

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

## LICENCIATURA EN INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA

### TESIS DE LICENCIATURA

**“Evaluación de  $MnFe_2O_4$  en la Remoción de Arsénico y Mercurio de Aguas Sintéticas: Caracterización Fisicoquímica y Análisis de Eficacia”**

Para obtener el título de  
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

### PRESENTA

**Joel Enrique Valdivieso Villegas**

No de cuenta: 429779

Directores:

Dra. Corazón Giovanna Morales Amaya

Dra. Sonia Herrera Monroy

Apan, Hgo., abril de 2026



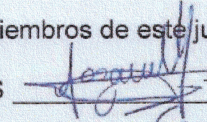


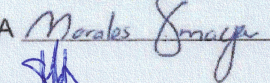
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Escuela Superior de Apan  
Campus Apan


**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA U.A.E.H.**  
**PRESENTE**

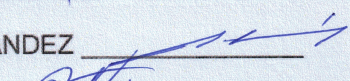
Por este conducto, le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la **Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, Joel Enrique Valdivieso Villegas**, con número de cuenta **429779**, quien presenta el tema **"Evaluación de  $MnFe_2O_4$  en la Remoción de Arsénico y Mercurio de Aguas Sintéticas: Caracterización Físicoquímica y Análisis de Eficacia"**, después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de la tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.


A continuación, se presentan las firmas de conformidad de los miembros de este jurado:


PRESIDENTE: DR. SAMUEL ALEJANDRO LOZANO MORALES 

SECRETARIO: DRA. CORAZÓN GIOVANNA MORALES AMAYA 

PRIMER VOCAL: DRA. SONIA HERRERA MONROY 

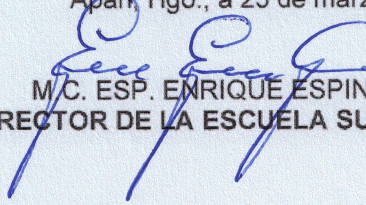
SEGUNDO VOCAL: DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ 

TERCER VOCAL: DR. ARTURO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ 

SUPLENTE: DRA. MARÍA DEL PILAR GUTIÉRREZ AMADOR 

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

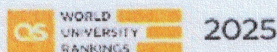
**ATENTAMENTE**  
**"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"**  
Apan, Hgo., a 25 de marzo de 2026.

  
M.C. ESP. ENRIQUE ESPINOSA AQUINO  
DIRECTOR DE LA ESCUELA SUPERIOR DE APAN



Carretera Apan - Calpulapan Km. 8, Colonia Chimalpa  
Tlalayote, Apan, Hidalgo, México C.P. 43900  
Teléfono: 771712000 Ext. 50901  
esap@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de esta tesis. Su apoyo, guía y comprensión han sido fundamentales en cada etapa.

Agradezco especialmente a mis padres y mis hermanos, por su amor incondicional, su apoyo constante y por siempre creer en mí, este logro es de todos nosotros porque sin su aliento no habría podido lograrlo. Agradezco a mi tío Mario que con su ayuda llegué hasta aquí y soy la persona que le hubiese gustado que fuera.

Agradezco profundamente a mis directores de tesis, por su constante apoyo, valiosas sugerencias y su infinita paciencia hacía mí. Sus conocimientos y orientación han sido esenciales para mi desarrollo profesional y como persona.

A mis profesores de la Escuela Superior de Apan, quienes compartieron su experiencia y conocimientos, contribuyendo significativamente a mi formación académica, profesional y personal. Sus enseñanzas y consejos los tendré presentes durante mucho tiempo ya que han sido una fuente de inspiración y motivación constante.

A todos mis amigos que hice a lo largo de la carrera, pero especialmente a mis amigos y compañeros de la generación: Alan, Iván, Annette, Carlos, Samara, Leo, Diana, Aram, Valeria, Paola, Rafa, Edgar, Dani, Ulises, por su colaboración, apoyo y por los momentos de aprendizaje, diversión, felicidad, tristezas, emoción, etc. Su ayuda y amistad han hecho que esta experiencia sea más feliz, amable y llevadera. Además de Mariano Cortés y Laura Vega mi segunda familia.

## Contenido

Siglas y acrónimos .....	v
Lista de Figuras .....	vi
Lista de tablas .....	viii
Resumen.....	1
Abstract .....	2
1. Introducción.....	3
1.2 Origen y especies de As.....	7
1.2.1 As .....	7
1.2.2 Vías de exposición .....	9
1.2.3 Efectos en la salud humana.....	9
1.3 Origen y especies del mercurio .....	10
1.3.1 Vías de exposición .....	12
1.3.2 Efectos en la salud .....	13
2. Antecedentes.....	14
2.1 Métodos de tratamiento .....	14
2.1.1 Convencionales .....	14
2.1.2 Procesos Alternativos .....	17
2.2 Métodos síntesis de nanopartículas de $MnFe_2O_4$ .....	20
2.2.1 Coprecipitación .....	20
3. Técnicas de caracterización.....	23
3.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	23
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	25
3.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	27
3.4 Magnetometría de muestra Vibrante (VSM).....	28
3.5 Potencial Z (PZ).....	31
3.6 Área superficial específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	32
4. Principios de Adsorción.....	36
4.1 Factores que afectan el proceso de adsorción .....	37
4.1.1. Área superficial específica .....	37
4.1.2. Efecto de la dosis de adsorbente.....	37
4.1.3. Efecto del pH del medio .....	38

4.1.4. Efecto del tiempo de contacto .....	38
4.1.5. Efecto de la temperatura .....	38
4.1.5. Solubilidad del adsorbato .....	39
4.1.6. Tamaño de la molécula adsorbida con respecto del tamaño del poro .....	39
4.1.7. Grado de ionización de las moléculas de adsorbato .....	40
4.2. Isotermas de adsorción.....	40
4. Justificación.....	44
5. Hipótesis.....	45
6. Objetivos.....	45
6.1. Objetivo general.....	45
6.2. Objetivos específicos .....	45
7. Metodología .....	45
7.1. Análisis .....	47
7.2. Soluciones de As .....	47
7.3. Soluciones de Hg.....	48
7.4. Síntesis de las NPM .....	48
7.5. Caracterización de las NPM.....	48
7.6. Procesos de adsorción .....	49
7.6.1 Efecto de la concentración de As .....	49
7.6.2 Efecto del tiempo de contacto .....	50
7.6.3 Efecto de la concentración de Hg.....	50
7.6.4 Efecto del tiempo de contacto Hg .....	50
7.6.5 Simultaneo As-Hg.....	50
8. Resultados .....	50
8.2. Caracterización de las NPs .....	50
8.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	50
8.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	52
8.2.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	54
8.2.4 Magnetometría de muestra Vibrante (VSM).....	55
8.2.5 Potencial Z.....	56
8.2.6 Área superficial específica de BET .....	57
8.3 Procesos de adsorción.....	58
8.3.1 Efecto de la concentración de Arsénico (As III).....	58

8.3.2 Efecto de la concentración de arsénico (V).....	61
8.3.2 Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de As (III) Y As (V) .....	63
8.3.3 Efecto de la concentración de Hg .....	64
8.3.4 Efecto del tiempo de contacto Hg .....	66
8.3.5 Efecto de la concentración Simultaneo As y Hg.....	67
8.4 Cinética de adsorción.....	71
8.4.1 Isotermas (Qm) .....	71
8.4.1.1 Adsorción de As(III) y As(V) .....	75
8.4.1.2 Adsorción de Hg.....	76
8.4.1.3 Adsorción simultánea As (III)-Hg(II) .....	77
8.5 Conclusiones .....	79
9. Referencias bibliográficas.....	81

## Siglas y acrónimos

NPs: Nanopartículas

NPM: Nanopartículas magnéticas

As (V): Arsénico Pentavalente

As (III): Arsénico trivalente

Hg (II): Mercurio divalente

OMS: Organización Mundial de la Salud

PPB: Partes por billón

PPM: Partes por millón

SEM: Microscopio electrónico de barrido

XRD: Difracción de rayos X

VSM: Magnetometría de muestra vibrante

DLS: Dispersión de Luz Dinámica

ZP: Análisis de potencial Zeta ( $\zeta$ )

Mr: Magnetización Remanente

Ms: Magnetización de Saturación

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Diagramas esquemáticos de a) la especiación del arseniato y b) la especiación del arsenito a diferentes valores de pH (Ayub & Raza, 2021). .....	9
<b>Figura 2:</b> Efectos de la exposición de As en el cuerpo humano, adaptación de Dilpazeer et al., 2023.....	10
<b>Figura 3:</b> Efectos de la exposición de Hg en el cuerpo humano, adaptación de de los Santos et al., 2023 .....	14
<b>Figura 4:</b> Diagrama esquemático de la síntesis por coprecipitación .....	22
<b>Figura 5:</b> Difractómetro de 4 círculos; ángulos entre el rayo incidente, el detector y la muestra. ....	24
<b>Figura 6:</b> Vista transversal básica de la columna del microscopio electrónico de barrido. 26	
<b>Figura 7:</b> Principio del DLS: la luz dispersada por partículas finas iluminadas con un láser se mide con alta resolución temporal bajo un ángulo $\theta$ definido; la fluctuación de la señal de dispersión refleja la dinámica de los procesos microestructurales. ....	28
<b>Figura 8:</b> Esquema del equipo de VSM .....	30
<b>Figura 9:</b> (a) Representación esquemática la curva de histéresis para un material ferromagnético. La flecha representa la dirección del proceso de magnetización. También se muestran la magnetización de saturación, $M_s$ , la remanencia, $M_r$ , y la coercitividad, $H_c$ . (b) Las configuraciones esquemáticas de los dominios para los segmentos $A \rightarrow B$ , $B \rightarrow C$ , $C \rightarrow D$ y el punto D. También se indica la dirección del campo aplicado ( $H$ ).....	30
<b>Figura 10:</b> Potencial Z de una partícula cargada negativamente (Lunardi et al., 2021). ...	32
<b>Figura 11:</b> La isoterma representa gráficamente el volumen de gas adsorbido en la superficie de la muestra a medida que aumenta la presión. ....	33
<b>Figura 12:</b> La isoterma representa gráficamente el volumen de gas adsorbido en la superficie de la muestra a medida que aumenta la presión .....	34
<b>Figura 13:</b> Curva de caracterización del área superficial BET de los materiales mesoporosos.....	34
<b>Figura 14:</b> Representación esquemática del equipo de BET.....	36
<b>Figura 15:</b> Ajuste lineal y no lineal de los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir de adsorción de As(III) sobre nanopartículas de ferrita de manganeso: a) modelos linealizados de Freundlich y b) Langmuir; c) modelos no linealizados de Freundlich y d) Langmuir; dosis de 0.40 g/L de nanopartículas y a temperatura de 293-295 K.....	43
<b>Figura 16:</b> Parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich.....	43
<b>Figura 17:</b> Metodología.....	46
<b>Figura 18:</b> Patrón de difracción de Rayos X de las NPM. Identificado con la carta JCPDS-742403 .....	52
<b>Figura 19:</b> (a) Micrografía de la morfología de las NPM (b) Tamaño de diferentes NPM. 53	
<b>Figura 20:</b> Curva de histéresis de las NPM ( $M_r = 2.69$ emu/g y $H_c = 52$ Oe).....	56
<b>Figura 21:</b> Cinética de adsorción de As (III) sobre $MnFe_2O_4$ a diferentes concentraciones iniciales. ....	60
<b>Figura 22:</b> Cinética de adsorción de As (V) sobre $MnFe_2O_4$ a diferentes concentraciones. ....	62
<b>Figura 23:</b> Cinética de adsorción de Hg sobre $MnFe_2O_4$ a diferentes concentraciones iniciales (OMS < 1 $\mu$ g/L). ....	65

<b>Figura 24:</b> Cinética de adsorción de As (III) y Hg sobre MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a diferentes concentraciones iniciales. ....	69
<b>Figura 25:</b> Isoterma de Langmuir de As (III) y As (V).....	72
<b>Figura 26:</b> Isoterma de Freundlich As (III) y As (V).....	73
<b>Figura 27:</b> Isoterma de Langmuir Hg (II).....	73
<b>Figura 28:</b> Isoterma de Freundlich Hg (II).....	74

## Lista de tablas

<b>Tabla 1:</b> Resumen de diversas tecnologías convencionales para la remoción de As en el agua.....	15
<b>Tabla 2:</b> Resumen de diversas tecnologías alternativas para la remoción de As y Hg en el agua.....	18
<b>Tabla 3:</b> Relación entre el tamaño de partícula y el área superficial específica. ....	53
<b>Tabla 4:</b> Resultados del análisis BET .....	58
<b>Tabla 5:</b> Concentración residual de As (III) a diferentes tiempos de contacto .....	60
<b>Tabla 6:</b> Resultados de adsorción de As (V).....	62
<b>Tabla 7:</b> Referencias de remoción de As (V) y As (III).....	64
<b>Tabla 8:</b> Resultados de adsorción de Hg .....	65
<b>Tabla 9:</b> Resultados de adsorción de As-Hg. ....	69
<b>Tabla 10:</b> Valores para las isothermas de Langmuir y Freundlich .....	75
<b>Tabla 11:</b> Porcentaje de remoción en simultáneo (As-Hg) en diferente tiempo de contacto .....	78

## Resumen

En la última década, la preocupación global por la elevada concentración de arsénico (As) y mercurio (Hg) en acuíferos ha intensificado la búsqueda de soluciones eficientes para su mitigación. Dada la gravedad de los riesgos para la salud, es imperativo promover el desarrollo sostenible de alternativas tecnológicas que superen las limitaciones de los métodos de tratamiento convencionales.

La nanotecnología, a través del diseño y síntesis de nanoestructuras, ofrece un potencial considerable para la resolución de problemas ambientales complejos. Específicamente, los óxidos de hierro, como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , han demostrado ser agentes eficaces y económicos para la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas.

El objetivo principal de este estudio es identificar la eficacia de nanopartículas magnéticas que se utilizan de manera eficaz en el proceso de adsorción de metales pesados. Se estudió la adsorción de As (III), As (V), Hg (II) en nanopartículas (NPs) de ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Las NPs de ferrita se sintetizaron mediante coprecipitación y se caracterizaron mediante microscopía electrónica de Barrido (MEB), difracción de rayos X en polvo (DRX), magnetómetro de muestra vibrante (VSM), Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Potencial Z (PZ), Área superficial específica (BET). Se estudió la adsorción de arsénico en estos nanomateriales en función de la concentración inicial de arsénico y mercurio, el tiempo de contacto. Se aplicaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para ajustar los datos de adsorción, y las capacidades máximas de adsorción de arsenito (As III) y arsenato (As V), así como mercurio (Hg II) sobre  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  fueron de 128, 22, 44  $\text{mg g}^{-1}$  respectivamente.

## Abstract

Over the past decade, global concern over high concentrations of arsenic (As) and mercury (Hg) in aquifers has intensified the search for effective mitigation solutions. Given the seriousness of the health risks, it is imperative to promote the sustainable development of technological alternatives that overcome the limitations of conventional treatment methods.

Nanotechnology, through the design and synthesis of nanostructures, offers considerable potential for solving complex environmental problems. Specifically, iron oxides, such as  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , have proven to be effective and economical agents for the adsorption of heavy metals in aqueous solutions.

The main objective of this study is to determine the effectiveness of magnetic nanoparticles in the adsorption of heavy metals. The adsorption of As (III), As (V), and Hg (II) onto manganese ferrite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles (NPs) was investigated. The ferrite NPs were synthesized via coprecipitation and characterized using scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), dynamic light scattering (DLS), zeta potential (ZP), and specific surface area (BET). Arsenic adsorption on these nanomaterials was studied as a function of the initial concentration of arsenic and mercury, and contact time. The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to fit the adsorption data, and the maximum adsorption capacities for arsenite (As III) and arsenate (As V), as well as mercury (Hg II), on  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  were 128, 22, and 44  $\text{mg g}^{-1}$  respectively.

## 1. Introducción

Las aguas subterráneas son la mayor fuente de agua dulce para la población mundial, son usadas para actividades domésticas, agrícolas e industriales. Se ha demostrado que aproximadamente un tercio de la población depende del agua subterránea para su abastecimiento de agua potable, de manera que suministrar agua limpia es el imperativo primordial del individuo para el desarrollo sustentable de una nación. Sin embargo, existen diferentes factores y prácticas que son una amenaza significativa para la calidad de aguas subterráneas como lo son, las prácticas agrícolas, la urbanización y las actividades industriales (P. Li et al., 2021). Contaminantes como metales tóxicos, hidrocarburos, trazas de contaminantes orgánicos, pesticidas, microplásticos y otros contaminantes emergentes son una amenaza para la salud humana y los servicios ecológicos.

El agua contiene metales pesados y metaloides que, a diferencia de los contaminantes orgánicos, no se biodegradan y presentan una alta toxicidad para los seres vivos, durante la última década se ha reportado la contaminación de aguas subterráneas por medio de diferentes compuestos químicos alrededor del mundo, lo que los convierte a menudo en no potables debido a que superan los límites preestablecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Es necesario recalcar que algunas de las actividades que el humano desarrolla diariamente como el uso de productos químicos, la actividad agrícola, el uso de plaguicidas y componentes electrónicos generan una fuente de contaminación ambiental por metales y metaloides. Los cuerpos de agua se han visto enormemente afectados por contaminantes como el plomo (Pb), cromo (Cr), cadmio (Cd), cobre (Cu), mercurio (Hg) y arsénico (As). Uno de los mayores contaminantes de agua y suelo es debido al metaloide As. En los recientes años la contaminación de As se ha convertido en un problema de gran preocupación mundial dado que su ingesta por los seres humanos conduce a la carcinogénesis. En la naturaleza, el As se puede encontrar en diversas formas: inorgánicas y orgánicas, como por ejemplo el arsenito trivalente As (III) y el arseniato pentavalente As (V), siendo el As (III) considerablemente más tóxico. La exposición humana al As ocurre principalmente

a través del consumo de agua potable o alimentos. (“Arsenic in Drinking Water and Food,” 2020).

La presencia de As en el agua presenta un problema mundial con impacto significativo en las regiones más desfavorecidas, afectando, a más de 226 millones de personas. Desde el siglo XX, la presencia de este contaminante ha sido documentada en aguas de diversas regiones de América Latina. Los efectos adversos para la salud de la exposición crónica al As en agua se reportaron por primera vez en Bell Ville, Argentina, en 1913. A partir de entonces, especialmente desde la década de 1960, se ha registrado la contaminación por As en acuíferos y aguas subterráneas y superficiales en distintas áreas de Argentina como en otros países de América Latina (“Arsenic in Drinking Water and Food,” 2020). Del mismo modo, en México, los estados de toda la República Mexicana presentan contaminación natural por As en el agua subterránea, principalmente en las zonas del norte y centro del país (Das et al., 2015). A lo largo de los años se han reportado cuerpos de agua potable con altas concentraciones de arsénico en diversos estados, entre los cuales se encuentran Colima, Coahuila, Sonora, Jalisco, Baja California Sur, Puebla, Morelia, Zacatecas, Hidalgo, Chihuahua, San Luis Potosí y Guanajuato, donde la contaminación es mucho mayor 25 µg/L que los niveles permisibles descritos por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (25 µg/L), y aún mayor que lo indicado por la Organización Mundial de la Salud (10 µg/L), lo cual constituye un gran riesgo a la salud humana (Alcántara Martínez, 2023) .

