de sodio ( $\text{K}_2\text{SeO}_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH). El sobrenadante obtenido después de la regeneración de los adsorbentes con KOH no tuvo desorción de sus constituyentes elemental Fe, Mn y Al.

## Capítulo 5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación de síntesis y caracterización de los adsorbentes minerales (Al, Fe, Mn) para remover el Se(IV) del agua de relave de mina se concluyeron los siguientes puntos:

- ❖ Los porcentajes de los rendimientos de la síntesis por coprecipitación alcalina fueron del 95% para la Goethita, del 99% para la Birnesita y del 52% para la Alunita. Los reactivos empleados reaccionaron casi por completo para generar el producto deseado, manteniéndose en suspensión para que siguiera la reacción. Los bajos rendimientos obtenidos de la Alunita se deben a que le faltó una mayor temperatura a la síntesis.
- ❖ En el análisis por medio del FTIR se pudieron observar las bandas correspondientes de la zona  $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  denominada huella dactilar, que corresponde a los grupos funcionales que caracterizan a los adsorbentes y la correspondencia entre los materiales, los cuales tenían una red octaédrica, ubicada entre la zona  $800\text{ cm}^{-1}$  a la  $500\text{ cm}^{-1}$ . En la Goethita la zona se localiza en  $633.51\text{ cm}^{-1}$ , para la Birnesita la banda está en  $525.52\text{ cm}^{-1}$ . Y para la Alunita está ubicada en la zona  $664.37\text{ cm}^{-1}$ .
- ❖ El análisis de Difracción de rayos X permitió determinar e identificar cada de los medios adsorbentes de este trabajo. En la Goethita ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ) la cristalinidad fue del 96%, en la Birnesita ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13.5}\text{H}_2\text{O}$ ) del 94.8%, y para la Alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) del 94%. Así mismo con el Software VESTA y GSAS-II, se calcularon sus celdas unitarias respectivamente, para el caso de la Goethita se obtuvo un grupo espacial  $P\ 6\ m\ n\ m$  (#62-3) y un volumen de celda de  $139.49\ \text{\AA}^3$ , para la Birnesita se obtuvo un sistema cristalino triclinico de un grupo espacial C-1 con un volumen de  $103.67\ \text{\AA}^3$  y para Alunita un sistema

cristalino trigonal perteneciente al grupo espacial R -3 m con un volumen de  $245.02 \text{ \AA}^3$ .

- ❖ En el análisis de MEB se pudo notar que la Goethita presenta una morfología acicular en forma de fibras como listones, en la Birnesita la morfología que se presenta es el de placas planas y por último la morfología de la Alunita fue esférica, el análisis con EDS permitió conocer la composición química la cual mostraba poco brillantez lo que correspondía a una posible variación de su composición.
- ❖ Mediante la técnica de fisisorción con nitrógeno se determinó el área superficial específica de los adsorbentes y se obtuvo un ciclo de histéresis que los identifica como isothermas de tipo IV. Los cuales tuvieron una distribución de poro que corresponde a el tamaño característico de los materiales mesoporosos teniendo un ancho de poro de 1.95 nm a 30 nm. La Goethita y la Birnesita que se obtuvieron en la síntesis, presentaron más área superficial que la reportada por otros autores, mientras que la Alunita podría tener más área superficial si se aplicara un tratamiento térmico.
- ❖ La determinación del Punto de Carga Cero (PZC) y el Punto Isoeléctrico (IEP) nos ayudó a conocer las cargas internas y externas de los 3 materiales adsorbentes siendo Birnesita el mejor  $\text{pH}_{\text{pcz}}=11.19$  que es indicativo que exista una buena adsorción del Se(IV) en un rango inferior, mientras que la Goethita y Alunita podrán tener mayor adsorción a pH menores a su valor de punto de carga cero para el caso de la Goethita fue de 7.58 y para la Alunita de 5.86.
- ❖ El modelo cinético a las concentraciones de 0.1 y 1 mg/L de Se(IV) mostro un mejor ajuste con los datos experimental es del modelo de Ho-Mckay de pseudo segundo orden para los 3 adsorbentes (Goethita, Birnesita y Alunita) con una



correlación lineal del  $R^2=0.99\%$ , debido a que se sorbe sobre los sitios activos debido a que esta característica es proporcional a la capacidad de adsorción pero es independiente de la concentración.

- ❖ En la isoterma de adsorción los datos experimentales en equilibrio tienen un buen ajuste para la Goethita y Birnesita para el modelo de Langmuir a las temperaturas de 30, 40 y 50°C, mostrando un coeficiente de correlación lineal de  $R^2=0.99$ , con ellos se asumió que la adsorción ocurrió en estos medios porque este modelo supone que hay un número finito de sitios y no existe ningún impedimento estérico que repriman la difusión hacia sus microporos o algún sitio cercano en el adsorbente, ya que el área de cada sitio está definido por la geometría de la superficie. Para la Alunita a 40°C el modelo de la isoterma de Freundlich fue el que mejor se ajustó posiblemente se deba su morfología que hace que la estructura tenga una distribución heterogénea.
- ❖ El mejor adsorbente fue la Birnesita removiendo el 99% de Se(IV) debido a su morfología de placa, a su área superficial (106.90 m<sup>2</sup>/g) y a su punto de carga cero. Para el caso de la Goethita solo se removió el 97% probablemente se deba a su baja área superficial (72.75 m<sup>2</sup>/g). Mientras que la Alunita solo removió el 94% debido a que su morfología esférica no ayudo mucho a la difusión del Se(IV).
- ❖ El tamaño de partícula de la Birnesita fue 173.6 nm mostrando una mayor capacidad de adsorción del Se(IV). La Goethita y la Alunita tuvieron menor tamaño de partícula reflejando un menor su grado de adsorción de Se(IV). Cabe destacar que las propiedades fisicoquímicas fueron las que también determinaron la capacidad de adsorción.
- ❖ Los microporos en los adsorbentes Goethita y Birnesita favorecieron la difusión hacia los mesoporos, haciendo que el Se(IV) pudiera penetrar hacia los poros

más pequeños debido a su tamaño 0.3-0.4 nm hasta llegar a la saturación donde encontró el equilibrio. Para la Alunita al tener solo mesoporos, no hubo tanta difusión como en los otros dos medios adsorbentes.