Es importante subrayar que, en algunas localidades de estos estados, se han encontrado niveles preocupantes de As en la orina, sangre e incluso en el cabello de niños y adultos, debido al consumo de agua contaminada. Por ejemplo, en Baja California Sur, en 2014 se realizaron estudios en muestras urinarias para evaluar la exposición al As en 275 residentes. En estos estudios se reportaron concentraciones de As de hasta 398.7 µg/L en las muestras de orina de los habitantes (Colín-Torres et al., 2014). Años más tarde, en 2021, se reportaron concentraciones similares de hasta 301.52 µg/L, valores que superan 47 veces el límite reconocido por comités científicos internacionales como el riesgo de ingesta

tolerable para la salud. Estos datos evidencian que la contaminación del agua potable no ha sido atendida adecuadamente (Alcántara Martínez, 2023).

En el estado de Hidalgo, el municipio de Zimapán se encuentra entre las áreas más afectadas por la contaminación de metales pesados. Zimapán, reconocido como un distrito minero desde 1576, contaba con cerca de 40 hornos de fundición activos hasta la década de 1940 (Armienta et al., 1997). El acuífero de esta región presenta concentraciones de As que superan diez veces los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (Ongley et al., 2007). Este fenómeno es atribuido a fuentes naturales de As, que se derivan de la oxidación de minerales que contienen dicho elemento, como es el caso de la arsenopirita (Armienta et al., 2001), sumando la contribución de depósitos de residuos mineros (jales) sin tratamiento adecuado (Espinosa et al., 2009). La persistencia de niveles elevados de arsénico en estas regiones resalta la necesidad urgente de abordar la contaminación del agua potable y de implementar medidas efectivas de remediación para proteger la salud pública. Por esto la investigación y el desarrollo científico han puesto su atención en el tratamiento de agua. Dado que su tratamiento y reutilización no solo mitigan el estrés hídrico, sino que también generan un impacto positivo en la salud pública, humana, minimizan numerosos riesgos ambientales, y facilitan tanto la recuperación de materiales como la generación de energía (Puchongkawarin et al., 2015; Van Der Hoek et al., 2016).

Al mismo tiempo la preocupación por Hg en aguas subterráneas ha venido en aumento, esto debido a que el Hg es un metal pesado que se considera una de las diez sustancias químicas más preocupantes, esto por ser uno de los metales pesados más bioacumulativos y nocivos para el medio ambiente. Se estima que tiene una abundancia estimada de 85  $\mu\text{g/L}$  m en la corteza continental y de 0.03  $\mu\text{g/L}$  en el agua de mar (Spyropoulou et al., 2022).

El Hg se genera a través de fuentes antropogénicas, como las actividades mineras y la combustión de carbón. Por lo que, la contaminación por Hg se ha convertido en un problema medioambiental y de salud pública a nivel mundial, destacando en

países como China, Alemania, Irak, Portugal, Japón, Polonia, Estados Unidos y México (Huang et al., 2020). En México la minería ha sido una de las principales actividades económicas durante la época colonial (1564-1810), el Hg se utilizaba en la amalgamación para separar el Au y Ag. Fue hasta la década de 1840 donde empezó la producción formal de Hg primario, finalizando en 1994. Entre los años 2007 y 2009, se estimó una producción anual promedio de 13 toneladas de Hg provenientes de la producción artesanal.

En estados de la República Mexicana, como Querétaro, Zacatecas y San Luis Potosí (SLP), la minería continúa siendo una de las principales actividades económicas, en las cuales la producción artesanal y en pequeñas escalas de Hg ha ido en aumento en los últimos años. La secretaria de economía de México, en 2010, registró 354 minas inactivas siendo la mayoría de producción de mercurio, de las cuales 56 se reportaron en la zona de SLP, lo que representa un grave peligro para la salud de esta región. Se han encontrado niveles elevados de Hg en sangre (4-76.7µg/L) de niños en el cedral, SLP. (Quintanilla-Villanueva et al., 2020).

A causa de las altas concentraciones de Hg, para el 2026 se prohibirán los termómetros y esfigmomanómetros que contengan Hg, además que la Organización Mundial de la Salud (OMS), el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), la Unión Europea (UE) y el Servicio de Inspección y Regulación de productos Químicos (CIRS) de China, establecieron que la concentración permitida de Hg en el agua potable es de 1 µg/L (Aleku et al., 2024a).

De acuerdo con el informe del Programa de las Naciones Unidas Para el Medio Ambiente (UNEP), se estimó que en 2015 las emisiones mundiales de Hg a la atmósfera debido a fuentes antropogénicas fueron de aproximadamente 2220 toneladas. De las cuales la combustión estacionaria de combustibles fósiles representa el 24% de las emisiones estimadas, principalmente de la combustión de carbón (21%). Existen otras fuentes antropogénicas que incluyen la producción de cemento, la producción de hierro y acero, la fundición de metales no ferrosos, la

producción de oro, la industria cloroalcalina, la eliminación de residuos, así como la producción directa de mercurio (Wang et al., 2020).

En el contexto de la creciente preocupación por la contaminación por metales pesados como el As y Hg, considerada uno de los desafíos medioambientales más apremiantes, se han explorado exhaustivamente en las últimas décadas diversas estrategias para su eliminación de las aguas residuales. Estas incluyen la precipitación química, técnicas electroquímicas, filtración por membrana, intercambio iónico y adsorción (Fu & Wang, 2011).

Entre los métodos de adsorción, los nanomateriales magnéticos a base de hierro destacan por sus propiedades únicas, como una alta relación superficie-volumen, uso reducido de productos químicos y la ausencia de contaminantes secundarios (Cheng et al., 2012). Las nanopartículas magnéticas (NPM), en particular, gracias a sus características magnéticas y a su fácil separación mediante la aplicación de un campo magnético externo, han ganado mayor consideración. Las ferritas de tipo espinela con fórmula  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc.) representan un grupo de nanopartículas magnéticas ampliamente utilizadas en campos como la catálisis, la biomedicina y dispositivos eléctricos, aprovechando sus notables propiedades magnéticas, estabilidad química, alta superficie específica y rápida cinética de adsorción, también para la remoción de contaminantes en aguas residuales (Asadi et al., 2020).

## 1.2 Origen y especies de As

### 1.2.1 As

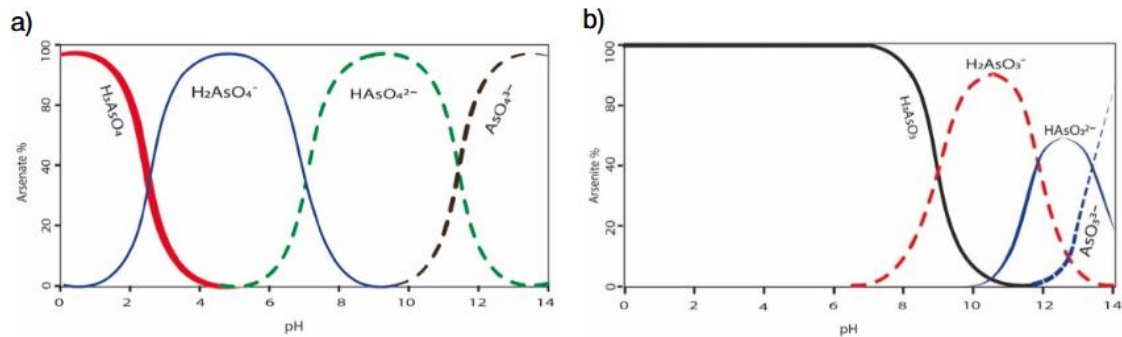
El As se ubica en el grupo 5 (V) de la tabla periódica, situándose debajo del nitrógeno y fósforo. Se clasifica químicamente como un metaloide, ya que exhibe propiedades tanto de metal como de un no metal. En su estado elemental t conocido como As (0), generalmente adopta una forma metálica  $\alpha$ -cristalina, caracterizada por ser un sólido de color gris acero y de naturaleza quebradiza. Sin embargo, en el medio ambiente el As rara vez se encuentra en estado puro, presentándose más frecuentemente en combinación con otros elementos como el oxígeno, cloro, azufre,

formando compuestos de As inorgánico. Por otro lado, cuando el As se combina con carbono e hidrógeno, los compuestos resultantes se clasifican como As orgánico (“Arsenic in Drinking Water and Food,” 2020).

El As es un elemento natural y omnipresente destacándose por sus propiedades tanto metálicas como no metálicas. Se encuentra en variados entornos como el agua potable, alimentos, suelos, aire, así como en ambientes marinos, estuarios, agua dulce, sedimentos y rocas, exhibiendo diferentes niveles de concentración. Dicho de otra manera, el As proviene tanto de fuentes naturales, incluyendo la meteorización de rocas, la actividad biológica y las emisiones volcánicas; como de actividades humanas, tales como procesos industriales, minería, fundición de metales, producción de plaguicidas, conservantes para madera, y la quema de combustibles fósiles. En algunas regiones, se pueden detectar concentraciones relativamente altas de As de origen natural, especialmente cerca de fuentes geotérmicas (Osuna-Martínez et al., 2021).

Este elemento se caracteriza por presentar varios estados de oxidación, incluyendo 0, -3, +3 y +5, y existir en múltiples formas orgánicas e inorgánicas (Palma-Lara et al., 2020). Para ser más específico las especies de As que se encuentran en el agua incluyen ácidos arseniosos ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ), ácidos arsenicales ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$ ), arsenitos, arsenatos, ácido metilarsénico, arsina, entre otros. Siendo los oxianiones de arsenito trivalente (As III) y arseniato pentavalente (As V) los estados de oxidación mejor caracterizados de las especies iónicas acuosas tóxicas de arsénico en aguas naturales. La movilidad de las formas de As en el agua depende en gran medida del pH, de las condiciones potencial redox (Eh) y de la existencia de diferentes tipos químicos, concentraciones de hierro, sulfuros metálicos, iones de sulfato, salinidad, temperatura, microorganismos, etc. La especiación del As es sensible a las condiciones de pH, oxidantes y reductoras. Por ejemplo, debido a que en las aguas superficiales las condiciones oxidantes prevalecen, el As (V) será estable, existiendo en formas oxianiónicas como son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ . Por otro lado, en condiciones oxidantes y a pH bajo (<6.9) predomina el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . (Raju, 2022).

Respectivamente. El As (III) está presente principalmente como especies sin carga, como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , en el rango de pH de 2 a 9. Sin embargo, a un  $\text{pH} > 9$ , el As (III) existe como especies con carga negativa, es decir,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ .



**Figura 1:** Diagramas esquemáticos de a) la especiación del arseniato y b) la especiación del arsenito a diferentes valores de pH (Ayub & Raza, 2021).

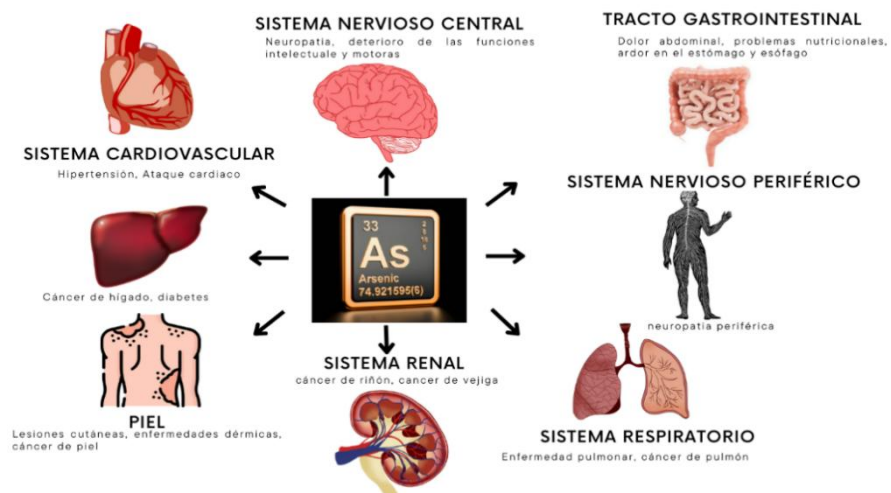
### 1.2.2 Vías de exposición

La exposición al As puede originarse de diversas fuentes como el suelo, agua, aire. En particular, los altos niveles de As en los acuíferos representan un problema problemas de salud ambiental en varios países. La contaminación por As de las aguas subterráneas y potables es debido a fuentes de exposición que incluyen los depósitos naturales de As y las actividades antropogénicas, tales como la agricultura, la urbanización, la industrialización, las cenizas y erupciones volcánicas, los procesos de meteorización, además las operaciones metalúrgicas asociadas con a la extracción de oro y plata. Aunque la minería constituye la principal fuente por As, este también proviene de la de la producción y uso de pesticidas, así como de otros procesos industriales (Palma-Lara et al., 2020).

### 1.2.3 Efectos en la salud humana

El As puede absorberse por ingestión, inhalación, contacto cutáneo y con las mucosas. La intoxicación prolongada por arsénico se produce por el consumo de alimentos cultivados en aguas subterráneas ricas en arsénico; se ha descubierto que esta agua se utiliza en el cultivo de plantas medicinales. revelado que se utiliza en el cultivo de productos agrícolas, verduras y arroz destinados al consumo humano. De la misma manera, con la inhalación de As (III), se incrementa

significativamente el riesgo de cáncer de pulmón, afectando principalmente a trabajadores de minas y fábricas químicas, así como a residentes cercanos a estas instalaciones. Las personas que viven cerca de vertederos que contienen As también enfrentan un mayor riesgo de cáncer de pulmón. Además, la exposición crónica al As por el consumo oral puede causar enfermedades neoplásicas de la piel, como queratosis, hiperpigmentación, diversos problemas dermatológicos, gangrena y cáncer de piel. Igualmente, el As tiene efectos en las vías urinarias, siendo el cáncer de riñón y de vejiga algunos de los más serios, con este último clasificado como el noveno cáncer más común a nivel mundial (Dilpazeer et al., 2023; Palma-Lara et al., 2020).



**Figura 2:** Efectos de la exposición de As en el cuerpo humano, adaptación de Dilpazeer et al., 2023

### 1.3 Origen y especies del mercurio

El mercurio es un metal pesado cuyo símbolo químico es Hg, se encuentra en el grupo 12 de la tabla periódica situándose debajo del zinc y el cadmio, es un metal en transición conocido por ser líquido a temperatura ambiente. Regularmente se encuentra en las rocas de la corteza terrestre y en los depósitos de carbón. Es considerado uno de los elementos más peligrosos que se encuentran en la superficie de la tierra.

Se puede encontrar en cuatro formas principales: mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ ), mercurio inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ), mercurioso ( $\text{Hg}^{+1}$ ) y como metilmercurio (MeHg). El  $\text{Hg}^0$  se encuentra en la atmósfera en forma de mercurio elemental gaseoso, el  $\text{Hg}^{2+}$  constituye el estado de oxidación dominante en la corteza terrestre y en el agua de mar, por último, el  $\text{Hg}^1$  ocurre exclusivamente como el dímero  $(\text{Hg-Hg})^{2+}$ , que se considera el estado de oxidación menos común en el ambiente en forma de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), siendo este un mineral secundario (Spyropoulou et al., 2022). La forma más común de mercurio orgánico es el MeHg que es la principal fuente de Hg en los ecosistemas. Se ha comprobado que el MeHg se transporta fácilmente por el agua a los ecosistemas acuáticos debido a su baja solubilidad en agua, por ello se considera relativamente soluble en lípidos.

Diversas fuentes pueden dar lugar a la liberación de Hg en el aire que regularmente se produce mediante transformaciones químicas en los cursos de agua y suelo, provocando más toxicidad para el medio ambiente y la salud humana. Estas fuentes se clasifican en dos grupos que son geogénicas (naturales) y antropogénicas. Las fuentes geogénicas representan 5207 mega gramos de emisiones de Hg al año, esta cantidad no proviene únicamente de fuentes geogénicas, debido a que incluye reemisiones de Hg depositado previamente y procedente de fuentes antropogénicas y geogénicas. Las fuentes antropogénicas representan 2320 mega gramos de emisiones de Hg al año (Wu et al., 2024). Todas estas observaciones se relacionan con que existen diferentes fuentes geogénicas, por ejemplo, existen diversos minerales naturales que son portadores de Hg en las rocas de la corteza terrestre. Los más comunes son cinabrio ( $\text{HgS}$ ), el meta cinabrio ( $\beta\text{-HgS}$ ) y el Hg nativo. Por su parte el  $\text{HgS}$  suele formarse a partir de la actividad ígnea a temperaturas  $<300^\circ\text{C}$  y se puede hallar principalmente en vetas o fracturas minerales.

El mercurio se ha encontrado en rocas ígneas como basaltos, gabros, diabasas, andesitas, dacitas y rocas riolíticas, así como en rocas máficas, ultramáficas, alcalinas y silícicas, con concentraciones aproximadas de  $100 \mu\text{g/L}$ . De manera similar, se ha detectado Hg en areniscas y calizas, arcillas sedimentarias, carbones asociados a piritas, esquistos ricos en materia orgánica, y depósitos volcánicos y

sedimentarios con alta concentración de sulfuros, con valores promedio 50 µg/L. A pesar de estas observaciones, el Hg es uno de los elementos menos abundante en la corteza terrestre continental superior, con una concentración promedio que varía entre 12.3 y 96 µg/L. Esto sugiere que la interacción entre el agua y las rocas de la corteza terrestre, depósitos minerales y residuos mineros de Hg podría liberar mercurio a las aguas subterráneas, aunque esta liberación es de baja probabilidad, o se da en proporciones mínimas (Aleku et al., 2024b). Por otro lado, las actividades antropogénicas, como los procesos industriales y la quema de combustibles fósiles, representan una de las principales fuentes de liberación de Hg al medio ambiente. Una vez emitido a la atmósfera, el Hg puede desplazarse a grandes distancias antes de depositarse en superficies terrestres o acuáticas, contaminando áreas sin fuente directa aparente de emisiones antropogénicas. Además, se ha documentado que la minería de oro artesanal y a pequeña escala, los residuos de vertederos, los vertidos químicos procedentes de preparaciones dentales y actividades de laboratorio, así como la disposición de lámparas de bajo consumo y la fabricación de baterías de metales no ferrosos y alcalinos en celdas, también contribuyen a la liberación de Hg en las aguas subterráneas (Aleku et al., 2024b).

### 1.3.1 Vías de exposición

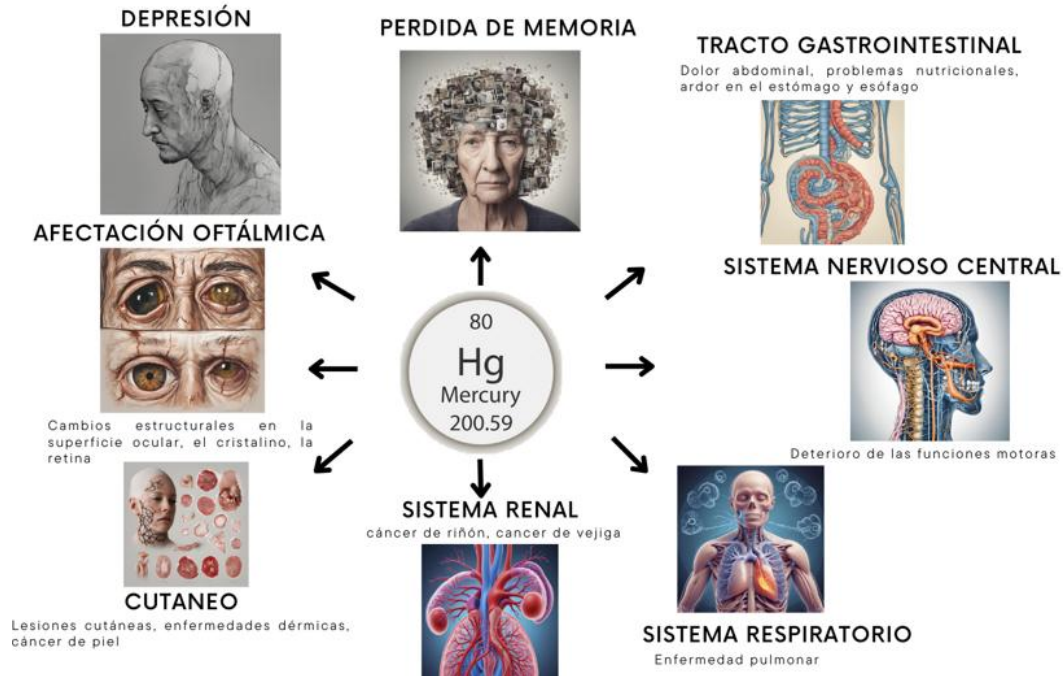
El mercurio se encuentra en niveles elevados en las redes tróficas acuáticas debido a su transformación en metilmercurio (MeHg) bioacumulativo a través de la actividad microbiana en los ecosistemas acuáticos. El Hg se convierte en metilmercurio, una neurotoxina bioacumulable que contribuye a la contaminación de la fauna y la flora silvestres. La principal amenaza del Hg para la salud humana surge de la exposición a especies a través de los alimentos, especialmente mediante la ingestión de animales acuáticos, en particular los peces, donde el MeHg se distribuye a través de los tejidos humanos mediante la absorción en el torrente sanguíneo (Wu et al., 2024). Adicionalmente, existen otras vías de intoxicación por Hg, como el contacto directo con dispositivos rotos que contienen Hg, tales como barómetros, termómetros e interruptores eléctricos. También es posible la inhalación de vapor de Hg liberado por amalgamas dentales, aunque esta vía es cada vez menos

frecuente debido a la prohibición de su uso en la fabricación de dichos materiales (de los Santos et al., 2023).

Sin embargo, la mayor parte de las intoxicaciones por Hg ocurre en entornos laborales, donde los trabajadores inhalan vapores de mercurio, un elemento inodoro e incoloro. Esto es común en la minería artesanal de Hg y oro, así como en laboratorios de física y farmacéuticos, y en algunos procesos industriales, como la amalgamación de zinc y mercurio, en plantas de cloro-álcalis y plantas de carbón. Además, se observan exposiciones en fábricas de pintura, en la producción de metales ferrosos y no ferrosos y en la fabricación de productos como lámparas fluorescentes y de pilas (de los Santos et al., 2023).

### 1.3.2 Efectos en la salud

La intoxicación humana por exposición al Hg puede provocar anomalías psicológicas crónicas tales como depresión, excitabilidad, insomnio y pérdida de memoria. Además, puede generar diversos síntomas físicos, incluyendo anorexia, fatiga, pérdida de peso y debilidad; en los casos más avanzados, aparecen temblores y daños graves en los sistemas nervioso central, respiratorio, cardiovascular, renal, gastrointestinal, cutáneo y visual, Figura 3. Los efectos en la salud ocular son especialmente preocupantes, ya que el mercurio puede deteriorar la función de los músculos extraoculares y de párpados, y causar cambios estructurales en la superficie ocular, el cristalino, la retina y el nervio óptico, lo cual puede causar daños irreversibles en el sistema visual (de los Santos et al., 2023; Palathoti et al., 2022).



**Figura 3:** Efectos de la exposición de Hg en el cuerpo humano, adaptación de de los Santos et al., 2023

## 2. Antecedentes

### 2.1 Métodos de tratamiento

#### 2.1.1 Convencionales

Dado que la contaminación por As y Hg representan un problema global con impactos directos en la salud humana, en los años recientes han incrementado el número de publicaciones sobre el tratamiento de aguas contaminadas por As, en las cuales se han desarrollado diversas técnicas para su remoción. La efectividad de estos procesos es particularmente alta cuando el As está en su forma orgánica As(V). Todas estas técnicas y tecnologías representan ventajas y desventajas, entre las cuales se encuentran el costo-beneficio, eficiencia y si se puede escalar a nivel industrial. Entre las tecnologías más comunes para remover el As del agua se encuentran la oxidación, precipitación química, adsorción, intercambio iónico, filtración por membranas y electrodiálisis inversa. En la Tabla 1 se presenta un

resumen de estas tecnologías convencionales, analizando las ventajas y desventajas de cada una, así como sus eficiencias máximas de remoción.

**Tabla 1: Resumen de diversas tecnologías convencionales para la remoción de As en el agua**

Método	Ventajas	Desventajas	Eficiencia en As (%)	Eficiencia en Hg (%)	Referencia
Oxidación	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Aumentan la solubilidad de As y otras especies minerales.</li> <li>-Fenómeno que lo hace más móvil en el medio ambiente a través del sistema hídrico</li> </ul>	<p>Baja eficacia de eliminación y la formación de subproductos (por ejemplo, subproductos de oxidación y lodos arsenicales), que pueden ser otra fuente potencial de contaminación secundaria por As</p>	<p>54-57 del As (III) en aguas subterráneas contaminadas puede oxidarse a As(V) utilizando aire y oxígeno puro.</p>	91	<p>(Moreira et al., 2021) (Kurniawan et al., 2023)</p>
precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Incrementa la fertilidad del suelo.</li> <li>-Simple y efectivo.</li> <li>-Remueve componentes específicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Invariablemente forma cieno.</li> <li>-Altos costos de procesamiento</li> </ul>	95	100	<p>(Alka et al., 2021) (Kurniawan et al., 2023)</p>
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Manejo seguro de la operación.</li> <li>-Flexibilidad.</li> <li>-Bajo coste; sin lodos (libre de agua residual).</li> <li>-Alta eficacia de remoción.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Es necesario sustituir los sorbentes cuando el lecho de adsorción se satura demasiado y se agota</li> <li>-Con el tiempo pierde totalmente la</li> </ul>	<p>95%; La capacidad de adsorción de 136 µg/g</p>	96-98	<p>(Alka et al., 2021) (Huttenloch et al., 2003)</p>

		<p>capacidad de separación</p> <p>-no tiene automonitoreo</p> <p>-Los sorbentes tienen una superficie específica baja cuando se utilizan óxidos metálicos</p> <p>-Sólo es adecuado para aguas residuales con bajas concentraciones de arsénico.</p>			
Intercambio iónico	<p>-Eliminación y recuperación total de las materias metálicas.</p> <p>-Producción limitada de lodos tóxicos</p>	<p>-Debe rejuvenecerse regularmente para garantizar una remoción completa.</p> <p>-costoso.</p> <p>-Cada intercambiador es específico para una especie de arsénico.</p> <p>-Orden de selectividad desfavorable.</p> <p>-La resina responde mejor a los aniones naturales</p>	97.9 en un intervalo de pH de 3.5 a 7	>98	(Alka et al., 2021) (Oehmen et al., 2014)
Filtración por membranas	<p>-Alta eficiencia.</p> <p>-Bajo consumo de energía.</p>	No es adecuado ni eficaz para extraer arsénico trivalente.	96	99	(Alka et al., 2021)

	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alto rendimiento de filtración.</li> <li>-Se utiliza para diversas técnicas de separación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Produce lodos contenidos con un elevado consumo de energía.</li> <li>-Se ve muy afectado por la forma y dosis del coagulante, el pH de la solución y la disponibilidad de otros aniones competidores.</li> <li>-Altos costes elevado rechazo de agua</li> </ul>			(Albatrni et al., 2021)
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta eficiencia de remoción.</li> <li>-No requiere el uso de químicos adicionales.</li> <li>- Se puede utilizar para purificar agua y tratar aguas residuales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alto costo.</li> <li>-Consumo energético.</li> <li>-Especialmente para la producción de agua potable, es el hecho de que sólo se eliminan los iones, mientras que los componentes no cargados, como los microorganismos o los contaminantes orgánicos, no se eliminan.</li> </ul>	99.6	76.4	(Moreira et al., 2021) (J. Sun et al., 2020)

### 2.1.2 Procesos Alternativos

Actualmente, se están explorando algunas tecnologías alternativas a las convencionales para la remoción de As y Hg en el agua. Como la nanorremediación, biorremediación, fitorremediación, remediación in situ y la oxidación fotoquímica. En la nanorremediación, se utilizan materiales adsorbentes de tamaño nanométrico

como las nanopartículas magnéticas y nanopartículas de óxidos de hierro, además de nanomembranas y nanofiltros. Estos materiales adsorbentes son fundamentales en la investigación actual, con el objetivo de avanzar en el desarrollo e innovación de nuevos materiales adsorbentes que sean más accesibles y eficaces.

En la Tabla 2, se proporciona un resumen de cada uno de estos procesos innovadores, destacando una descripción de sus ventajas y desventajas, así como sus eficiencias de remoción. Este enfoque busca mejorar la comprensión y aplicación de estas tecnologías en la práctica ambiental.

**Tabla 2:** Resumen de diversas tecnologías alternativas para la remoción de As y Hg en el agua

Método	Ventajas	Desventajas	Efectividad de remoción de As (%)	Efectividad de remoción de Hg (%)	Referencia
Nanorremediación	-Amigable con el medio ambiente. -Reducción de costos y del tiempo de limpieza. -La degradación completa de algunos contaminantes sin necesidad de eliminar el suelo contaminado y sin necesidad de transferir el suelo o bombear las aguas subterráneas.	Aumenta el riesgo de nano contaminantes en el medio ambiente	92-99	98	(Alazaiza et al., 2021)  (Singh et al., 2015) (Kurniawan et al., 2023)
Biorremediación	-Muchos compuestos considerados peligrosos pueden transformarse en productos inocuos. -Es posible la destrucción completa de los contaminantes objetivo.	-Los procesos biológicos suelen ser muy específicos. Entre los factores importantes para el éxito de estos procesos se encuentran la	96-99	99.7	(Kensa, 2011; Mehdi et al., 2021) (Zhao et al., 2021)

	-Menos costosa que otras tecnologías utilizadas para la limpieza de residuos peligrosos.	<p>presencia de poblaciones microbianas metabólicamente capaces, unas condiciones ambientales de crecimiento adecuadas y unos niveles apropiados de nutrientes y contaminantes.</p> <p>-Determinados microorganismos sólo pueden degradar y transformar contaminantes específicos.</p> <p>- Es difícil extrapolar los estudios a escala piloto y de laboratorio a las operaciones de campo a escala real.</p>			
Fitorremediación	<p>-Amigable con el medio ambiente y tienen un alto valor económico.</p> <p>-Se producen de forma natural utilizando plantas para asimilar el arsénico del suelo.</p> <p>-Evitan la propagación del contaminante.</p> <p>-Restauración del suelo.</p>	<p>-Costoso</p> <p>-El clima y la zona tropical afectan a la mayoría de las plantas hiperacumuladoras.</p> <p>-Los microbios producen materiales tóxicos adicionales</p> <p>-Carece de amplias aplicaciones</p>	99.9	99	<p>(Alka et al., 2021)</p> <p>(Kurniawan et al., 2023)</p>

Remediación in situ	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rentabilidad.</li> <li>-Flexibilidad del sistema.</li> <li>-Respeto del medio ambiente. Aceptabilidad del usuario.</li> <li>-Eficaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La eficacia puede variar según las condiciones específicas del sitio, como el tipo de suelo, la geología subyacente, el nivel de pH del agua</li> </ul>	87	93	(Pi et al., 2020) (Rani et al., 2021)
Oxidación fotoquímica	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rentable</li> <li>-Transformación de la forma tóxica y peligrosa del arsénico en su forma de bajo riesgo.</li> <li>-Mejor eliminación del As(V) que el método de filtración convencional</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-El uso del proceso para residuos acuosos concentrados requiere tiempos de oxidación más largos y, por tanto, es más costo.</li> <li>El proceso no aborda la fase de producto libre ni la fase residual de los entornos subsuperficiales contaminados con orgánicos.</li> <li>No es capaz de tratar in situ las aguas subterráneas.</li> </ul>	96	90.56	(Salehi et al., 2020) (Y. Li et al., 2023)

## 2.2 Métodos síntesis de nanopartículas de $MnFe_2O_4$

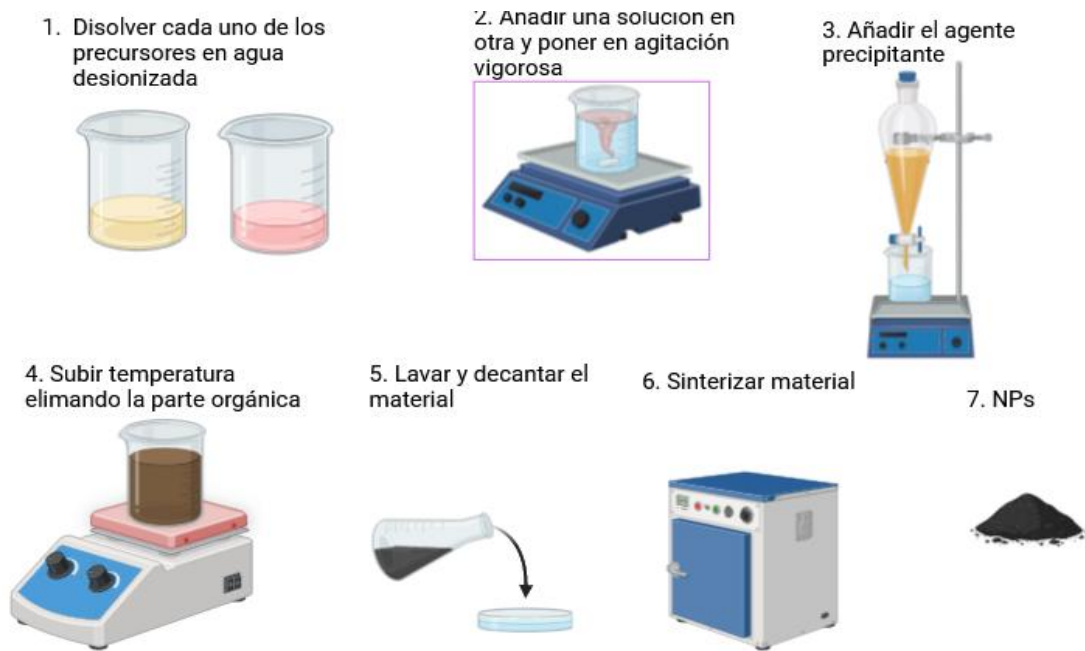
### 2.2.1 Coprecipitación

Para sintetizar nanopartículas de ferrita con estructura tipo espinela pueden emplearse métodos sonoquímicos, hidrotérmicos, de microemulsión, de autocombustión y síntesis química sol-gel, coprecipitación química. El método de coprecipitación es un método que permite mezclar los reactivos a nivel atómico, con

lo que se consigue un seguimiento estequiométrico, una gran pureza y homogeneidad, y una buena morfología. Además, al tratarse de un método de síntesis ascendente (bottom-up), se obtiene como resultado nanopartículas. El método de coprecipitación tiene las ventajas de que se lleva a cabo a baja temperatura, se obtienen partículas pequeñas, el producto obtenido tiene alta porosidad, se usa un tiempo corto de procesamiento, el producto se obtiene con alta pureza, fuerte uniformidad química, buena cristalinidad y es un proceso simple. Este método utiliza una temperatura de reacción baja ( $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) o temperatura ambiente y un tiempo corto, por lo que se conoce como un método sencillo (Melinia et al., 2023).

La ruta de síntesis por coprecipitación ha demostrado ser eficaz para sintetizar ferritas con estructura tipo espinela porque permite la producción de nanopartículas altamente monodispersas con un buen control sobre su tamaño. En este estudio, se sintetizaron nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  mediante un método de coprecipitación sencillo pero eficiente. La principal ventaja de este método es su rentabilidad, control sobre las condiciones de síntesis, alta velocidad de reacción, estrecha distribución del tamaño de partícula, baja temperatura de reacción, alta pureza, escalabilidad y características respetuosas con el medio ambiente.

El método de coprecipitación es una técnica ampliamente utilizada en la síntesis de materiales nanométricos, especialmente óxidos metálicos, así como nanopartículas magnéticas (NPM). Este método se basa en la precipitación simultánea de sales férricas y ferrosas de hierro en una solución acuosa básica (Fig. 4). En general, las reacciones de precipitación, los precursores metálicos se disuelven en un disolvente, como el agua, y se añade un agente precipitante para generar un sólido insoluble (Majidi et al., 2016). La coprecipitación permite obtener partículas de tamaño uniforme y controlado, lo que es crucial para aplicaciones en adsorción, catálisis, y otras áreas de la ciencia de materiales.



**Figura 4:** Diagrama esquemático de la síntesis por coprecipitación

Se ha demostrado que las ferritas de tipo espinela (NPM), con propiedades únicas que incluyen estabilidad química y considerable permeabilidad magnética, se ha utilizado ampliamente para remover metales pesados del agua el  $MnFe_2O_4$  es reconocido como un adsorbente debido a que contiene grupos funcionales activos y un alto potencial para la unión de iones. Además, el  $MnFe_2O_4$  en forma de nanoestructura no revela ningún efecto tóxico durante las diferentes pruebas de toxicidad.

Como se ha dicho, se han realizado diversas investigaciones para la adsorción de metales pesados en el agua con la nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  tal como la que realizó Eyvazi et al. (2020), quien sintetizó  $MnFe_2O_4$  utilizando el método de coprecipitación para la remoción de cromo, específicamente cromo trivalente (Cr III) y cromo hexavalente (Cr VI), donde se evaluó la capacidad de la NPM como compuesto no tóxico para eliminar iones de cromo en los primeros tiempos, debido a que tiene una considerable capacidad de adsorción para superar algunas de las limitaciones de adsorción. Además, se investigó el proceso de adsorción del cromo y los mecanismos de control de la adsorción mediante estudios cinéticos, termodinámicos, modelos de difusión e isothermas. Los resultados que obtuvo fueron

de un tamaño de partícula menor a 100 nm, lo cual favoreció la adsorción de Cr. La NPM mostró una capacidad de adsorción mayor al 80%.

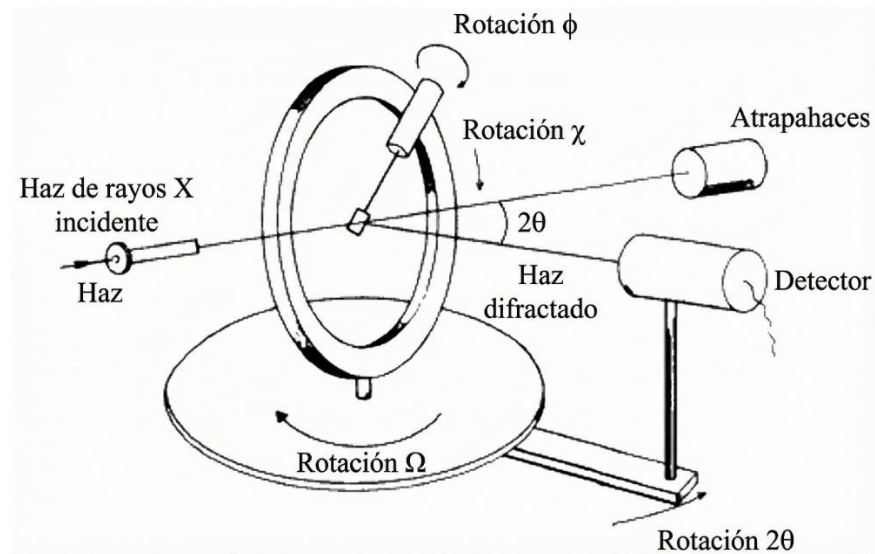
Asadi et al. (2020b) sintetizaron  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  utilizando el método de coprecipitación para la remoción de metales pesados, específicamente zinc (II). Las partículas obtenidas presentaron un tamaño promedio que varió entre 20-80 nm. El nanoadsorbente mostró una alta tasa de adsorción. Especialmente en concentraciones iniciales de 50, 100 y 500  $\text{mg L}^{-1}$ . El  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  fue capaz de adsorber más del 90% de su capacidad total en los primeros 20 minutos de reacción, lo que confirma la rápida adsorción de zinc (II).