- ❖ La adsorción del selenio en los medios adsorbentes involucró fuerza físicas y químicas, como lo son las fuerzas de Vander Waals y la formación de complejos de esfera externa dado que los medios adsorbentes tienen en su estructura central un metal, que actúa como ácido de Lewis el cual es el aceptor de electrones y sus ligandos que son los que actúan como base de Lewis en este caso es el grupo hidroxilo superficial, el cual es intercambiado por el oxianión de Se(IV) que actúa como ligante.
- ❖ El valor de la energía libre de Gibbs muestra valores negativos de adsorción lo cual nos indica que la adsorción es espontánea, y no necesita energía externa, para que se lleve a cabo la adsorción. Los valores obtenidos de  $\Delta H^\circ$  fueron valores negativos, los cuales indican que va decreciendo el valor de la entalpía con respecto al aumento de la concentración y se trata de un proceso exotérmico, en el cual los valores  $\Delta S^\circ$  nos indican que es un proceso reversible.
- ❖ La desorción en las dos concentraciones 1M y 5 M de KOH sobre los medios adsorbentes Goethita, Birnesita y Alunita, mostraron que se trataba de un proceso reversible, por que era una fisisorción. Los productos obtenidos de la desorción fueron el selenito de sodio ( $K_2SeO_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH) y no existió desorción de Fe, Mn y Al de los adsorbentes.

## Bibliografía

- Aljeboree, A., Alshirifi, A., & Alkaim, A. (2017). Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, *10*, 3381-3393.
- Alvarez-Cruz , J., & Garrido-Hoyos, S. (2019). Effect of the mole ratio of Mn/Fe composites on arsenic (V) adsorption. *Science of the Total Environment*, *668*, 47-55.
- Anastopoulos, L., & Kyzas, G. Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, *218*, 174–185.
- Arias , N., Becerra, M., & Giraldo, O. (2015). Caracterización eléctrica de un óxido de manganeso laminar tipo birnesita. *Revista Mexicana de Física*, *61*, 380-387.
- Atkinson, R., Posner, A., & Quirk, J. (1967). Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface. *The Journal of Physical Chemistry*, *71*(3), 550-558.
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, *97*, 219–243. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Balistreri, L., & Chao, T. (1987). Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*(3), 739-751.
- Bedarida, F., Flamini, F., Gruberssi, O., & Pedemonte, G. (1973). Hematite to Goethite Surface Weathering Scanning Electron Microscop. *American Mineralogist*, *58*, 794-795.
- Behera, R., Rout, K., Nayak, B., & Das, N. (2012). Removal of Selenium and Arsenic Oxyanions using Natural Goethite-Rich Iron Ore from Daitari, Orissa, India: Effect of Heat Treatment. *Adsorption Science & Technology*, *30*, 867-879.

- Bhatnagar, A., & Sillanpaa, M. (2010). Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277-296.
- CAMIMEX. (17 de 09 de 2018). CAMIMEX. Recuperado el 15 de 05 de 2019, de Mapa de Indicadores Mineros : [https://www.camimex.org.mx/index.php/mapa\\_nacional/](https://www.camimex.org.mx/index.php/mapa_nacional/)
- Chekwube, N., & Okechukwu, D. O. (2012). Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon. *Dominic ONUKWULI*, 30(4), 86-102.
- Colpas, F., Tarón , A., & González C, R. (2017). Surface area of activated and modified charcoals obtained from agricultural resources *Saccharum officinarum*. *Revista de Ciencias Agrícolas*, 34(2), 62-72.
- Cornell, R., & Schwertmann, U. (2006). Introduction to the iron oxides . En *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (págs. 1-8). Germany: Wiley.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). DADA, A. O., et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Daza, C., Campos, V., Rojas, C., Rodriguez, S., Smith, C., & Moncada, M. (2016). Reduction of selenite to elemental Selenium by *Pantoea agglomerans*. *Gayana*, 80(1), 67-74.
- Dennis Lemly, A. (2014). Teratogenic effects and monetary cost of selenium poisoning of fish in Lake Sutton, North Carolina. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104, 160-167.
- Diguilio, E., Córdoba, A., Marchena, C., Renzini, M., & Pierella, L. (2018). Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-11, BETA e Y por tratamiento alcalino. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(2), 5-12.