De manera similar, Xia et al. (2016) sintetizaron nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  con un tamaño promedio de 5.1 nm mediante el mismo método coprecipitación. En su estudio, investigaron la remoción de fosfatos a partir de una concentración inicial de 10 mg/g, alcanzando una tasa de remoción del 96,06% y una capacidad de adsorción 6,40 mg/g después de 90 min de reacción (Xia et al., 2016).

### 3. Técnicas de caracterización

#### 3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La XRD es una técnica experimental muy importante que se ha utilizado durante mucho tiempo para abordar todas las cuestiones relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos, incluidas las constantes y la geometría de la red cristalina, la identificación de materiales desconocidos, la orientación de los cristales simples, la orientación preferente de los policristales, los defectos.



**Figura 5:** Difractómetro de 4 círculos; ángulos entre el rayo incidente, el detector y la muestra.

Esta técnica se fundamenta en la relación de intensidad y ángulo de difracción de las señales detectadas como consecuencia de la interacción de un haz de rayos X con una muestra. Cuando los fotones de rayos X alcanzan la materia, pueden producirse varios tipos de interacciones que dan lugar a diferentes efectos de absorción y dispersión. Entre los fotones y los electrones que rodean los núcleos atómicos se produce una dispersión elástica (coherente), también llamada dispersión de Rayleigh. En este caso, la energía de la onda dispersada no varía y conserva su relación de fase con la onda incidente. Como consecuencia, los fotones de rayos X que inciden en todos los átomos de un volumen irradiado se dispersan en todas las direcciones. Sin embargo, debido a la naturaleza periódica de una estructura cristalina, se producirá una radiación dispersa constructiva o destructiva, lo que dará lugar a fenómenos de difracción característicos que pueden estudiarse para investigar la estructura cristalina de los materiales. El principio de los métodos se basa en la difracción de los rayos X por planos atómicos periódicos y en la detección del ángulo o la energía de la señal difractada. La interpretación geométrica del fenómeno DRX (interferencias constructivas) ha sido dada por W.L. Bragg. La ley de Bragg está dada por la ecuación:  $n\lambda=2d\text{sen}\Theta$ .

Donde  $d$  es la distancia entre los planos atómicos en la fase cristalina y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X. La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción  $2\theta$  y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción se utiliza para identificar las fases cristalinas de la muestra y medir sus propiedades estructurales. La XRD es un método no destructivo y no requiere una preparación elaborada de la muestra, lo que explica en parte su amplio uso en la caracterización de materiales (Cao & Wang, 2011; Epp, 2016).

En la Figura 5 se muestra esquema de un difractómetro de 4 círculos. Los difractómetros monocristalinos utilizan goniómetros de 3 o 4 círculos. Estos círculos representan los cuatro ángulos ( $2\theta$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  y  $\Omega$ ) que definen la relación entre la red cristalina, el rayo incidente y el detector. Las muestras se montan sobre fibras de vidrio delgadas, fijadas a pasadores de latón y montadas en los cabezales del goniómetro. El ajuste de las direcciones ortogonales X, Y y Z permite centrar el cristal dentro del haz de rayos X.

Los rayos X salen del colimador y se dirigen al cristal. Se transmiten a través del cristal, se reflejan en la superficie o se difractan en la red cristalina. Un tope de haz se encuentra justo enfrente del colimador para bloquear los rayos transmitidos y evitar que el detector se quemara. Los rayos reflejados no son captados por el detector debido a los ángulos involucrados. Los rayos difractados con la orientación correcta para la configuración son captados por el detector.

### 3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

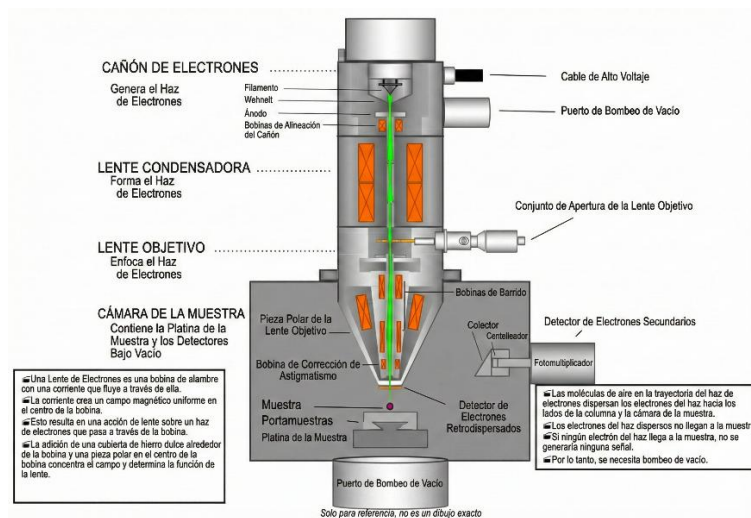
El microscopio electrónico de barrido se considera uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el estudio y análisis de la morfología de la microestructura y la caracterización de la composición química (Zhou et al., 2007).

Los microscopios electrónicos de barrido (MEB) producen imágenes dirigiendo un haz de electrones de alta energía sobre una muestra y barriéndola en zigzag (barrido rasterizado). Esto requiere un conjunto de componentes ópticos interconectados, que incluyen lentes condensadoras y objetivas para enfocar el haz, y bobinas deflectoras para modificar su trayectoria como se muestra en la Figura 6.

Normalmente, se colocan tres detectores en ángulo en la cámara de muestra: un detector de rayos X, un detector de electrones retrodispersados y un detector de electrones secundarios. El espesor de la muestra no es un problema, ya que ninguno de estos elementos depende de la transmisión.

Se enfoca el haz de electrones en un punto de varios nanómetros de diámetro. A medida que el haz de electrones interactúa con la superficie de la muestra, se generan señales que son compiladas por diversos detectores de imagen y analíticos. De este modo, se obtienen imágenes a nanoescala de alta resolución, junto con mediciones precisas. La microscopía electrónica de barrido puede detectar electrones retrodispersados (para revelar la morfología y la topografía, y proporcionar información sobre la composición) o electrones secundarios (para revelar la topografía de la superficie).

De esta técnica se puede obtener información relacionada con la morfología de la superficie, estructura y composición de la muestra (Vargas et al., 2013).

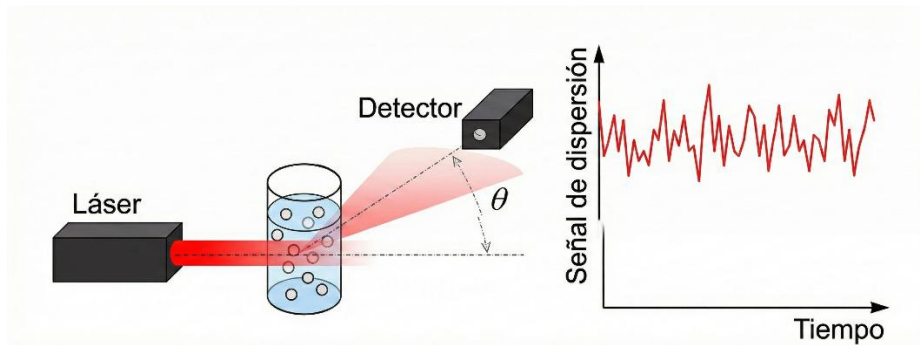


**Figura 6:** Vista transversal básica de la columna del microscopio electrónico de barrido.

### 3.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La dispersión dinámica de luz (DLS) es una técnica de medición óptica para la caracterización de sistemas dispersos. La técnica evalúa las fluctuaciones de alta frecuencia en la luz dispersada, que reflejan la dinámica de los procesos microestructurales, como las vibraciones elásticas en geles, la transformación sol-gel o la aglomeración de partículas. Con mayor frecuencia, la DLS se emplea para cuantificar el movimiento browniano de partículas individuales en líquidos con el fin de analizar el tamaño de las partículas. El resultado principal de dicho análisis es la distribución ponderada por intensidad del diámetro hidrodinámico equivalente (o diámetro hidrodinámico) de las partículas. Es posible convertirla en una distribución del tamaño ponderada por número y por volumen, si se dispone de modelos adecuados para el comportamiento óptico e hidrodinámico. El diámetro hidrodinámico se refiere a entidades que se mueven individualmente, es decir, partículas individuales y agregados o aglomerados de partículas. Normalmente refleja las dimensiones exteriores, pero prácticamente no guarda relación con el tamaño de las partículas que componen un agregado o aglomerado.

El principio básico de la dispersión dinámica de luz (DLS) consiste en la medición resuelta en el tiempo de la luz coherente dispersada por objetos dispersantes, tales como moléculas grandes o partículas finas Figura 7. Las señales de medición se evalúan con respecto a sus fluctuaciones, que pueden tener varios orígenes. La DLS aborda aquellas fluctuaciones que son causadas por el movimiento térmico de los objetos dispersantes y que ocurren en escalas de tiempo bastante pequeñas (microsegundos e incluso nanosegundos). Por ejemplo, la DLS puede sondear las vibraciones en redes de partículas, lo que ofrece la oportunidad de estudiar las transiciones de fase en suspensiones coloidales y cuantificar las propiedades elásticas de los geles (Babick, 2019).



**Figura 7:** Principio del DLS: la luz dispersada por partículas finas iluminadas con un láser se mide con alta resolución temporal bajo un ángulo  $\theta$  definido; la fluctuación de la señal de dispersión refleja la dinámica de los procesos microestructurales.

### 3.4 Magnetometría de muestra Vibrante (VSM)

Las VSM pueden medir las propiedades magnéticas de materiales magnéticamente blandos (baja coercitividad) y duros (alta coercitividad) en muchas formas: sólidos, polvos, monocristales, películas finas o líquidos. Pueden utilizarse para realizar mediciones desde campos magnéticos bajos a altos empleando electroimanes, matrices de imanes permanentes giratorios Halbach o imanes superconductores de alto campo. En un VSM basado en un electroimán, se hace vibrar un material magnético dentro de un campo magnético uniforme  $H$  generado por un electroimán, lo que induce una corriente eléctrica en bobinas de detección convenientemente colocadas. La tensión resultante inducida en las bobinas de detección es proporcional al momento magnético de la muestra (Franco & Dodrill, 2021).

El análisis de una curva de histéresis permite determinar las propiedades magnéticas fundamentales a través de la magnetización de saturación ( $M_s$ ), que indica la alineación máxima de los momentos magnéticos, y la magnetización remanente ( $M_r$ ), que refleja la "memoria" del material al retirar el campo. Sin embargo, es el ancho del lazo (determinado por la coercitividad,  $H_c$ ) el factor crítico que clasifica la "dureza" magnética: un ciclo ancho corresponde a materiales ferromagnéticos duros que retienen fuertemente su magnetización (ideales para imanes permanentes), mientras que un ciclo estrecho o delgado caracteriza a materiales blandos con bajas pérdidas de energía. En el caso específico de

nanopartículas, una curva con un ancho que tiende a cero (sin histéresis visible) es la firma del comportamiento superparamagnético.

La característica esencial de cualquier material ferromagnético es una magnetización ( $M$ ) no lineal e irreversible en función de un campo magnético aplicado ( $H$ ), representada por una curva de histéresis. La Figura. 9(a) muestra una curva de histéresis de un material policristalino. La flecha representa la dirección del proceso de magnetización. Tiene una estrecha relación con la rotación de los momentos magnéticos y el desplazamiento de las paredes de dominio en los dominios. Las estructuras esquemáticas de los dominios para los segmentos  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$ ,  $C \rightarrow D$  y el punto  $D$  se muestran en la Figura. 9(b).

En ausencia de un campo magnético externo, estos dominios se distribuyen aleatoriamente, resultando en una magnetización neta cero de todo el objeto. En el estado magnetizado, la aplicación de un campo magnético bajo provoca movimientos reversibles de las paredes de dominio (ver  $A \rightarrow B$  en la Figura 9(b)). Al aumentar el campo magnético, la pared del dominio se mueve rápidamente. Los dominios se orientan en direcciones favorables al campo aplicado ( $H$ ) y crecen a expensas de los dominios circundantes con orientaciones desfavorables, ver  $B \rightarrow C$  en la Figura. 9(b). En el segmento  $C \rightarrow D$ , se necesita una fuerza de campo adicional para girar los momentos magnéticos que no están en la dirección del campo magnético externo. Por lo tanto, la magnetización aumenta lenta y suavemente. El dominio en el punto  $D$  se orienta con el campo aplicado; la magnetización correspondiente se denomina magnetización de saturación ( $M_s$ ).

Cuando se aplica un campo magnético inverso, se produce la formación de dominios con magnetización inversa. Al retirar el campo, algunos dominios permanecen en la dirección anterior, resultando en una magnetización remanente ( $M_r$ ) en el punto  $E$  de la Figura 9(a). Cuando el campo inverso reduce la magnetización desde la remanencia a cero (punto  $F$ ), se denomina coercitividad ( $H_c$ ). Si el campo inverso es lo suficientemente alto, finalmente se obtiene la saturación en la dirección opuesta. Continuar aplicando el campo siguiendo las flechas en la

Figura. 9(a) hasta el punto D completa la curva de histéresis simétrica (Stachurski et al., 2021).

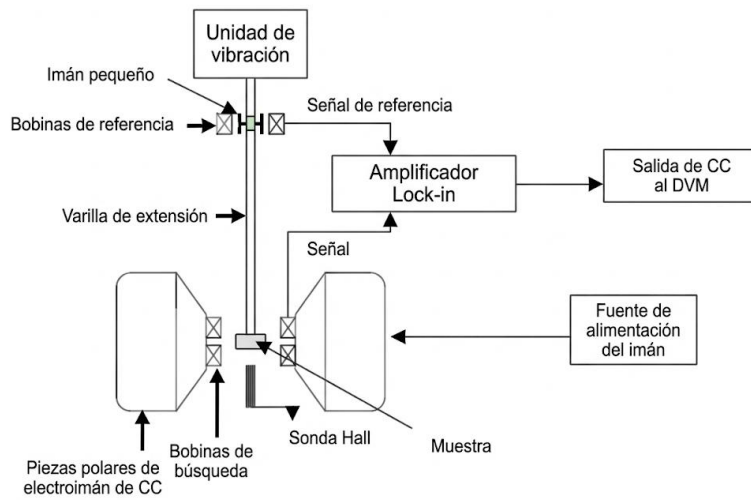


Figura 8:Esquema del equipo de VSM

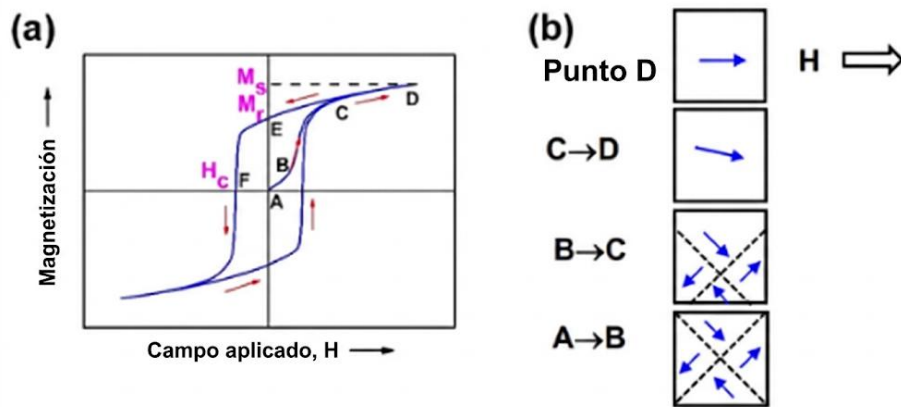


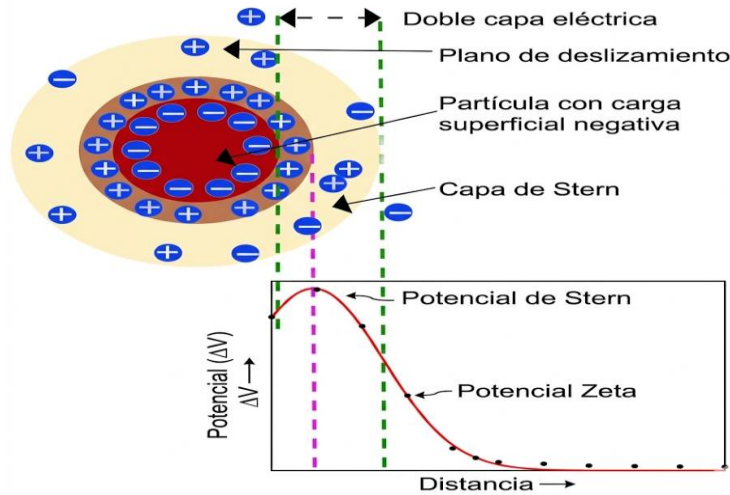
Figura 9: (a) Representación esquemática la curva de histéresis para un material ferromagnético. La flecha representa la dirección del proceso de magnetización. También se muestran la magnetización de saturación,  $M_s$ , la remanencia,  $M_r$ , y la coercitividad,  $H_c$ . (b) Las configuraciones esquemáticas de los dominios para los segmentos  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$ ,  $C \rightarrow D$  y el punto D. También se indica la dirección del campo aplicado ( $H$ ).

### 3.5 Potencial Z (PZ).

En una solución iónica, las nanopartículas con una carga neta tendrán una capa de iones (de carga opuesta) fuertemente unida a su superficie; a esto se le denomina capa de Stern. Una segunda capa externa difusa está compuesta por iones asociados débilmente. Estas dos capas se denominan colectivamente la doble capa eléctrica Figura 10. A medida que la partícula se mueve (debido a la difusión Browniana o a una fuerza aplicada), se crea una distinción entre los iones en la capa difusa que se mueven con la nanopartícula y los iones que permanecen con el medio dispersante. El potencial electrostático en este límite del "plano de deslizamiento" se denomina potencial zeta y está relacionado con la carga superficial de la nanopartícula.

Por lo que, el potencial zeta es el valor del potencial electrostático en el plano de deslizamiento imaginario (también denominado superficie de cizallamiento hidrodinámico), que es la superficie donde las partículas interactúan entre sí o con otras superficies

En las mediciones del potencial zeta, se aplica un campo eléctrico a través de la muestra y el movimiento de las nanopartículas (movilidad electroforética) se mide mediante velocimetría láser Doppler (LDV). Luego se utiliza la ecuación de Henry para calcular el potencial zeta.  $U_e = 2\epsilon z f(Ka) / 3\eta$  donde  $U_e$  es la movilidad electroforética,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $\eta$  es la viscosidad absoluta sin cizallamiento del medio,  $f(Ka)$  es la función de Henry y  $ka$  es una medida de la relación entre el radio de la partícula y la longitud de Debye. Las nanopartículas con un potencial zeta entre  $-10$  y  $+10$  mV se consideran aproximadamente neutras, mientras que las nanopartículas con potenciales zeta superiores a  $+30$  mV o inferiores a  $-30$  mV se consideran fuertemente catiónicas y aniónicas, respectivamente (Lowry et al., 2016; Mcneil, 2011).