- Duruibe, J., Ogwuegbu, M., & Egwurugwu, J. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112-118.
- Eswayah, A., Smith, T., & Gardiner, P. (2016). Microbial Transformations of Selenium Species of Relevance to Bioremediation. *Philip H. E.* , 82(16), 4848-4859.
- Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Material and Structures*, 6(3), 239-245.
- Forstner , U., & Wittmann, G. (2012). *Metal Pollution in the Aquatic Environment* (Medicine ed.). Berlin Heidelberg NewYork Tokyo: Springer Science & Business Media.
- Frankenberger, W., & Arshad, M. (2001). Bioremediation of selenium-contaminated sediments and water. *BioFactors*, 14(1-4), 241-254.
- Fujita, M., Ike, M., Kashiwa, M., Hashimoto, R., & Soda , S. (2002). Laboratory-scale continuous reactor for soluble selenium removal using selenate-reducing bacterium, *Bacillus* sp. SF-1. *Biotechnology and Bioengineering*, 80(7), 755-761.
- Gao, S., Tanji , K., Dahlgren, R., Ryu, J., Herbel, M., & Higashi, R. (2007). Chemical status of selenium in evaporation basins for disposal of agricultural drainage. *Chemosphere*, 69(4), 585-594.
- García-Hernández. (2007). *Inventario y caracterización de las descargas que afectan la salud de los ecosistemas del delta del Río Colorado, México*. Mexico: SEMARNAT.
- Garrido-Hoyos, S., & Romero-Velazquez, L. (2015). Synthesis of Minerals with Iron Oxide and Hydroxide Contents as a Sorption Medium to Remove Arsenic from Water for Human Consumption. *International journal of environmental research and public health*, 13(69), 1-9.
- Golden, D., Dixon, J., & Chen, C. (1986). Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clays and Clay Minerals*, 34(5), 511-520.

- Goldsztaub, M. S. (1948). Etude de quelques derives de l'oxyde ferrique ( $\text{Fe O} * \text{O H}$ ,  $\text{Fe O}_2 \text{ Na}$ ,  $\text{Fe O Cl}$ ) determination de leurs structures. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie*(58), 6-76.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F., & González-Hernández, G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 27(2), 170-184.
- Guzmán, L. F. (2016). Guzmán López, F. (2016). Impactos ambientales causados por megaproyectos de minería a cielo abierto en el estado de Zacatecas, México. *Revista de Geografía Agrícola*(57), 7-26.
- Hammond, C. (2009). *The Basics of Crystallography and Diffraction* (Fourth Edition ed.). (Oxford University Press Inc., Ed.) New York: International union of crystallography.
- Händel, M., Rennert, T., & Totsche, K. (2013a). Synthesis of cryptomelane- and birnessite-type manganese oxides at ambient pressure and temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 405, 44–50.
- Händel, M., Rennert, T., & Totsche, K. (2013b). A simple method to synthesize birnessite at ambient pressure and temperature. *Geoderma*(193), 117–121.
- Hayes, K., Roe, A., Brown, G., Hodgson, K., Leckie, J., & Parks, G. (1987). In situ X-ray absorption study of surface complexes: Selenium oxyanions on  $\alpha\text{-FeOOH}$ . *Science*, 238(4828), 783-786.
- He, Y., Xiang, Y., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., Huang, H., . . . Tang, L. (2018). Selenium contamination, consequences and remediation techniques in water and soils: A review. *Environmental Research*(164), 288-301.
- Hington, F., Posner, A. ., & Quirk, J. (1969). Adsorption of Selenite by Goethite. *Adsorption From Aqueous Solution*, 79, 82-90.
- Holmes, A., & Gu, F. (2016). Emerging nanomaterials for the application of selenium removal for wastewater treatment. *Environmental Science: Nano*(3), 982–996.

- Hu, C., Chen, Q., Chen, G., Liu, H., & Qu, J. (2015). Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation. *Separation and Purification Technology*, 142, 65-70.
- Jacobson, A., & Fan, M. (2019). Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water. *Journal of Environmental Sciences*, 79, 133-141.
- Jones, F. (2017). Crystallization of Jarosite with Variable Al<sup>3+</sup> Content: The Transition to Alunite. *Minerals*, 7(90), 1-15.
- Julien, C., Massot, M., Baddour-Hadjean, R., Franger, S., Bach, S., & Pereira-Ramos, J. (2003). Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics*, 159, 345– 356.
- Khamkhash, A., Srivastava, V., Ghos, T., Akdogan, G., Ganguli, R., & Aggarwa, S. (2017). Mining-Related Selenium Contamination in Alaska, and the State of Current Knowledge. *minerals*, 1-14. doi:10.3390/min7030046
- Kharaka, Y., Ambats, G., Presser, T., & Roy A.Davis, R. (1996). Removal of selenium from contaminated agricultural drainage water by nanofiltration membranes. *Applied Geochemistry*, 11(6), 797-802.
- Kurata, M., Kaneko, K., & Inouye, K. (1984). Preparation of Porous Alunite and Its Water Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(10), 2119-2124.
- Landero, F. J., Gómez Ojeda, A., Wrobel, K., & Wrobel, K. (2008). Perfil de Elementos Metálicos y de Algunos Metaloides en Aguas de Grifo de la Ciudad de Guanajuato. *Universidad de Guanajuato*, 18(2), 5-10.
- Lantes-Suárez, Prieto-Martínez, & Martínez-Cortizas. (2011). Aplicación de la Microscopía Electrónica de barrido al Aplicación de la Microscopía Electrónica de barrido al. *Revista de Arqueología e antigüedades*, 30, 117-125.
- Larson, B., Drits, V., Fenq, Q., & Manceau, A. (2002). Structure of synthetic Nabirnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *American Mineralogist*, 87, 1662–1671.