**Figura 10:** Potencial Z de una partícula cargada negativamente (Lunardi et al., 2021).

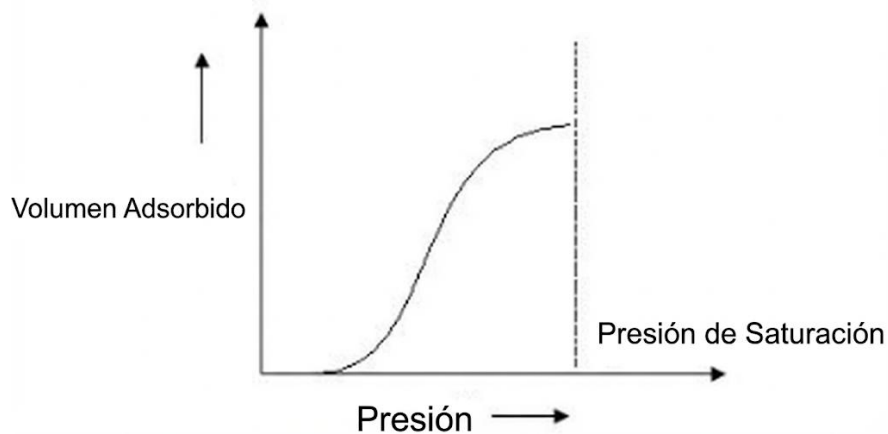
### 3.6 Área superficial específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La determinación de la superficie específica mediante la teoría BET se basa en el fenómeno de la adsorción física de gases en las superficies externas e internas de un material poroso. La adsorción se define como la adhesión de átomos o moléculas de gas a una superficie. Cabe señalar que la adsorción no debe confundirse con la absorción, en la que un líquido impregna un líquido o un sólido. La cantidad de gas adsorbido depende de la superficie expuesta, pero también de la temperatura, la presión del gas y la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. En el análisis del área superficial BET, se suele utilizar nitrógeno debido a su disponibilidad en alta pureza y a su fuerte interacción con la mayoría de los sólidos. Dado que la interacción entre las fases gaseosa y sólida suele ser débil, la superficie se enfría con  $N_2$  líquido para obtener cantidades detectables de adsorción. A continuación, se liberan cantidades conocidas de gas nitrógeno de forma escalonada en la celda de muestra. Se consiguen presiones relativas inferiores a la presión atmosférica creando condiciones de vacío parcial. Una vez alcanzada la presión de saturación, no se produce más adsorción, independientemente de que se siga aumentando la presión. Transductores de presión de alta precisión y exactitud controlan los cambios de presión debidos al proceso de adsorción. Una vez formadas las capas de adsorción, la muestra se retira de la atmósfera de nitrógeno y se calienta para

provocar la liberación del nitrógeno adsorbido del material y cuantificarlo. Los datos recopilados se muestran en forma de una isoterma BET, que representa la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa. Se obtiene área superficial específica, tipo de poro, volumen y distribución de tamaño de poro (Hwang & R. Barron, 2011; Vargas et al., 2013).

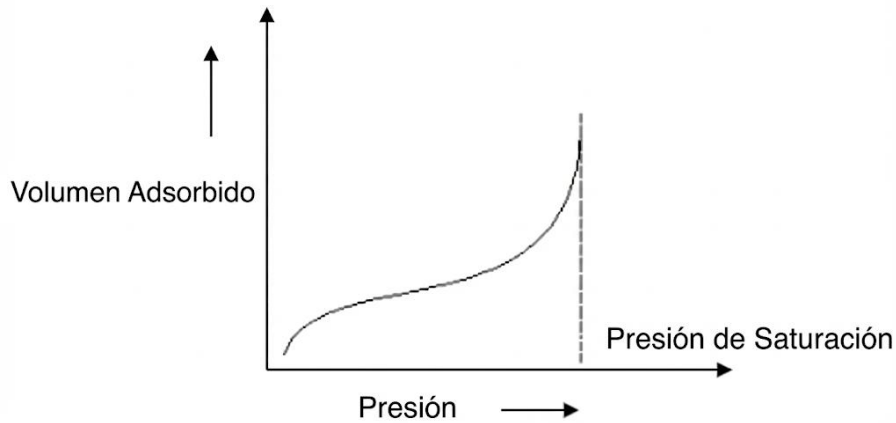
Hay tres tipos posibles de isotermas de adsorción.

**Isoterma tipo I.** Se obtiene una isoterma de tipo I cuando  $P/P_0 < 1$  y  $c > 1$  en la ecuación BET, donde  $P/P_0$  es el valor de la presión parcial y  $c$  es la constante BET, que está relacionada con la energía de adsorción de la primera monocapa y varía de un sólido a otro. La caracterización de materiales microporosos, aquellos con diámetros de poro inferiores a 2 nm, da este tipo de isoterma.



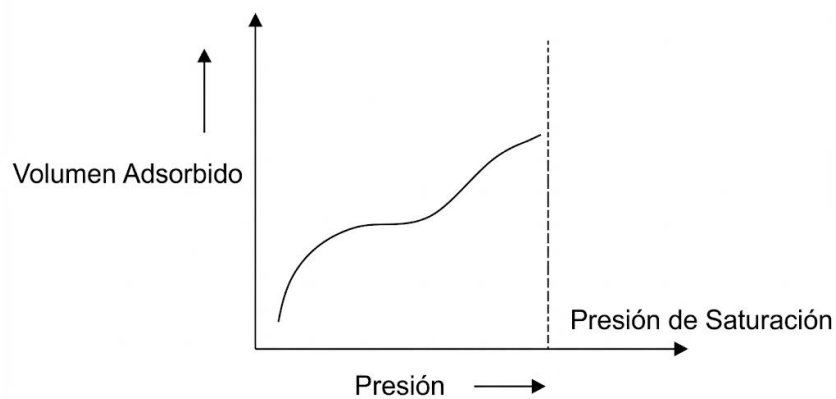
**Figura 11:** La isoterma representa gráficamente el volumen de gas adsorbido en la superficie de la muestra a medida que aumenta la presión.

**Isoterma tipo II.** Se obtiene una isoterma de tipo II cuando  $c > 1$  en la ecuación BET. Esta es la isoterma más común que se obtiene al utilizar la técnica BET. A presiones muy bajas, los microporos se llenan con gas nitrógeno. En el codo, comienza la formación de la monocapa y la formación de multicapas ocurre a presiones medias. A presiones más altas, se produce la condensación capilar.



**Figura 12:** La isoterma representa gráficamente el volumen de gas adsorbido en la superficie de la muestra a medida que aumenta la presión

**Isoterma tipo III.** Las isotermas de tipo III (Figura 13) se producen cuando se produce condensación capilar. Los gases se condensan en los diminutos poros capilares del sólido a presiones inferiores a la presión de saturación del gas. En las regiones de menor presión, se observa la formación de una monocapa seguida de la formación de multicapas. La caracterización del área superficial BET de los materiales mesoporosos, que son materiales con diámetros de poro entre 2 y 50 nm, da este tipo de isoterma.



**Figura 13:** Curva de caracterización del área superficial BET de los materiales mesoporosos.

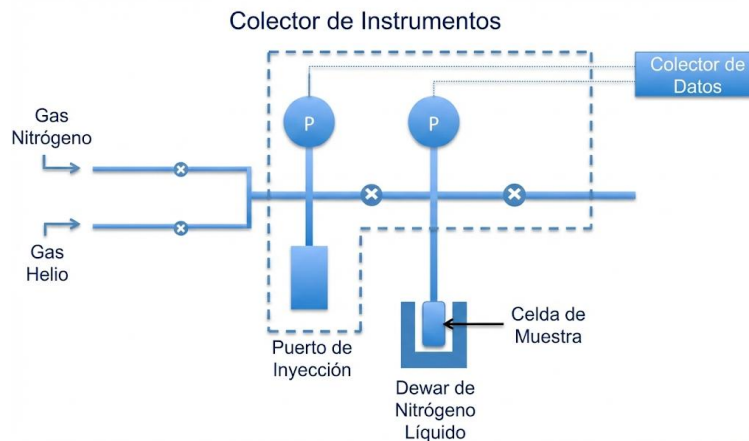
La ecuación BET utiliza la información de la isoterma para determinar el área superficial de la muestra, donde  $X$  es el peso del nitrógeno adsorbido a una presión relativa determinada ( $P/P_0$ ),  $X_m$  es la capacidad de monocapa, que es el volumen

de gas adsorbido a temperatura y presión estándar (STP), y C es una constante. La STP se define como 273 K y 1 atm.

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

**Preparación de muestra y configuración experimental:** Antes de realizar cualquier medición, la muestra debe desgasificarse para eliminar el agua y otros contaminantes antes de que se pueda medir con precisión la superficie. Las muestras se desgasifican al vacío a altas temperaturas. Por lo general, se elige la temperatura más alta posible que no dañe la estructura de la muestra con el fin de acortar el tiempo de desgasificación. La IUPAC recomienda que las muestras se desgasifiquen durante al menos 16 horas para garantizar que se eliminen los vapores y gases no deseados de la superficie de la muestra. Por lo general, las muestras que pueden soportar temperaturas más altas sin cambios estructurales tienen tiempos de desgasificación más cortos. Se requiere un mínimo de 0,5 g de muestra para que el BET pueda determinar con éxito la superficie. Las muestras se colocan en celdas de vidrio para ser desgasificadas y analizadas por la máquina BET. Se colocan varillas de vidrio dentro de la celda para minimizar el espacio muerto en la misma. Las celdas de muestra suelen tener tamaños de 6, 9 y 12 mm y vienen en diferentes formas. Las celdas de 6 mm se utilizan normalmente para polvos finos, las de 9 mm para partículas más grandes y pequeños gránulos, y las de 12 mm para piezas grandes que no pueden reducirse más. Las celdas se colocan en mantas calefactoras y se conectan al puerto de desgasificación de la máquina. Una vez desgasificada la muestra, la celda se traslada al puerto de análisis (Figura 14). Se utilizan termos de nitrógeno líquido para enfriar la muestra y mantenerla a una temperatura constante. Se debe mantener una temperatura baja para que la interacción entre las moléculas de gas y la superficie de la muestra sea lo suficientemente fuerte como para que se produzcan cantidades medibles de adsorción. El adsorbato, en este caso gas nitrógeno, se inyecta en la celda de muestra con un pistón calibrado. El volumen muerto de la celda de muestra debe calibrarse antes y después de cada medición. Para ello, se utiliza gas helio para una

prueba en blanco, ya que el helio no se adsorbe en la muestra. (Hwang & R. Barron, 2011).



**Figura 14:** Representación esquemática del equipo de BET.

#### 4. Principios de Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente. Debido a la complejidad de la transferencia selectiva de moléculas y átomos para entremezclarse con la superficie del adsorbente y entre sí, se producen varios tipos de fenómenos durante el proceso de adsorción que se basa principalmente en la naturaleza de los enlaces creados entre las especies adsorbidas y los grupos funcionales de la superficie adsorbente, por ello el fenómeno de adsorción se clasifica en adsorción física (fisisorción), adsorción química (quimisorción). La fisisorción se produce cuando entre el adsorbente y el adsorbato se producen enlaces débiles como los enlaces de Van der Waals, dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno. Mientras que la quimisorción ofrece un enlace fuerte, principalmente enlaces iónicos o covalentes, ya que comprende el intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Generalmente la adsorción se lleva a cabo en tres pasos consecutivos: (a) La transferencia de moléculas y/o átomos contaminantes desde la solución(adsortivo) hacia los sitios activos del adsorbente; (b) la penetración de las partículas contaminantes en la estructura interna de las partículas adsorbentes y su llegada a los puntos de adsorción, y (c) la rápida fijación

del adsorbato en la superficie interna de los poros del adsorbente (Mashkooor & Nasar, 2020; Pourhakkak et al., 2021).

#### 4.1 Factores que afectan el proceso de adsorción

Existen diversos parámetros que influyen significativamente en la eficacia de los adsorbentes para aumentar la eficacia y porcentaje de remoción de contaminantes en las aguas subterráneas. Estos parámetros incluyen: área superficial específica, dosis del adsorbente, tiempo de contacto, pH, temperatura, solubilidad del adsorbato, tamaño de la molécula con respecto del tamaño del poro, grado de ionización de las moléculas de adsorbato. La optimización de estos parámetros puede mejorar considerablemente la eficacia de los adsorbentes para la adsorción de contaminantes. (Mashkooor & Nasar, 2020; Pourhakkak et al., 2021).

##### 4.1.1. Área superficial específica

La propiedad más importante del adsorbente es la superficie total, debido a que los materiales adsorbentes al tener una mayor área tienden a tener poros de forma esférica o irregular. Sin embargo, cuanto más pequeñas son las partículas adsorbentes, mayor es la superficie exterior y asimismo se encuentra un mayor número de poros, entonces cuando entra en contacto con la fase líquida, existen más lugares donde se acumulan las especies.

##### 4.1.2. Efecto de la dosis de adsorbente

La cantidad de adsorbente es un factor importante para la adsorción, ya que es un parámetro esencial para regular la capacidad de adsorción de un adsorbente en las condiciones de trabajo. Mientras la eficiencia de eliminación aumenta la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la dosis de adsorbente si otras condiciones permanecen constantes. El aumento de la eficiencia de eliminación puede atribuirse a la mejora de la superficie total del adsorbente y de los sitios activos de adsorción intercambiables. Sin embargo, la superficie efectiva ofrecida por un adsorbente por unidad de masa disminuye considerablemente a mayor concentración debido a fenómenos de interferencia como la agregación y/o la aglomeración.

#### 4.1.3. Efecto del pH del medio

Dependiendo de la naturaleza del sistema soluble en disolvente, el pH afecta a través de numerosas vías a las especies adsorbentes esto se debe a que el pH controla la distribución de la carga en la superficie del adsorbente y también en las especies adsorbidas, así como el grado de ionización, al igual que en el adsorbato. Por lo que, se considera es uno de los factores que más afectan a la capacidad de adsorción de los adsorbentes. Tanto el efecto sobre la química de las diferentes especies de analitos presentes en la solución como los grupos funcionales afectan a la cantidad y el tipo de especies de analitos que pueden estructurarse y cargarse en la fase sólida. La eficacia de la adsorción depende del pH de la solución, ya que un cambio en el pH afecta significativamente a las propiedades de la superficie del adsorbente y provoca la variación del grado de cargas electrostáticas que resultan de las moléculas ionizadas, esto significa que el valor del pH puede afectar al equilibrio del sistema.

#### 4.1.4. Efecto del tiempo de contacto

El tiempo de contacto adsorbato/adsorbente puede ayudar a determinar el potencial de unión y el tiempo óptimo para la adsorción de contaminantes. Además, el tiempo de contacto es un factor esencial para la cinética del proceso de adsorción y supervisa el uso de un adsorbente para la aplicación práctica. Si el adsorbente y el adsorbato están en contacto durante un periodo de tiempo suficiente, se establece un equilibrio entre la cantidad de material adsorbido y la cantidad de material residual en el fluido. Los resultados muestran que, al aumentar el tiempo de contacto, la cantidad de adsorción aumenta en un determinado intervalo y, en la mayoría de los casos, permanece casi constante después. En consecuencia, la adsorción inicial puede atribuirse a la presencia de un gran número de sitios de vacíos disponibles; a medida que el adsorbato se adsorbe en los sitios o poros, el número de estos sitios disminuye.

#### 4.1.5. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la capacidad del adsorbente depende del tipo de adsorbente aplicado y de las condiciones experimentales. Dependiendo de la

naturaleza del proceso (endotérmico o exotérmico), la temperatura puede alterar el equilibrio de adsorción. Los cambios en la entalpía de adsorción son similares a las reacciones de cristalización, que no modifican los procesos de adsorción a bajas temperaturas. El impacto de la temperatura en la sorción de materiales solubles en sólidos es menor que en la absorción de gases. Los parámetros de absorción de energía libre de Gibbs, entalpía y entropía son factores útiles para describir el mecanismo de absorción. Los valores negativos de la energía libre ( $\Delta G^0$ ) representan la naturaleza espontánea de la adsorción y los valores positivos del cambio de entalpía ( $\Delta H^0$ ) indican la naturaleza endotérmica del proceso adsorbente. La relación entre el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), la temperatura y la constante de equilibrio  $K_a$  viene dada por la ecuación

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

El valor positivo de la entropía ( $\Delta S^0$ ) muestra el aumento del grado de sitios activos libres en la interfaz sólido-líquido durante la adsorción de la especie.  $\Delta H^0$  y  $\Delta G^0$  El cambio en el proceso de adsorción puede estimarse mediante la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

#### 4.1.5. Solubilidad del adsorbato

La eliminación de contaminantes insolubles o poco solubles en agua resulta técnica y económicamente más viable que la de aquellos con alta solubilidad. La fuerte interacción entre las moléculas polares y el medio acuoso dificulta su separación, incrementando considerablemente los costos en comparación con los adsorbatos no polares.

#### 4.1.6. Tamaño de la molécula adsorbida con respecto del tamaño del poro

La mayoría de los sólidos tienen cavidades dentro de su estructura conocidas como porosidad y se clasifican según su tamaño, tipo y forma. La porosidad es el conjunto de poros y cavidades que se expresan de forma total o efectiva. La porosidad total comprende todos los poros del material obtenidos a partir de la relación entre el volumen de las cavidades y el volumen total del material, por lo que la forma

geométrica de la molécula adsorbida también es un factor que afecta a la velocidad y, en consecuencia, las moléculas de gran tamaño podrían ser demasiado grandes para difundirse en los canales del adsorbato y llegar a los puntos activos, lo que disminuiría la capacidad de adsorción de esta molécula.

#### 4.1.7. Grado de ionización de las moléculas de adsorbato

El aumento del grado de ionización conduce a la generación de especies cargadas. En general, los adsorbatos con un mayor grado de ionización muestran una menor adsorción en comparación con los adsorbatos neutros.

Esto sucede debido a que el aumento del grado de ionización en un adsorbato conduce a la formación de especies cargadas que, debido a su naturaleza altamente polar e hidrófila, experimentan una disminución significativa en su capacidad de adsorción en comparación con las formas neutras. Esto se debe principalmente a que los iones interactúan con gran fuerza con las moléculas de agua circundantes, formando esferas de hidratación estables que anclan la sustancia en la fase acuosa; para que ocurra la adsorción, es necesario romper estas interacciones ion-dipolo, lo cual impone una barrera energética de des solvatación que suele ser termodinámicamente desfavorable. Mientras que las moléculas neutras son impulsadas hacia la superficie del adsorbente por el efecto hidrofóbico buscando escapar del entorno acuoso, las especies ionizadas no solo carecen de este impulso, sino que además enfrentan restricciones adicionales como el aumento de su radio efectivo debido a la capa de agua adherida, lo que limita su acceso a los microporos, y la posible aparición de fuerzas de repulsión electrostática con la superficie del material si esta posee cargas del mismo signo.