- Lawson, S., & Macy, J. (1995). Bioremediation of selenite in oil refinery wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 762–765.
- Lemly, A. (2004). Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 44–56.
- Lemly, A. (2009). Aquatic Hazard of Selenium Pollution From Mountaintop Removal Coal Mining. *Nova Science*(10), 167-183.
- Liu, H., Chen, T., & Frost, R. (2013). An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, 103, 1-11.
- MacFarquhar, M., Broussard, D., Melstrom, D., Hutchinson, M., Wolkin, M., Martin, M., . . . Dunn, D. (2010). Acute Selenium Toxicity Associated With a Dietary Supplement. *Arch Intern Medical*, 3(256–261), 170.
- Mahato, M., Singh, P., & Tiwari, A. (2014). Evaluation of metals in mine water and assessment of heavy metal pollution index of East Bokaro Coalfield area, Jharkhand, India. *Internation Journal of Earth Sciences and Engineering*, 07(04), 1611-1618.
- Manceau, A., & Charlet, L. (1994). The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168(1), 87-93.
- Manning, B., & Burau, R. (1995). Selenium Immobilization in Evaporation Pond Sediments by in Situ Precipitation of Ferric Oxyhydroxide. *Enviromental Science & Tecnology*, 29, 2639-2646.
- Martens, D. (2003). Selenium. *Encyclopedia of Water Science*, 12, 840-842.
- Maubec, N., Lahfid, A., Lerouge, C., Wille, G., & Michel, K. (2012). Characterization of alunite supergroup minerals by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 925-939.
- Mavrov, V., Stamenov, S., Todorova, E., Chmiel, H., & Erwe, T. (2006). New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater. *Desalination*, 201(1-3), 290–296.



- McKenzie, R. (1980). The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron. *Soil Research*, 18(1), 61-73.
- MINDAT. (23 de September de 2017). *mindat.org*. Obtenido de The Mineralogy: <https://www.mindat.org/element/Selenium>
- Mohapatra, M., & Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8), 127-146.
- Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(1), 653–658.
- Moreno , M., González, O., Hernández, V., & Tovar Gómez, R. (2018). Removal of Heavy Metals Using Adsorption Processes Subject to an External Magnetic Field. *Heavy Metals*, 254-279.
- Nasiruddin Khan, M., & Sarwar, A. (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 14(03), 461-469.
- Nwodika, C., & Onukwuli, O. (2017). Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon. *Journal of Science*, 30(4), 86-102.
- Owa, F. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, 1(3), 1-6.
- Özacar, M. (2003). Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite. *Adsorption*, 9(2), 125-132.
- Parida, K., Gorai, B., Das, N., & Rao, S. (1997). Studies on ferric oxide hydroxides: III. Adsorption of selenite (SeO<sub>2</sub>-3) on different forms of iron oxyhydroxides. *Journal of colloid and interface science*, 185(2), 355-362.
- Paszkowicz, W., & Ynowska, E. (1994). Study of synthetic alunite. *Proceedings of the ISSSRNS* , 624-627.

- Piqué, T., & Vázquez, A. (2002). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, 3(2), 62-71.
- Plant, J., Kinniburgh, D., Smedley, P., & Fo, F. (2014). *Arsenic and Selenium* (2nd Edition ed.). Nottingham, UK: Elsevier.
- Post, J. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3447-3454.
- Prieto, O., & Rives, V. (2000). Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiométricos. *Boletín de la Sociedad Española Cerámica y Vidrio*, 39(3), 233-238.
- Richards , L., Richards, B., & Schäfer, A. (2011). Renewable energy powered membrane technology: salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, , 369(1-2), 188-195.
- Rovira, M., Gimenez, J., Martínez , M., Martínez-Llado, X., Pablo, J., Martín, V., & Duro, L. (2008). Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 279–284.
- Ryu, J.-H., Gao, S., & Tanji, K. (2011). Accumulation and speciation of selenium in evaporation basins in California, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 110(2), 216-224.
- Saeki, K., & Matsumoto, S. (1994). Selenite adsorption by a variety of oxides. *Communications in soil science and plant analysis*, 25(11-12), 2147-2158.
- Saha , B., & Orvig, C. (2010). Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*(254), 2959–2972.
- Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., & Botelho, C. (2015). Selenium contaminated waters: an overview of analytical methods, treatment options and

- recent advances in sorption methods. *Science of the Total Environment*(521), 246–260.
- Sarquis, M., & Mickey, C. (1980). Selenium. *Journal of Chemical Education* , 57(12), 886-889.
- Secretaría de Economía. (10 de 08 de 2017). *Secretaría de Economía*. Obtenido de <https://www.gob.mx/se/es/acciones-y-programas/mineria>
- Selçuk, N., Kubilay, Ş., Savran, A., & Kul, A. (2017). Kinetics and Thermodynamic Studies of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto *Paliurus spina-christi* Mill. Frutis and Seeds. *Journal of Applied Chemistry* , 10(5), 53-65.
- Selvaraj, V., Tomblin, J., Armistead, M., & Murray, E. (2013). Selenium (sodium selenite) causes cytotoxicity and apoptotic mediated cell death in PLHC-1 fish cell line through DNA and mitochondrial membrane potential damage. *Ecotoxicology and Environmental Safety*(87), 80-88.
- Servicio Geológico Mexicano . (2017). *GeoInfoMex*. Recuperado el 11 de 06 de 2018, de <http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Difraccion-de-rayos-X.html>
- Siregar, S., & Awaluddin, A. (2018). Synthesis and catalytic activity of Birnessite-Type Manganese Oxide synthesized by solvent-free method. *Materials Science and Engineering*, 345, 12-34.
- Staicu, L., Hullebusch, E., Piet N.L., L., Pilon Smits, E., & Oturan, M. (2015). Electrocoagulation of colloidal biogenic selenium. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 3127–3137.
- Stefaniak, J., Dutta, A., Verbinnen, B., Shakya, M., & Rene, E. (2018). Selenium removal from mining and process wastewater: a systematic review of available technologies. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* , 67(8), 903-918.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (ANTS (Analytical Techniques in the Sciences) ed.). (L. John Wiley and Son, Ed.) Mexico: WILEY.

- Stuart, B. (2015). Infrared Spectroscopy. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1, 1-17.
- Sun, H.-J., Rathinasabapathi, B., Wu, B., Luo, J., Pu, L.-P. P., & Lena, Q. M. (2014). Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans. *Environment International*(69), 148–158.
- Tan, L., Nancharaiah, Y., Hullebusch, E., & Lens, P. (2016). Selenium: environmental significance, pollution, and biological treatment technologies. *Biotechnology Advances*(34), 886–907.
- Tejada, C., Villabona Ortiz, A., & Ruiz Paternina, E. (2014). Study for removal of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) in solutions using support chemically modified. *Prospect.*, 12(2), 7-17.
- Thomas, W., & Crittenden, B. (1998). *Adsorption Technology and Design* (1ra ed.). Great Britain: Butterworth-Heinemann.
- Toby, B., & Von Dreele, R. (2014). What's new in GSAS-II . *Powder Diffraction* , 29(S2), 2-6.
- Tran, H. N., You, S.-J., & Chao, H.-P. (2016). Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. *ournal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682.
- Valencia, J., Arias-Duque, Giraldo, O., & Rosales-Rivera, A. (2012). Synthesis and characterization of magnesium-doped layered manganese oxides. *Revista Mexicana de Física*, 58(2), 151–154.
- Valencia, J., Arias-Duque, N., Giraldo, O., & Rosales-Rivera, A. (2010). Synthesis and characterization of magnesium-doped layered manganese oxides. *Revista Mexicana de Física*, 58(2), 151–154.
- Vernon, R. (2013). Which Elements Are Metalloids? *Journal of Chemical Education*, 90(12), 1703–1707.

- Villa, F. A., & Anaguano, A. H. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27-36.
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.
- Villalobos, M. (2015). The role of surface edge sites in metal (loid) sorption to poorly-crystalline birnessites. *Advances in the Environmental Biogeochemistry of Manganese Oxides*, 65-87.
- Wang, R., Bradley, W., & Seiftnk, H. (1965). The Crystal Structure of Alunite. *Acta Crystal*, 18, 249-253.
- Wang, X.-S., & Qin, Y. (2005). Equilibrium sorption isotherms for of Cu<sup>2+</sup> on rice bran. *Process Biochemistry*, 40, 677–680.
- Warner, C., Chouyyok, W., Mackie, K., Neiner, D., Saraf, L., Droubay, T., Addleman, R. (2012). Manganese Doping of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Tailoring Surface Reactivity for a Regenerable Heavy Metal Sorbent. *Langmuir*, 28, 3931–3937. doi:10.1021/la2042235
- Warren, B. (1990). *X-ray Diffraction* (Courier Corporation ed.). (Warren, Ed.) New York: Dover.
- Wasewar, K., Prasad, B., & Gulipalli, S. (2009). Adsorption of Selenium Using Bagasse Fly Ash. *Clean*, 37(7), 534 – 543.
- WHO. (2011). Selenium in Drinking-water . *Guidelines for Drinking-water Quality*, 1-22.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling* (1 ed.). Germany: de gruyter.

- Wu, Z., Bañuelos, G., Yin, X., Lin, Z., Terry, N., Liu, Y., . . . Li, M. (2015). Phytoremediation of the metalloids selenium in soil and water. *Springer International Publishing Switzerland*, 2, 171-175.
- Xhaxhiu, K. (2015). Synthetic birnessites and busserites as heavy metal cation traps and environmental remedies. *Kledi*, 3, 23-32.
- Yamani, J., Lounsbury, A., & Zimmerman, J. (2014). Adsorption of selenite and selenate by nanocrystalline aluminum oxide, neat and impregnated in chitosan beads. *Water research*, 50, 373-381.
- Yang, J., Ma, J., & Huang, Y. (2011). Hydrothermal synthesis of monodisperse leaf-like boehmite nanosheets: transformation from irregular to regular morphology. *Materials Science Forum*, 694, 28-32.
- Yongsi, H. B. (2010). Suffering for Water, Suffering from Water: Access to Drinking-water and Associated Health Risks in Cameroon. *Journal of health population and nutrition*, 28(5), 424-435.
- Zelmanov, G., & Semiat, R. (2013). Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe<sup>3+</sup>) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 103, 167-172.
- Zhang, P., & Sparks, D. (1990). Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption/Desorption at the Goethite/Water Interface. *Environmental Science & Technology*, 24(12), 1848-1856.

## Anexo 1

### Especificaciones de los materiales utilizados

Los reactivos empleados para la síntesis de los adsorbentes se detallan en la siguiente tabla los cuales fueron de alta pureza y de grado analítico.

Tabla A-1 Anexo Reactivos empleados para la experimentación.

Reactivo	Formula Química	CAS	Proveedor Comercial
Sulfato de Hierro III	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10028-22-5	J.T Baker
Sulfato de Aluminio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	7784-31-8	J.T Baker
Sulfato de Manganeso	$\text{MnSO}_4$	10034-96-5	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Potasio	KOH	1310-58-3	J.T Baker
Hidróxido de Sodio	NaOH	1310-73-2.	J.T Baker
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0	J.T Baker
Permanganato de Potasio	$\text{KMnO}_4$	7722-64-7	-
Selenito de sodio	$\text{Na}_2\text{SeO}_3$	10102-18-8	Meyer

## Anexo 2

### Formulas

#### Capacidad de Adsorción

Formula	Parámetros
$q_{\max} = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$	<p><math>C_o</math> = Concentraciones iniciales (mg/L)</p> <p><math>C_e</math> = Concentración en equilibrio (mg/L)</p> <p><math>V</math> = Volumen de disolución (L)</p> <p><math>M</math> = Masa de empleada en (g)</p>