#### 4.2. Isotermas de adsorción

Con el objetivo de organizar, establecer y aprender un modelo de diseño adecuado para la confiscación de colorantes, los estudios isotérmicos, cinéticos y termodinámicos son requisitos básicos cruciales. La isoterma es la teoría fundamental en adsorción. Se describe como una relación de equilibrio entre la cantidad de material adsorbido y la concentración o presión en la fase fluida a granel a cualquier temperatura. La identificación del modelo de isoterma de adsorción

adecuado desempeña un papel único en el diseño y modelado del proceso de adsorción, que valida el proceso de adsorción del sistema adsorbente-adsorbato que lo acompaña. Sobre la base de las hipótesis consideradas en relación con cada modelo, los factores fisicoquímicos asociados con cada modelo de isoterma podrían ofrecer información valiosa sobre las propiedades de la superficie del adsorbente, el grado de afinidad del adsorbato hacia los adsorbentes, la distribución de los sitios intercambiables en la superficie del adsorbente y el mecanismo de adsorción. A lo largo de los años, se han derivado innumerables modelos de isothermas de adsorción en equilibrio basados en diferentes enfoques como la cinética, la termodinámica y la teoría del potencial (Mashkoo & Nasar, 2020).

La isoterma de adsorción se considera una herramienta fundamental para explicar la interacción entre los solutos y el adsorbente, y es útil para optimizar el uso de adsorbentes. En general, la isoterma de adsorción es una curva que describe el modo de equilibrio de adsorción entre un adsorbato y una fase sólida a temperatura y pH constantes. Entre los diversos modelos de isothermas de adsorción, en este estudio se evaluaron las isothermas de Langmuir, Freundlich.

Una de las primeras teorías explicativas de los fenómenos de adsorción. La teoría de Langmuir se derivó basándose en argumentos cinéticos y en las siguientes suposiciones: (1) La adsorción ocurre en sitios energéticamente equivalentes. (2) En cada sitio de adsorción, solo se puede alojar un adsorbato (o una molécula adsorbida). (3) La energía de enlace del adsorbente con el adsorbato debe ser lo suficientemente fuerte como para evitar el desplazamiento de las especies adsorbidas. Además, no existe atracción ni repulsión entre las especies adsorbidas. La isoterma de Langmuir es un modelo teórico que asume que la adsorción monocapa se produce con la energía de adsorción constante y sin ninguna migración de las moléculas adsorbidas en el plano superficial (todos los sitios adsorbentes de iones metálicos tienen una energía igual, sin ninguna interacción entre los iones adsorbidos). La isoterma de Langmuir y su forma linealizada se presentan como Ecs. (1) y (2), respectivamente:

$$1. q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

$$2. C_e/q_e = 1/(K_L \cdot q_m) + C_e/q_m$$

donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción de equilibrio (mg/g),  $C_e$  es la concentración de equilibrio de As III, As V, Hg II, (mg/L),  $Q_m$  es la capacidad de adsorción máxima relacionada con la adsorción monocapa completa y  $K_L$  es la constante de Langmuir (L/mg). Dibujando el diagrama lineal  $C_e/q_e$  frente a  $C_e$ , como se muestra en la figura. 15 se pueden obtener los  $Q_m$  ( $a_L$ ) y  $K_L$ .

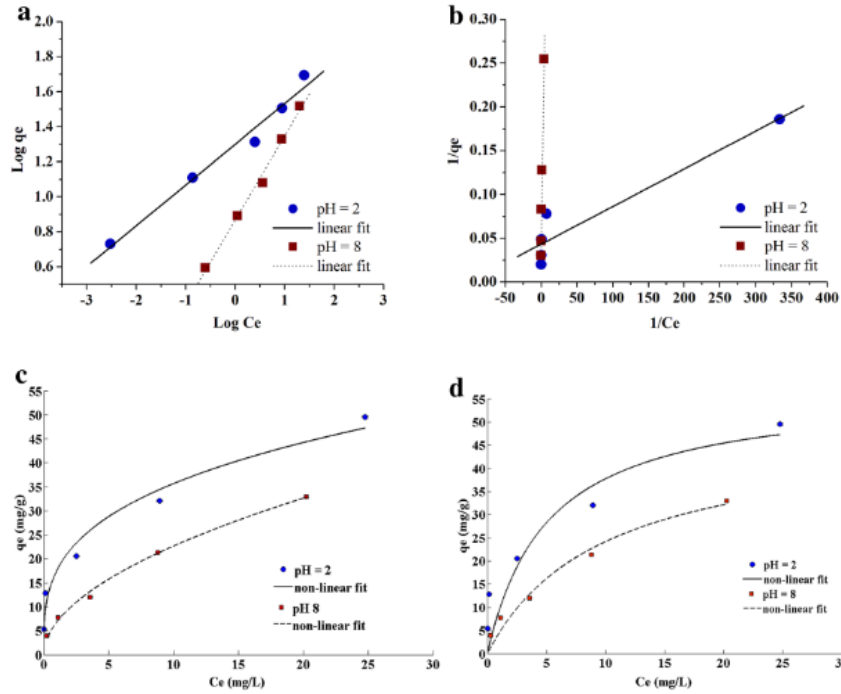
La isoterma de Freundlich como modelo empírico y el más antiguo asume que el fenómeno de adsorción multicapa ocurre en una superficie heterogénea con la interacción entre las moléculas adsorbidas, y la energía de adsorción cambia exponencialmente en los centros de adsorción de los adsorbatos. La isoterma de Freundlich y su forma linealizada se presentan como Ecs. (3) y (4), respectivamente:

$$3. q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$$4. \ln q_e = \ln K_F + 1/n (\ln c_e)$$

donde  $K_F$  es la constante de Freundlich que muestra la capacidad de adsorción y  $n$  es un parámetro empírico relacionado con la intensidad de adsorción. El valor de  $n$  varía con la heterogeneidad del adsorbente y para una adsorción favorable debe estar entre 1 y 10. Los valores de  $K_F$  y  $n$  se obtienen a partir del diagrama lineal de  $\ln q_e$  frente a  $\ln C_e$ . (Asadi et al., 2020b).

Se muestra un ejemplo de las curvas de Langmuir y Freundlich junto con los parámetros obtenidos en la figura 15 y figura 16. El modelo de Freundlich se ajustó muy bien a los datos de adsorción en equilibrio del As (III). El modelo lineal (figura 15a; figura 16) mostró líneas rectas bien definidas con altos coeficientes de regresión lineal ( $R^2 = 0.98-0.99$ ) para los dos pH probados. El modelo lineal de Langmuir (figura. 15b; figura 16) presentó líneas rectas definidas respaldadas por coeficientes de regresión lineal aceptables para ambos pH probados ( $R^2 = 0.90-0.94$ ).  $\sum \chi^2$  son los valores chi-cuadrado acumulativos obtenidos de la comparación entre  $q_{e,exp}$ , y  $q_{e,cal}$  de cada concentración nominal de As (III).



**Figura 15:** Ajuste lineal y no lineal de los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir de adsorción de As(III) sobre nanopartículas de ferrita de manganeso: a) modelos linealizados de Freundlich y b) Langmuir; c) modelos no linealizados de Freundlich y d) Langmuir; dosis de 0.40 g/L de nanopartículas y a temperatura de 293-295 K.

Freundlich	Linear model				Nonlinear model			
	$\log q_e = b_f \log C_e + \log K_f$ Eq. (9)				$q_e = K_f C_e^{b_f}$ Eq. (10)			
	$K_f$ (L/g)	$b_f$	$R^2$	$\Sigma \chi^2$	$K_f$ (L/g)	$b_f$	MPSD	$\Sigma \chi^2$
pH 2	19.97	0.23	0.98	2.1709	17.48	0.31	0.3090	3.9394
pH 8	7.37	0.48	0.99	0.2949	6.74	0.53	0.0468	0.3081
Langmuir	Linear model				Nonlinear model			
	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{a_L}{K_L}$ Eq. (11)				$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$ Eq. (12)			
	$K_L$ (L/g)	$a_L$ (L/mg)	$R^2$	$\Sigma \chi^2$	$K_L$ (L/g)	$a_L$ (L/mg)	MPSD	$\Sigma \chi^2$
pH 2	2327.91	101.24	0.90	37.9341	11.18	0.20	1.7909	939.3557
pH 8	19.35	1.03	0.94	14.8083	4.91	0.10	0.6323	8.1146

**Figura 16:** Parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich.

#### 4. Justificación

En la última década, la preocupación global por la elevada concentración de arsénico (As) y mercurio (Hg) en acuíferos ha intensificado la búsqueda de soluciones eficientes para su mitigación. En México, la contaminación por arsénico y mercurio en fuentes de agua ha derivado en problemas de salud pública críticos, afectando especialmente a comunidades rurales en 21 estados del país. Estas comunidades, carentes de acceso a sistemas de tratamiento de agua adecuados, enfrentan riesgos sanitarios considerables debido a la falta de conocimiento sobre los niveles de contaminación en sus recursos hídricos (Osuna-Martínez et al., 2021).

Dada la gravedad de los riesgos para la salud asociados con la presencia de arsénico y mercurio en cuerpos de agua, es imperativo promover el desarrollo sostenible de alternativas tecnológicas que superen las limitaciones de los métodos de tratamiento convencionales. La nanotecnología, a través del diseño y síntesis de nanoestructuras, ofrece un potencial considerable para la resolución de problemas ambientales complejos. Específicamente, los óxidos de hierro, como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , han demostrado ser agentes eficaces y económicos para la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas (Akhlaghi & Najafpour-Darzi, 2021).

Esta investigación propone el desarrollo y la caracterización de nanopartículas de ferrita de manganeso y hierro ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) con capacidad adsorptiva para la remoción simultánea de arsénico y mercurio de soluciones acuosas sintéticas. El objetivo final es optimizar la funcionalidad, buscando la estabilidad estructural sintetizando las nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  con un método de síntesis, eficaz y reproducible a gran escala, adecuado para garantizar que sean cristalinas y químicamente inertes en el rango de pH del agua subterránea. Ofreciendo una solución viable y accesible para mejorar la calidad del agua en las comunidades vulnerables afectadas. Al abordar tanto la contaminación por arsénico como por mercurio, esta investigación busca proporcionar una herramienta multifuncional que pueda ser implementada en diversas situaciones de contaminación, contribuyendo de manera significativa a la protección de la salud pública y al desarrollo sostenible en las regiones afectadas.

## 5. Hipótesis

Las nanopartículas de ferrita de manganeso y hierro ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) sintetizadas mediante coprecipitación química poseen propiedades fisicoquímicas que les confieren una capacidad superior para la remoción efectiva de As y Hg de soluciones acuosas sintéticas, en comparación con los métodos convencionales de tratamiento de agua, proporcionando así una solución viable y económica para la purificación de agua en comunidades afectadas por estos contaminantes.

## 6. Objetivos

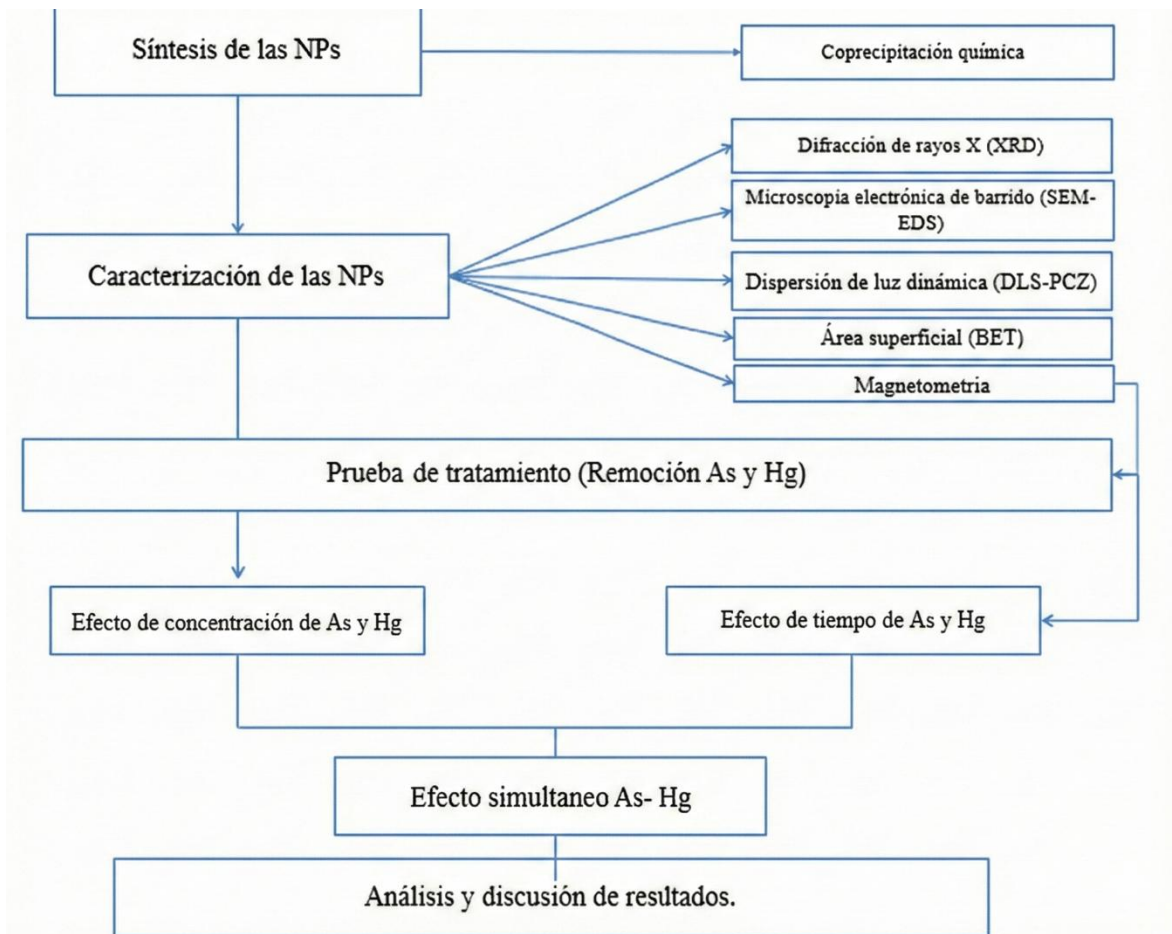
### 6.1. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) mediante el método de coprecipitación química y evaluar cómo sus propiedades fisicoquímicas afectan la eficacia en la remoción de arsénico y mercurio de muestras de aguas sintéticas.

### 6.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar ferritas de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) utilizando el método de síntesis de coprecipitación química.
2. Caracterizar las ferritas de manganeso sintetizadas, empleando técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), Magnetometría de muestra vibrante (VSM), Potencial Z(PZ), Dispersión de Luz dinámica (DLS) y análisis de área superficial BET, para determinar las variaciones en sus propiedades fisicoquímicas derivadas de los distintos métodos de síntesis.
3. Evaluar la capacidad de remoción de arsénico (As) y mercurio (Hg) mediante isothermas de Langmuir y Freundlich en muestras de agua sintética, utilizando las nanopartículas de ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) sintetizadas mediante coprecipitación química.

## 7. Metodología



**Figura 17:** Metodología

El desarrollo experimental se estructuró en tres etapas fundamentales. En la primera etapa, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de ferrita de manganeso ( $MnFe_2O_4$ ) empleando la técnica de coprecipitación química, seleccionada por su eficiencia y reproducibilidad.

Posteriormente, se procedió a la caracterización exhaustiva del material sintetizado para validar sus propiedades fisicoquímicas y magnéticas. Para ello, se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar la estructura cristalina y morfología; Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Potencial Zeta (PZ) para evaluar la estabilidad coloidal; así como el análisis de superficie específica BET y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) para confirmar la respuesta magnética del adsorbente.

Se realizaron los ensayos de adsorción en lote utilizando una dosis fija de adsorbente de 0.1 g. Se evaluó la capacidad de remoción individual de As (III) y As(V) en un rango de concentraciones de 20, 40 y 60 µg/L, y de Hg (II) en concentraciones de 5, 10 y 15 µg/L. Para determinar la cinética de adsorción y el tiempo de equilibrio, se monitoreó el proceso en intervalos de tiempo de 1, 5, 10, 15, 30, 60 y 90 minutos. Adicionalmente, se ejecutó un ensayo de adsorción simultánea competitiva entre As (III) (20 µg/L) y Hg (II) (15 µg/L) bajo los mismos intervalos de tiempo, con el fin de evaluar la selectividad del material en sistemas binarios.

Finalmente, los datos experimentales obtenidos fueron procesados estadísticamente para su análisis y discusión. Se ajustaron los datos de equilibrio a los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich (tanto lineales como no lineales) para describir la distribución del soluto entre las fases líquida y sólida, determinar la capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) y dilucidar la naturaleza de la interacción (fisorción o quimisorción) en la superficie de la nanopartícula.

### 7.1. Análisis

En el desarrollo experimental, se emplearon de manera complementaria las expresiones de concentración y dilución para asegurar la exactitud en la preparación de los contaminantes. La Fórmula (5) se utilizó para la preparación de las soluciones madre de arsénico (1000 mg/L) y mercurio (927 mg/L), permitiendo calcular la masa exacta de los reactivos sólidos, se optó por estas concentraciones elevadas para minimizar el error asociado a la incertidumbre de la balanza analítica. Posteriormente, se aplicó la fórmula (6) de dilución para transformar estas soluciones madre en alícuotas de trabajo en el orden de los microgramos (µg/L).

$$5. \text{ ppm} = \frac{m_{\text{solute}}}{V_{\text{solvente}}}$$

$$6. C_1V_1 = C_2V_2$$

### 7.2. Soluciones de As

Se prepararon 100 mL de una solución madre de As mediante  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich) con pureza  $\geq 99\%$ , se realizó una concentración de 1000 mg/L, para ello se empleó

la fórmula (5), posterior a ello se tomaron alícuotas de 20 µg/L, 40 µg/L, 60 µg/L con la fórmula (6).

### 7.3. Soluciones de Hg

Se prepararon 10 mL de una solución madre con una concentración de Hg mediante Hg(SCN)<sub>2</sub> (HACH) con una concentración de 927 mg/L, para ello se empleó la fórmula (5), posterior a ello se tomaron alícuotas de 5 µg/L, 10 µg/L, 15 µg/L con la fórmula (6).

### 7.4. Síntesis de las NPM

Las NPM de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se prepararon mediante el método de coprecipitación química, la cual consistió en disolver los precursores Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), y MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (J.T Baker), en 5 mL de agua desionizada y HCl (1 mL, 1 M), con una relación estequiométrica de 2:1. Primero se mezclaron las soluciones bajo agitación hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación, se añadieron gota a gota 100 mL de NaOH (Sigma Aldrich) hasta 3 M hasta ajustar el pH de la reacción hasta 12. Una vez completada la adición, se llevó a 90 °C durante 60 min. Para posteriormente, recuperar las NPM de la solución con un imán y se enjuagaron repetidamente con agua desionizada. Por último, los productos se llevaron al horno a 100°C durante 24 h para finalmente molerlos.

### 7.5. Caracterización de las NPM

#### 7.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Para obtener la estructura cristalina de las NPM y calcular el tamaño promedio de cristalito se utilizó el difractómetro Dobe 500 (D500) Siemens con los parámetros de 35 kV, 25 mA, 2θ de 0 a 80°.

El tamaño promedio de cristalito se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer  $D = K * \lambda / \beta * \cos \theta$  donde D es el tamaño del cristalito, K es una constante, λ es la longitud de onda del rayo X, β es la anchura a media altura del pico y θ es el ángulo de difracción.

#### 7.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para obtener la topografía, la morfología y el tamaño de partícula, se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F.