#### Porcentaje de Remoción

Formula	Parámetros
$\% R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o}$	<p><math>C_o</math> = Concentraciones iniciales (mg/L)</p> <p><math>C_e</math> = Concentración en equilibrio (mg/L)</p>



## Anexo 3

### Parámetros Físicos

#### Color Aparente y Verdadero

El color que tiene el relave minero se debe a la presencia de contenidos de metales o iones metálicos en la disolución, humus o residuos orgánicos. El método se basó en medir el color verdadero y/o aparente de la muestra de agua del relave minero, mediante la comparación visual con la escala de platino-cobalto, con un espectrofotómetro HACH DR 900, en el cual se realizaron diluciones seriadas para medir el color aparente del relave minero y para determinar el color verdadero solo se tuvo que filtrar con una membrana de 0.45  $\mu\text{m}$ , para poder determinar con el equipo su valor como se ve en la Figura A-1 de este anexo .



Figura A-1 Determinación del color aparente y verdadero

#### Conductividad

El método que se empleó para determinar la conductividad en el agua del relave minero se basó en la disociación electrolítica, mediante la aplicación de un campo eléctrico con el conductímetro en la Figura A-2 de este anexo, HACH CONDUCTIVITY/TDS METER.



Figura A-2 Equipo Conductímetro HACH CONDUCTIVITY/TDS METER

### **Turbiedad**

La determinación de la turbiedad se realizó en el equipo de HACH 21800, en la cual se realizó una dilución seriada similar a la de color.

### **Sólidos**

Sólidos Totales (ST), Sólidos Suspendedos Totales (SST), Sólidos Disueltos Totales (SDT). Los Sólidos Totales (ST), los Sólidos Suspendedos Totales (SST) y los Sólidos Disueltos Totales (SDT) fueron determinados por gravimetría con base a la Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2015.

### **Parámetros Químicos**

#### **Determinación de pH**

La determinación del valor de pH fue conforme la Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011, empleando el potenciómetro de la Figura A-3, su calibración se realizó con los buffer de pH 7, 4 y 10 con ello se obtuvo una calibración de 99.1%.



Figura A-3 Equipo potenciométrico Thermo pH

#### **Dureza de CaCO<sub>3</sub>**

La determinación de la dureza se estableció con base en la Norma Mexicana NMX-AA-072-SCFI-200, en 50 mL de la muestra se le adicionan 2 mL de la solución

amortiguadora para tener un pH de 10 y se agrega el indicador eriocromo negro T, la muestra toma un color rojizo y se comienza a titular con la disolución EDTA 0.01 M hasta que la muestra cambie a color azul.

### Alcalinidad

La determinación de la alcalinidad se determinó de acuerdo lo que especifica la Norma Mexicana NMX-AA-036-SCFI-2001. La alcalinidad se determinó titulando la muestra con  $H_2SO_4$  a concentración 0.02N, hasta el vire de canela a amarillo, en presencia de naranja de metilo, se puede apreciar los reactivos empleados Figura A-4.



Figura A-4 Determinación de alcalinidad

### CN<sup>-1</sup> Totales

La determinación de cianuros se realizó bajo una metodología de laboratorio certificado y empleando las soluciones, mencionadas en la norma NMX-AA-058-SCFI-2001. Para llevarse a cabo primero se montó el equipo de destilación como se ve a continuación, en la Figura A-5, posteriormente se midieron 50 mL de agua destilada en una probeta de clase A, se ocupó un blanco con agua desionizada y 50 mL de agua del relave minero que se pusieron en los matraces, a cada uno de los matraces se le adicióno 3 mL de ácido sulfámico y 50 mL de ácido sulfúrico diluido, en los filtros se adicióno 10 mL de una solución de hidróxido de sodio de una concentración 1 N, para que ahí se deposite el cianuro destilado y posteriormente se determinó la concentración empleando la curva de calibración en el equipo UV-Visible modelo 1800 SHIMADZU.



Figura A-5 Montaje para realizar la determinación de Cianuros

### Nitratos y Nitritos

La determinación de nitratos se llevó a cabo mediante el método HACH DR 1900, en el cual se empleó el método almacenado 355 para nitrógeno de alto rango, correspondiendo al método 8039 de Reducción de Cadmio (0 a 30.0 mg/L), donde se empleó el contenido de sobres de reactivos de nitrato NitraVer sobre celdas con 25 mL de muestra del agua y se esperó el tiempo de reacción (5 min) para poder determinar la concentración, el blanco empleado fue agua de relave, la se coloca para ajustar a cero la concentración de nitratos.

Para la determinación de los nitritos se ocupó el programa 371, en el equipo HACH el cual corresponde al método de diazotización mediante el cual se empleó el contenido de sobres de reactivo de nitrito NitriVer 3 en 10 mL de muestra donde se esperó para la reacción 20 min, el análisis se realizó por triplicado, Figura A-6.



Figura A-6 Determinación de nitratos por HACH

### Cloruros

La determinación de los cloruros de la Figura A-7 se realizó, con el programa 70 que esta almacenado en el equipo HACH DR 1900, el método de determinación fue 8113 (Método del tiocianato mercúrico). El cual consistió en medir 10 mL de la muestra, y adicionarle 0.8 mL de Tiocianato de Mercurio y posterior 0.4 mL de solución de Ion Férrico y se espera el tiempo de reacción la muestra se leyó por triplicado.



Figura A-7 Determinación de Cloruros

### Sulfatos

Para la determinación de sulfatos, Figura A-8 se ocupó el programa 680 almacenado en el equipo donde se emplearon sobrecitos de SulfaVer 4, sobre las celdas con 25 mL de muestra, el tiempo de reacción fue de 5 minutos, el método empleado fue el 8051 USEPA, que tienen un rango de detección de 0 a 70 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Figura A-8 Determinación de Sulfatos

### Aluminio

Para hacer la determinación de aluminio se empleó el método 8012 de HACH DR 1900, donde se seleccionó el programa 10 que corresponde a el Aluminio, almacenado en el equipo, se prosiguió a llenar un tubo mezclador graduado de 50 mL con la muestra, y se añadió la muestra de ácido ascórbico en polvo y posterior el reactivo AluVer3 en polvo se tapó, nos dio una presencia de color rojo-naranja Figura A-9 y se prosiguió a medir la concentración en el equipo.



Figura A-9 Determinación de aluminio por HACH

### Hierro

Para determinar de hierro total, se empleó el Método de FerroVer 8008, en el equipo HACH DR 1900, se seleccionó el programa 265. Las muestras se analizarón por triplicado (10 mL de agua de relave minero), se les adiciono un sobre de reactivo de hierro FerroVer en polvo y se homogenizo, la mezcla formo un color anaranjado en presencia de hierro, la reacción duro 3 minutos. Para el blanco y se pusieron 10 mL en una celda hasta la marca y se prosiguió a leer en la pantalla de 0.00 mg/L Fe, Figura A-10.

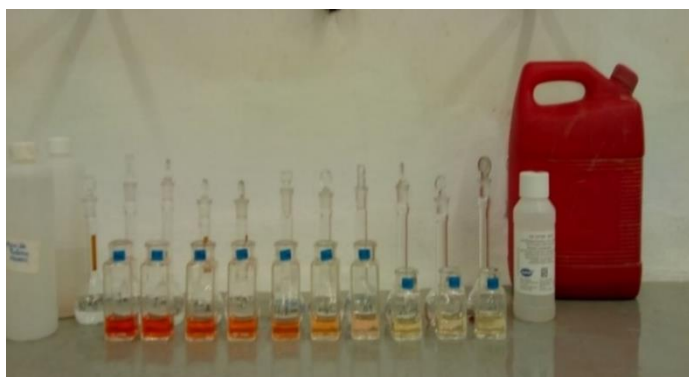


Figura A-10 Determinación de Hierro por UV-VIS

## Manganeso

Para la determinación de manganeso se llevó a cabo por el método 8149 de los sobres reactivo en polvo, se seleccionó en el equipo HACH DR 1900, el programa 290 RB PAN, se midieron 10 mL del blanco (agua desionizada). Posteriormente la muestra de agua de relave se llenó de 10 mL y se agregó un sobre de ácido ascórbico, se tapó y homogenizo hasta disolver el polvo. Se añadieron 12 gotas de la solución de reactivo de cianuro alcalino y se homogenizo y se prosiguió a adicionar 12 gotas de solución indicadora PAN 0.1 % en cada cubeta, agitando para la mezcla y se esperó el tiempo de reacción de 2 minutos. Posterior a ello se midió el blanco y la muestra, para determinar los mg/L de Mn en el agua de relave minero, Figura A-11.



Figura A-11 Determinación de Manganeso por UV-VIS

## Determinación por absorción atómica Ca, Na, K, As, B, Co, Hg, Cr, Cd, Cu, Ni, Se, Zn, Pb, Sr, Tl y V

La determinación se realizó de acuerdo con la norma NMX-AA-051-SCFI-2001, en el espectrofotómetro de absorción atómica Pekin Elmer Modelo 2380, en el Laboratorio Geoquímicas Ambientales en las cuales se analizaron los siguientes elementos Ca, Na, K, As, B, Co, Hg, Cr, Cd, Cu, Ni, Se\*, Zn, Pb, Sr, Tl y V.

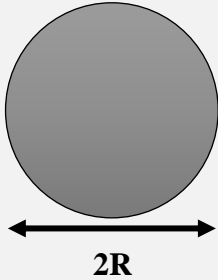
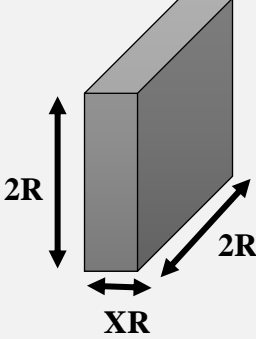
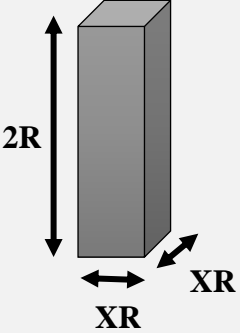
La cual consistió en la preparación de diferentes concentraciones, a partir de estándares de estos elementos para realizar una curva de calibración dentro del equipo.

Se llevo a cabo la digestión acida, la del blanco, el control estándar y la muestra del relave, con ácido nítrico y peróxido de hidrogeno para eliminar interferencias de la materia orgánica, se elige el método de absorción atómica en equipo, se pone la lampara de los elementos a analizar y por último mide cada concentración que tiene el agua del relave de mina.