### **7.5.3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

El equipo donde se llevó a cabo la medición de la distribución de tamaño de las NPM fue un Microtrac modelo Microtrac modelo Nanotrac Wave II Q con celdas de plástico con volumen de 2 mL, la lectura se hizo por triplicado y el resultado se promedió.

### **7.5.4. Magnetometría de muestra Vibrante**

Utilizando un magnetómetro AGM MICROMAG con las muestras en polvo. Las curvas de histéresis de las NPM fueron investigadas para obtener el grado de magnetización de saturación de la muestra.

### **7.5.5. Potencial Z**

Para calcular el potencial Zeta (PZ) de las NPM sintetizadas, se utilizó el equipo de marca Microtrac Zeta Check. Para llevar a cabo la determinación, se pesaron 0.002 g de las NPM secas en frascos de vidrio de 50 mL, se agregaron 30 mL de agua desionizada, se llevaron a un baño ultrasónico por 30 min. Posteriormente se tomaron muestras de 2 mL y se añadieron a la celda para realizar la medición, se repitió 2 veces.

### **7.5.6. Fisisorción de gases (Área superficial específica de BET)**

Para describir el área superficial específica, así como la porosidad el tamaño del poro y la distribución de las NPM se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), con el equipo Quantachrome Nova Corporation (serie 1000). Las muestras de las NPM se desgasificaron en vacío a una temperatura de 150 °C durante 12 h.

## **7.6. Procesos de adsorción**

### **7.6.1 Efecto de la concentración de As**

Para determinar el efecto de la concentración en la remoción de As se trabajó con 50 mL de solución de As (III) y As (V), en concentraciones iniciales de 20,40,60 <math>\mu\text{g/L}</math>.

### 7.6.2 Efecto del tiempo de contacto

Para determinar el efecto del tiempo de contacto en la remoción de As se trabajó con tiempos de retención de 0, 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 minutos en cada una de las concentraciones y dosis de adsorbente de 0.1 g de NPM ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

### 7.6.3 Efecto de la concentración de Hg

Para determinar el efecto del tiempo de contacto en la remoción de Hg se trabajó con 50 mL de solución de Hg, en concentraciones iniciales de 5, 10, 15  $\mu\text{g/L}$ .

### 7.6.4 Efecto del tiempo de contacto Hg

Para determinar el efecto del tiempo de contacto en la remoción de Hg se trabajó con tiempos de retención de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 minutos en cada una de las concentraciones y dosis de adsorbente de 0.1 g de NPM ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

### 7.6.5 Simultaneo As-Hg

Para determinar el efecto del tiempo de contacto en la remoción de Hg se trabajó con 35 mL de solución de Hg con As, en concentraciones iniciales de 15-20  $\mu\text{g/L}$  con tiempos de retención de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 minutos en cada una de las concentraciones y dosis de adsorbente de 0.1 g de NPM ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

## 8. Resultados

### 8.2. Caracterización de las NPs

#### 8.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La pureza y la cristalinidad de las NPM de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  se obtuvieron con éxito, como se muestra en la Fig.18 los principales picos de difracción observados han sido indexados a los planos cristalinos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), no se observó ningún pico característico de impurezas, lo que confirma la pureza del  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Los picos característicos agudos podrían demostrar que la ferrita posee una mayor cristalinidad, lo que confirma la estructura cubica del tipo espinela de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Estos resultados son consistentes con los datos proporcionados por la tarjeta JCPDS-742403 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), lo que garantiza la correcta identificación de la fase cristalina del material. La identificación precisa de estos planos cristalinos es crucial para comprender la estructura interna de las NPM, que influye directamente en sus propiedades

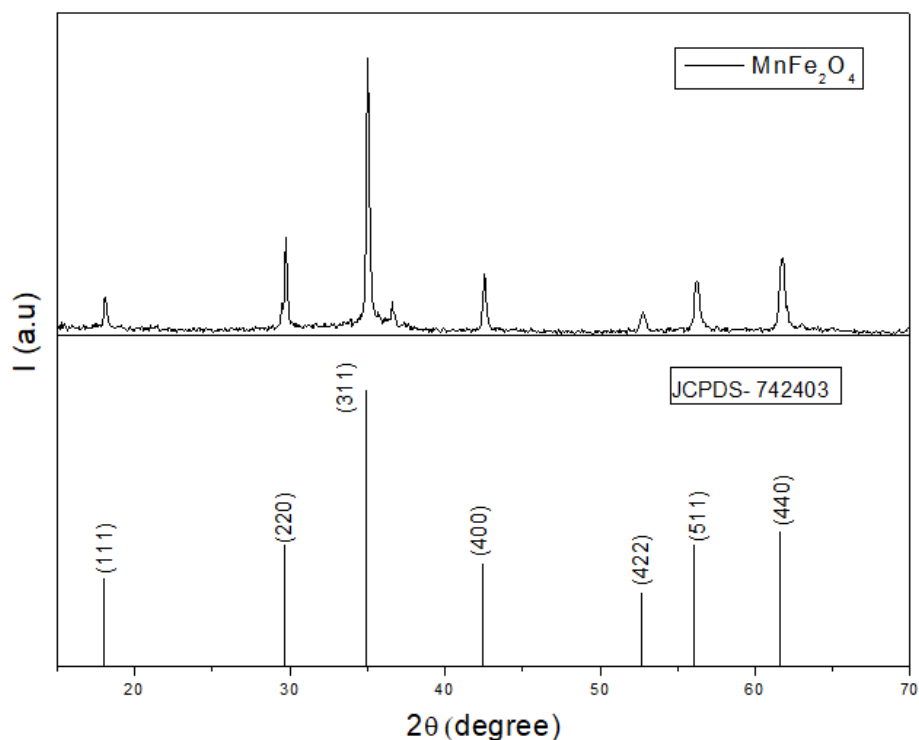
magnéticas, así como se ajusta a lo reportado en la literatura (Akhlaghi & Najafpour-Darzi, 2021).

Además, se calculó el tamaño del cristalito a partir del ancho de los picos de difracción utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, obteniéndose un tamaño aproximado de 7.514 nm. Este valor sugiere que mediante el método de coprecipitación se obtiene un tamaño ideal de las NPM, así como lo detallan (Asadi et al., 2020b) quienes obtuvieron un tamaño promedio de cristalito de 7.99 nm las cuales poseen un alto grado de cristalinidad, reflejándose en las propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas de las NPM son afectadas por el tamaño del cristal. Kafshgari et al. (2019) menciona que las propiedades magnéticas se ven afectadas directamente, por el tamaño de partícula, la distribución y la morfología de los cristalitos, así como la estructura cristalina.

El comportamiento magnético de las nanopartículas de ferrita está gobernado por la competencia entre los efectos de superficie y el orden estructural interno. Akhlaghi & Najafpour-Darzi, 2021 reporta que la reducción del tamaño de partícula conlleva generalmente una disminución drástica de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) debido al incremento del desorden de espines superficiales (spin canting); por ejemplo, reportan caídas de  $M_s$  desde 11.6 emu/g a 0.22 emu/g al reducir el diámetro de 4.9 nm a 2.2 nm.

Sin embargo, estudios recientes como el de (Xie et al., 2024) demuestran que este efecto puede ser mitigado significativamente mediante una alta cristalinidad. Ellos reportaron valores de  $M_s$  de hasta 25 emu/g en partículas de 4 nm, atribuyendo este comportamiento anómalo a una estructura cristalina altamente ordenada que preserva el momento magnético del núcleo. Por lo tanto, para aplicaciones de separación magnética, es crucial optimizar la síntesis para obtener no solo un tamaño nanométrico que favorezca la adsorción, sino también una alta cristalinidad que garantice una respuesta magnética eficiente.



**Figura 18:** Patrón de difracción de Rayos X de las NPM. Identificado con la carta JCPDS-742403

### 8.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías MEB (Fig. 19) muestran una morfología predominantemente semi esférica y una distribución relativamente homogénea de los granos formados. En la Figura 19 B, en donde es mayor el aumento se observan dominios pequeños consistentes con el tamaño de cristalito determinado por DRX; sin embargo, también se aprecia la formación de agregados o granos policristalinos de mayor dimensión, lo cual es característico en NPM sintetizados por coprecipitación.

La presencia de cristalitos nanométricos favorece un incremento en el área superficial efectiva del material, lo cual puede contribuir a mejorar la interacción adsorbente-adsorbato. No obstante, la organización estructural observada sugiere que las propiedades finales del material dependen tanto del tamaño de cristalito como del grado de agregación secundaria.

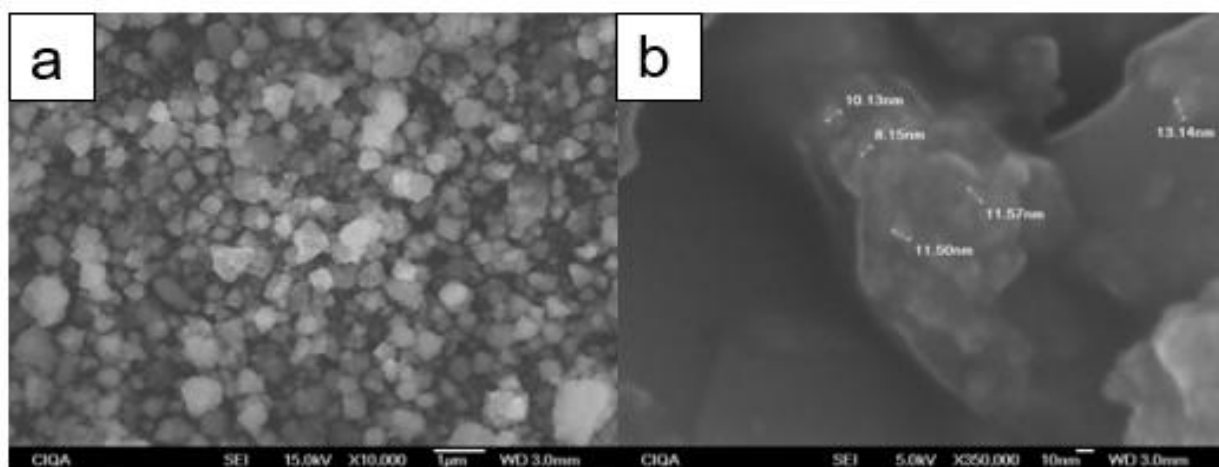
El análisis estructural mediante DRX permitió estimar un tamaño promedio de cristalito de 7.514 nm usando la ecuación Scherrer, lo que indica que la formación

de dominios cristalinos nanométricos como resultado del método de coprecipitación. Este valor es consistente con lo reportado en la literatura para  $MnFe_2O_4$ , sintetizado por rutas similares, donde se han obtenido tamaños de cristalito en el rango de 7-12 nm asociados a un adecuado grado de cristalinidad (Asadi et al., 2020 b).

Diversos estudios han demostrado la relación inversa entre tamaño de cristalito y área superficial específica, donde la disminución en la dimensión nanométrica favorece una mayor exposición de sitios activos, lo cual es relevante para aplicaciones en adsorción y propiedades magnéticas (Tabla 3).

**Tabla 3:** Relación entre el tamaño de partícula y el área superficial específica.

Referencia	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial específica ( $m^2/g$ )
(Zhang et al., 2010)	30-50	138
(Sezgin et al., 2016)	<100	28.95
(Ghobadi et al., 2018)	40-60	68.5
(Asadi et al., 2020b)	20-80	84.5
(Eyvazi et al., 2020)	<100	58.7
Tavares et al.(2020)	$75 \pm 15$	39.2



**Figura 19:** (a) Micrografía de la morfología de las NPM (b) Tamaño de diferentes NPM.

### 8.2.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Los tamaños promedio de las NPM determinados mediante DLS fueron significativamente mayores que el tamaño de cristalito estimado por DRX. Mientras que el análisis por DRX indicó un tamaño promedio de cristalito de 7.5 nm, el diámetro hidrodinámico medido por DLS fue aproximadamente de 166 nm.

Esta diferencia no representa una inconsistencia en la síntesis, sino que responde a la naturaleza distinta de cada técnica de caracterización. El DRX estima el tamaño de los dominios cristalinos coherentes, mientras DLS mide el diámetro hidrodinámico en suspensión, el cual incluye no solo la partícula sólida, sino también la capa de hidratación, la doble capa eléctrica y los agregados dinámicos presentes en el medio acuoso (Babick, 2019; Lim et al., 2013; Murdock et al., 2008).

En sistemas de NPM como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , es común la formación de agregados secundarios en solución debido a interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals, aun cuando los cristalitos primarios sean nanométricos. Las micrografías MEB muestran que los dominios pequeños tienden a aglomerarse formando granos policristalinos, lo cual respalda el tamaño hidrodinámico mayor observado por DLS.

Por lo tanto, los resultados de DRX, MEB y DLS son complementarios y describen diferentes escalas estructurales del material: cristalitos primarios (7.5 nm), granos o agregados secundarios observados por MEB y agregación dinámica en suspensión reflejada en el diámetro hidrodinámico (166 nm).

Islam et al., 2020 sintetizó nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y reporta que el rayo láser incidente sobre las nanopartículas se mueve con una fuerza de arrastre que modifica sus superficies debido a los elementos de recubrimiento y la capa de hidratación, lo que provoca que su tamaño aumente de 5 a 100 nm. Se observó que el diámetro hidrodinámico medio variaba entre 86 y 149 nm para diferentes concentraciones de nanopartículas y entre 94 y 150 nm para diferentes tamaños de nanopartículas, mientras que el tamaño medio del núcleo estaba en el rango de 5-15 nm de acuerdo con la medición en DRX y TEM. Por lo tanto, las distribuciones del tamaño del diámetro hidrodinámico son mayores que el diámetro del núcleo observado por TEM.

Asimismo, (Demirci et al., 2018) registró mediante TEM un tamaño de partícula de 19 nm. Mientras que en DLS el reporta un comportamiento análogo en nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , reportando un diámetro hidrodinámico promedio de  $150 \pm 20$  nm.

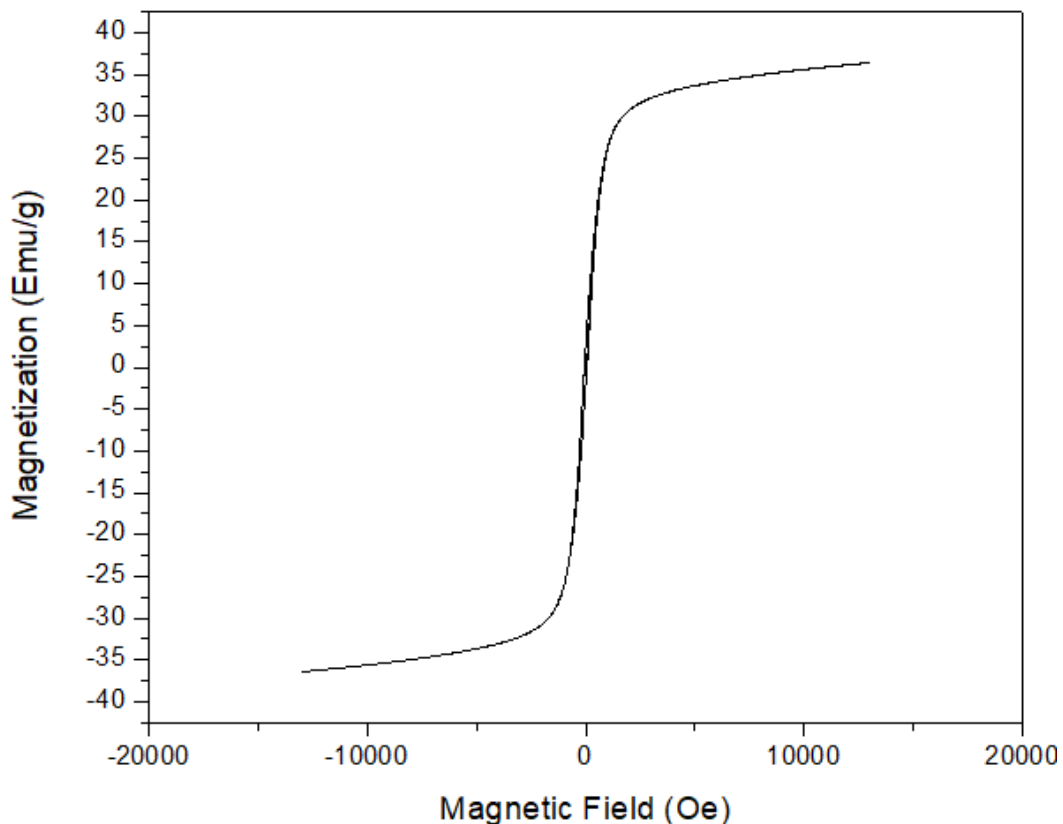
La discrepancia entre el tamaño del núcleo magnético y el diámetro hidrodinámico es esperada y se atribuye a dos factores principales descritos por Demirci: primero, el DLS detecta el radio hidrodinámico completo, que incluye las capas de solvatación o recubrimiento superficial; y segundo, indica la existencia de clústeres de nanopartículas en suspensión. Por lo tanto, el valor obtenido de 166 nm no sugiere una síntesis fallida, aunque el alto potencial Zeta registrado (-119 mV) sugiere una fuerte repulsión electrostática, esta no es suficiente para contrarrestar completamente las interacciones magnéticas dipolo-dipolo de largo alcance entre las nanopartículas, favoreciendo la formación de aglomerados secundarios estables en el medio acuoso, lo que confirma la tendencia natural de estas nanopartículas a formar aglomerados secundarios estables en medio líquido debido a las interacciones magnéticas.

#### 8.2.4 Magnetometría de muestra Vibrante (VSM)

El comportamiento superparamagnético de las nanopartículas se confirmó mediante el análisis de la curva de histéresis magnética (Fig.20), se observa una curva de histéresis muy estrecho con valores de remanencia y coercitividad muy cercanos a cero ( $M_r = 2.69$  emu/g y  $H_c = 52$  Oe), la baja remanencia y coercitividad indicaban el paramagnetismo de estas nanopartículas magnéticas. La magnetización de saturación máxima ( $M_s$ ) es de 37.8 emu/g respectivamente, una magnetización de saturación elevada es deseable para facilitar la separación magnética del arsénico. Sin embargo, en el actual trabajo, el valor de 37.8 emu/g es un equilibrio óptimo, es lo suficientemente alta como para la separación magnética utilizando un imán convencional (Ma et al., 2005), y es el resultado de reducir el tamaño a 7.5 nm para garantizar el comportamiento superparamagnético, evitando así que las partículas se aglomeren después del tratamiento. Por lo que, en ausencia de este campo, las

partículas se dispersan rápidamente, lo que facilita su reutilización y recuperación, haciendo de este material un adsorbente eficiente y reutilizable.

Aunque el valor obtenido (37.8 emu/g) es menor que el reportado por otros autores, sigue siendo competitivo. Por ejemplo, Tavares et al., (2020) reportaron 48.1 emu/g, Asadi et al., (2020b) alcanzaron 61.39 emu/g y Ding et al., (2021) obtuvieron 28 emu/g. Las diferencias en los valores pueden estar relacionadas con variaciones en el tamaño de partícula, ya que un mayor tamaño tiende a incrementar la magnetización de saturación, aunque puede comprometer propiedades clave como el área superficial activa del adsorbente.