## Anexo 4

Fórmulas para cálculo superficie específica de la partícula del suelo en función de su geometría

	GEOMETRÍA		
	<p><b>Esfera</b></p> 	<p><b>Placa</b></p> 	<p><b>Fibra</b></p> 
Volumen de la partícula	$\frac{4}{3}\pi R^3$	$(2R)(2R)(XR)$	$(2R)(XR)(XR)$
Número de partículas por gramo	$\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho}$	$\frac{1}{4XR^3 \rho}$	$\frac{1}{2X^2R^3 \rho}$
Área de la partícula	$4\pi R^2$	$(1 + X)8R^2$	$(4 + X) * 2XR^2$
Superficie específica /gramo	$\frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho}$	$\frac{(1 + X)8R^2}{4XR^3 \rho}$	$\frac{(4 + X)2XR^2}{2X^2R^3 \rho}$

## Anexo 5

### Porcentajes de remoción a una concentración de 0.100 mg/L de Selenio

No de Experimentos	Tiempo en minutos	Porcentaje de remoción (%)		
		Goethita	Birnesita	Alunita
1	1	43	40	42
2	2	48	43	43
3	3	52	47	43
4	4	54	49	44
5	5	55	50	46
6	10	58	51	49
7	15	61	56	54
8	30	62	58	64
9	40	69	59	65
10	60	72	63	66
11	120	74	75	70
12	180	87.6	89	88
13	200	92	90.3	91.6
14	240	92.46	90.85	92.08
15	300	96.4	96.8	95.2
16	360	98.23	98	98.13
17	378	98.26	98.08	98.24
18	420	98.23	98.27	98.50
19	438	98.34	98.27	98.51
20	480	98.34	98.27	98.51

### Porcentajes de remoción a una concentración de 1 mg/L de Selenio

No de Experimentos	Tiempo en minutos	Porcentaje de remoción (%)		
		Goethita	Birnesita	Alunita
1	1	26	41.5	21.5
2	2	26.8	42.3	22.6
3	3	27.5	43.1	23.7
4	4	28.2	43.8	24.8
5	5	28.9	44.6	25.8
6	10	32.4	47.4	31.2
7	15	35.9	52.2	36.5
8	30	46.5	63.5	52.5

9	40	46.8	63.8	53.4
10	60	47.4	64.4	55.1
11	120	49.2	66.2	60.1
12	180	51	68	65
13	240	54.6	68.6	65.4
14	480	69	71	66.8
15	600	71	71.4	66.95
16	720	72.9	71.8	67.1
17	900	75.8	72.5	67.4
18	1020	77.7	72.9	67.5
19	1440	84.5	74.2	68
20	2160	85	83.6	72
21	2880	85.5	93	76
22	3120	86.6	93.9	79.9
23	4320	91.5	98.4	94.5
24	5040	93.95	98.7	94.7
25	5760	96.4	99	94.9
26	6120	96.4	99	94.9

## Anexo 6

### Parámetros Termodinámicos de los adsorbentes Goethita, Birnesita y Alunita

#### Parámetros y constantes Termodinámicos (Goethita)

Co (mg/L)	k <sub>o</sub>			ΔG (kJ/mol)			ΔH°	ΔS°
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	kJ/mol	kJ/mol
0.05	7.83333	4.5000	4.5000	-5.1882	-3.9161	-3.0412	-22.5744	-0.05735
0.1	8.59091	5.0556	4.0455	-5.4209	-4.2192	-3.7551	-30.6705	-0.08329
0.3	11.89669	8.3235	3.9118	-6.2414	-5.5174	-3.6648	-45.2974	-0.12883
0.5	19.50000	10.8636	4.3077	-7.4870	-6.2108	-3.9238	-61.4955	-0.17816
0.7	18.94444	13.5000	5.5345	-7.4141	-6.7765	-4.5971	-50.1128	-0.14085
1	23.30952	13.7857	7.0415	-7.9367	-6.8310	-5.2441	-48.7498	-0.13463
1.5	27.27778	12.6579	8.4286	-8.3330	-6.6088	-5.7273	-47.8294	-0.13029

#### Parámetros y constantes Termodinámicos (Birnesita)

Co (mg/L)	k <sub>o</sub>			ΔG (kJ/mol)			ΔH°	ΔS°
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	kJ/mol	kJ/mol
0.05	5.75	18.7308	3.6667	-4.4089	-7.6291	-3.4909	-18.3229	-0.0459
0.1	6.6429	15.6290	3.6667	-4.7727	-7.1578	-3.4909	-24.2013	-0.0641
0.3	13.1364	14.5000	5.5000	-6.4913	-6.9626	-4.5803	-35.4568	-0.0955
0.5	18.7308	17.3571	8.4286	-7.3855	-7.4308	-5.7273	-32.5207	-0.0829
0.7	22.8333	12.4630	8.4744	-7.8847	-6.5684	-5.7418	-40.3658	-0.1071
1	27.2778	17.3571	11.4048	-8.3330	-7.4308	-6.5398	-35.5140	-0.0897
1.5	35.2143	14.5000	11.2188	-8.9767	-6.9626	-6.4956	-46.5841	-0.1241

#### Parámetros y constantes Termodinámicos (Alunita)

Co (mg/L)	k <sub>o</sub>			ΔG (kJ/mol)			ΔH°	ΔS°
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	kJ/mol	kJ/mol
0.05	2	1.7727	1.5833	-1.7470	-1.4906	-1.2346	-9.5140	-0.0256
0.1	3.0714	2.2778	2.8333	-2.8283	-2.1433	-2.7981	-3.2861	-0.0015
0.3	8.3235	3.4474	6.0217	-5.3411	-3.2223	-4.8238	-13.1831	-0.0259
0.5	11.4048	4.8191	6.4444	-6.1350	-4.0945	-5.0060	-23.2464	-0.0564
0.7	8.7105	4.5000	4.6471	-5.4557	-3.9161	-4.1275	-25.5875	-0.0664
1	8.4286	5.7500	6.6429	-5.3727	-4.5543	-5.0875	-9.6961	-0.0143
1.5	11.2188	7.3125	5.5484	-6.0935	-5.1801	-4.6038	-28.6737	-0.0745