**Figura 20:** Curva de histéresis de las NPM ( $M_r = 2.69$  emu/g y  $H_c = 52$  Oe)

### 8.2.5 Potencial Z

El potencial zeta de las partículas de  $MnFe_2O_4$ , se determinó en -119.8 mV, indicando una carga negativa en su superficie. Valores negativos elevados suelen asociarse con la presencia de grupos hidroxilo superficiales ( $\Xi Fe-OH$  y  $\Xi Mn-OH$ )

que, al desprotonarse, generan carga negativa superficial y contribuyen a la formación de la doble capa eléctrica en suspensión (Yu et al. 2019; Wang et al. 2021).

Si bien magnitudes altas de PZ pueden favorecer repulsión electrostática entre partículas, en sistemas de NPM la estabilidad coloidal no depende exclusivamente de la repulsión eléctrica. Interacciones dipolo-dipolo magnéticas y fuerzas de Van der Waals pueden inducir agregación reversible, particularmente en medios de baja fuerza iónica.

En este contexto, el valor elevado de PZ sugiere una contribución significativa de repulsión electrostática; sin embargo, el tamaño hidrodinámico mayor observado por DLS (166 nm) indica la presencia de agregados dinámicos en suspensión. Por lo tanto, el comportamiento coloidal del sistema responde a un equilibrio entre fuerzas repulsivas electrostáticas y fuerzas atractivas magnéticas.

#### 8.2.6 Área superficial específica de BET

El análisis BET, indicó una superficie específica de  $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo cual refleja una elevada área superficial disponible para la interacción adsorbente-adsorbato. Asimismo, el tamaño promedio de poro obtenido mediante el modelo BJH fue de 4.76 nm, clasificando al material como mesoporoso de acuerdo con la IUPAC (2 a 50 nm).

Es importante señalar que, en NPs de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por coprecipitación, la mesoporosidad no necesariamente corresponde a poros intraparticulares bien definidos, sino que suele originarse por la organización y agregación de cristalitos nanométricos, generando espacios interparticulares en el rango mesoporoso.

Considerando que el tamaño de cristalito estimado por DRX fue de  $\sim 7.5 \text{ nm}$ , la porosidad mesoscópica observada ( $\sim 4.76 \text{ nm}$ ) es consistente con espacios generados entre dominios cristalinos agregados, y no implica que la partícula esté compuesta mayoritariamente por poros internos.

Este tipo de mesoporosidad interparticular contribuye a incrementar la superficie accesible y facilita la difusión de especies como As (III), As (V) y Hg (II), favoreciendo

el desempeño adsorbente del material En la Tabla 4 se detallan estos resultados, proporcionando una comparación con otros materiales y destacando el potencial de este material en la remoción de metales pesados como As y Hg.

**Tabla 4:** Resultados del análisis BET

Adsorbente	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de Poro (nm)	Referencia
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	158	0.1175	4.676	Actual trabajo
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	158	0.217		(Yenial et al., 2020).
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	79.1	0.3019		(Wojciechowska & Lenzion-Bielun, 2020)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	49.5	0.17		(Tavares et al., 2020).

La NPM favorece la capacidad de adsorción de contaminantes, ya que una mayor superficie puede ofrecer más sitios de adsorción y reducir la resistencia a la transferencia de masa de contaminantes en el agua.

### 8.3 Procesos de adsorción

#### 8.3.1 Efecto de la concentración de Arsénico (As III)

Las concentraciones residuales de As (III) fueron determinadas mediante espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP), utilizando curvas de calibración construidas con soluciones estándar certificadas. Para cada tiempo de contacto, las NPs fueron separadas magnéticamente y el sobrante fue analizado directamente.

La cuantificación se realizó empleando la línea espectral característica del As, asegurando coeficientes de correlación ( $R^2$ ) superiores a 0.99 en las curvas de calibración.

La evaluación del efecto de la concentración inicial de As (III) sobre la capacidad de adsorción del MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se presenta en la Figura 21 y en la tabla 5. Se estudiaron concentraciones iniciales de 20, 40 y 60 µg/L a distintos tiempos de contacto, con

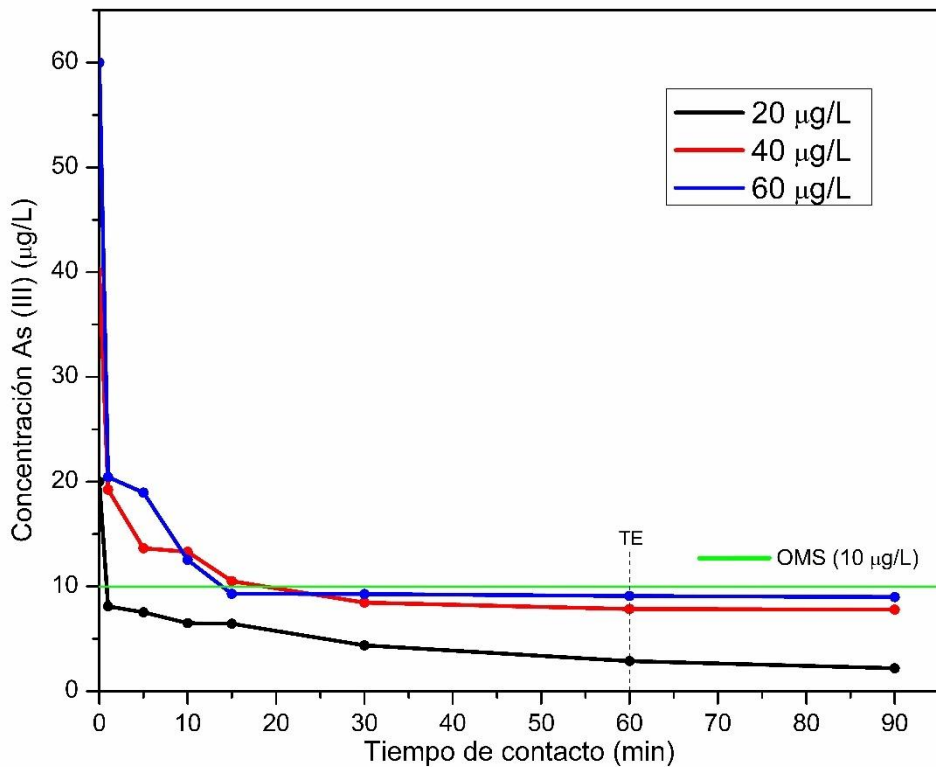
el objetivo de analizar la dinámica de remoción y el establecimiento del equilibrio adsorbente-adsorbato.

En todos los sistemas evaluados se observó una disminución pronunciada de la concentración de As (III) durante los primeros 10 minutos de contacto, lo cual sugiere la rápida ocupación de sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente. Esta etapa inicial puede atribuirse a una alta disponibilidad de sitios superficiales y a un gradiente de concentración elevado entre fase líquida y la superficie sólida, favoreciendo un proceso denominado por transferencia de masa externa.

Posteriormente, la velocidad de remoción disminuyó progresivamente hasta alcanzar un estado cercano al equilibrio alrededor de los 60 minutos. Este comportamiento es consistente con un mecanismo de adsorción en dos etapas: una fase inicial rápida controlada principalmente por difusión en la película externa, seguida de una fase más lenta asociada a procesos de difusión intrapartícula y redistribución del adsorbato dentro de la estructura agregada del material.

Para la concentración inicial de 20  $\mu\text{g/L}$ , la concentración residual de As (III) disminuyó hasta 2.2  $\mu\text{g/L}$  tras 90 minutos de contacto, lo que corresponde a una remoción aproximada del 89%. En los sistemas con concentraciones iniciales de 40 y 60  $\mu\text{g/L}$ , las concentraciones finales fueron de 7.79 y 9.88  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente.

Estos resultados indican que el material mantiene una capacidad de remoción significativa incluso a mayores concentraciones iniciales, lo cual sugiere una adecuada disponibilidad de sitios activos y afinidad del adsorbente hacia la especie As (III). La tendencia observada confirma que el sistema es capaz de reducir las concentraciones finales a niveles inferiores a 10  $\mu\text{g/L}$  bajo las condiciones experimentales evaluadas, demostrando la eficiencia del  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  en el rango estudiado.



**Figura 21:** Cinética de adsorción de As (III) sobre  $MnFe_2O_4$  a diferentes concentraciones iniciales.

**Tabla 5:** Concentración residual de As (III) a diferentes tiempos de contacto

Tiempo (min)	C(µg/L)	C(µg/L)	C(µg/L)	Porcentaje de remoción a 20 µg/L (%)	Porcentaje de remoción a 40 µg/L (%)	Porcentaje de remoción a 60 µg/L (%)
0	20	40	60	0	0	0
1	8.106	19.248	20.451	59.47	51.88	65.91
5	7.542	13.652	18.959	62.29	65.87	68.40
10	6.508	13.306	12.551	67.46	66.73	79.08
15	6.456	10.52	9.3	67.72	73.70	84.50
30	4.392	8.466	9.279	78.04	78.83	84.53

60	2.882	7.858	9.103	85.59	80.35	84.82
90	2.208	7.796	8.985	88.96	80.51	85.02

### 8.3.2 Efecto de la concentración de arsénico (V)

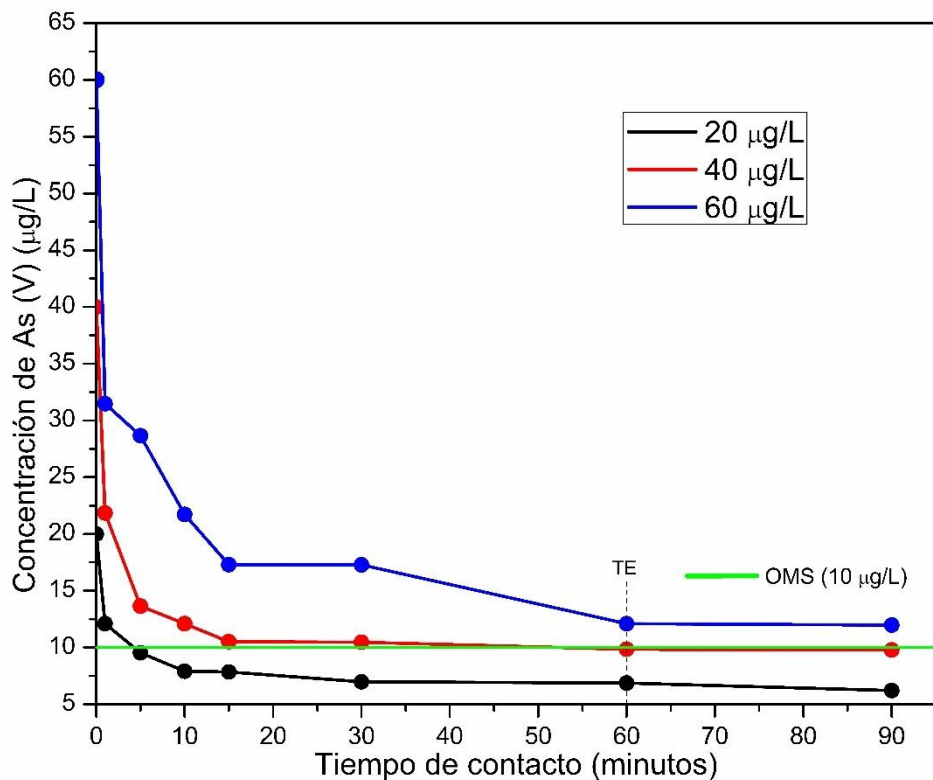
La evaluación del efecto de la concentración inicial de As (V) sobre la eficiencia de adsorción de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  se muestra en la Figura 22 y en la Tabla 6. Se estudiaron concentraciones iniciales de 20,40 y 60  $\mu\text{g/L}$  a diferentes tiempos de contacto.

Los resultados indicaron una disminución pronunciada en la concentración de As (V) durante los primeros 5 a 10 minutos de contacto, específicamente para las concentraciones iniciales de 20 y 40  $\mu\text{g/L}$ . Este comportamiento sugiere una adsorción superficial rápida, seguida de una más lenta de equilibrio, típica de un mecanismo controlado por difusión intrapartícula o adsorción en sitios activos menos accesibles.

A los 90 minutos, las concentraciones residuales de As (V) fueron de 6.21, 9.80 y 11.99  $\mu\text{g/L}$  para concentraciones de 20,40 y 60  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Esto se traduce en eficiencias de remoción aproximadas del 69%, 75.5% y 80%

Estos resultados son particularmente relevantes si se comparan con el estudio de Zhang et al. (2010), quienes reportaron eficiencias del 93.8% para As (III) y 89 para As (V) empleando nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (tamaño de nanopartícula de 10–30 nm), a un pH de 4, con una dosis de adsorbente de 0.2 g/L y tiempos de contacto de hasta 8 horas. En contraste, en este estudio se logró alcanzar eficiencias comparables en tan solo 90 minutos, sin modificar el pH=7 ni aumentar significativamente la dosis del adsorbente, lo que resalta el buen desempeño del material sintetizado (Zhang et al., 2010).

Además, para las concentraciones iniciales de 20 y 40  $\mu\text{g/L}$ , la concentración final de As (V) fue inferior al límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua potable (10  $\mu\text{g/L}$ ), lo que sugiere que estas NPM podrían emplearse eficazmente en aplicaciones prácticas de tratamiento de agua contaminada con As.



**Figura 22:** Cinética de adsorción de As (V) sobre  $MnFe_2O_4$  a diferentes concentraciones.

**Tabla 6:** Resultados de adsorción de As (V).

Tiempo (min)	C(µg/L)	C(µg/L)	C(µg/L)	Porcentaje de remoción a 20 µg/L (%)	Porcentaje de remoción a 40 µg/L (%)	Porcentaje de remoción a 60 µg/L (%)
0	20	40	60	0	0	0
1	12.106	21.848	31.481	39.47	45.38	47.53
5	9.542	13.652	28.657	52.29	65.87	52.23
10	7.908	12.106	21.731	60.46	69.73	63.78
15	7.856	10.52	17.3	60.72	73.70	71.16
30	6.992	10.466	17.279	65.04	73.83	71.20
60	6.882	9.858	12.103	65.59	75.35	79.82

90	6.208	9.796	11.985	68.96	75.51	80.02
----	-------	-------	--------	-------	-------	-------

### 8.3.2 Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de As (III) Y As (V)

El tiempo de contacto entre el adsorbente y el contaminante es un parámetro crítico en el diseño de sistemas de tratamiento de agua, especialmente en aplicaciones en flujo continuo. Por esta razón, se evaluó el efecto del tiempo sobre la eficiencia de remoción de As (III) y As (V) con NPM de  $MnFe_2O_4$ . Los resultados se presentan en las Figuras 21 y 22 para As (III) y As (V), respectivamente.

En ambos casos, se observa que la mayor parte de la adsorción ocurre durante los primeros minutos de contacto. Este comportamiento se atribuye a la disponibilidad inicial de sitios activos y moléculas adsorbidas favorece una rápida interacción. A medida que avanza el tiempo, los sitios disponibles comienzan a saturarse, y el proceso se desacelera hasta alcanzar un equilibrio. Para las condiciones experimentales evaluadas, el equilibrio se alcanzó aproximadamente a los 60 minutos.

Las tasas de adsorción obtenidas fueron elevadas: para As (III), se alcanzó una eficiencia de remoción superior del 89%, mientras que para As (V), se obtuvo una eficiencia cercana al 80%. En ambos casos, las concentraciones residuales de As al final del proceso estuvieron por debajo del límite máximo permisible establecido por la OMS (10  $\mu\text{g/L}$ ), utilizando una dosis de adsorbente de 0.1 g/L, sin ajustar pH.

Este alto rendimiento en tiempos cortos puede atribuirse a la elevada área superficial específica del material sintetizado (158  $\text{m}^2/\text{g}$ ), lo que incrementa la disponibilidad de sitios activos para la adsorción. La eficiencia observada demuestra que no siempre es necesario incrementar el tiempo de contacto para mejorar la remoción, como se evidencia al comparar estos resultados con los reportados por

Tavares et al., 2020, quienes utilizaron NPs similares con un tiempo de contacto de 48 horas y alcanzaron solo un 84% de eficiencia. En contraste, el material desarrollado en esta investigación alcanzó eficiencias iguales o superiores en solo 30 minutos.

Estos resultados evidencian el alto potencial de las NPs de  $MnFe_2O_4$  sintetizadas para su aplicación en procesos de remoción de As en agua, destacando su eficiencia bajo condiciones operativas optimizadas, tanto en términos de tiempo de contacto como de dosis de adsorbente. La combinación de su comportamiento magnético, facilidad de recuperación y capacidad de adsorción posiciona a este material como una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con metales tóxicos como el As.

**Tabla 7:**Referencias de remoción de As (V) y As (III)

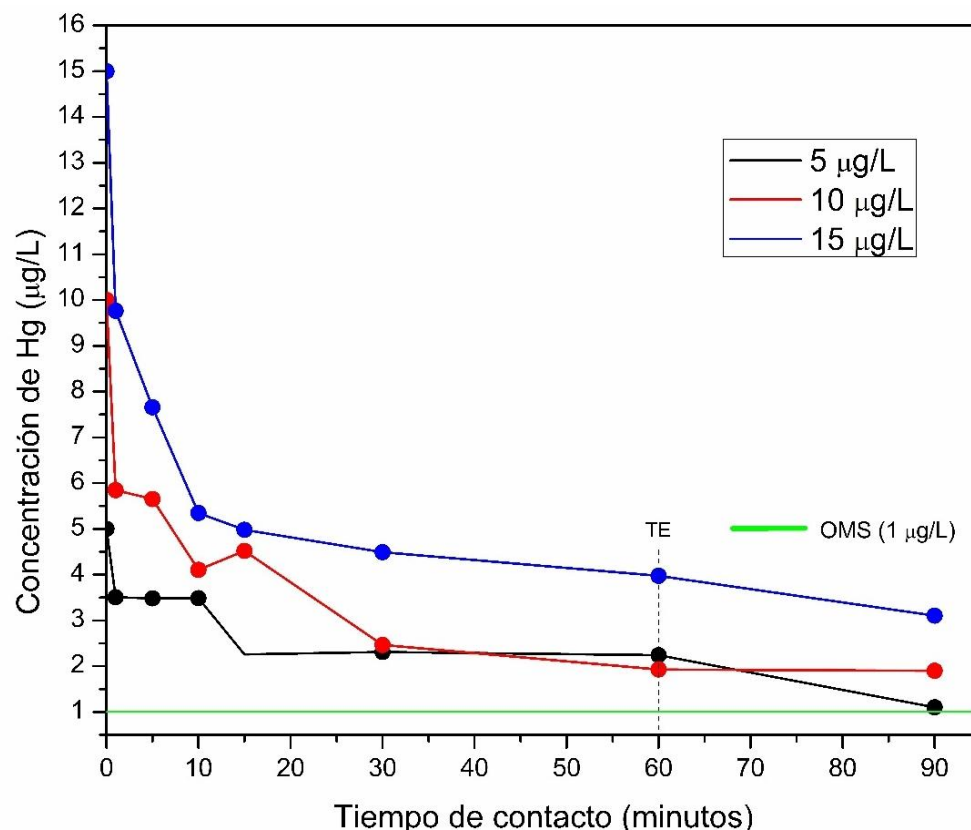
Referencia	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Tiempo de contacto (horas)	Dosis de adsorbente (mg)	pH	Porcentaje de remoción (%) As (V)	Porcentaje de remoción As (III)
Trabajo actual	158	1.5	100	7	80	88
(Tavares et al., 2020)	39.2	48	40	6-6.5	84	
(Zhang et al., 2010)	138	24	200	7	70	84

### 8.3.3 Efecto de la concentración de Hg

La concentración inicial de un contaminante, como el Hg, puede influir significativamente en la eficiencia del proceso de adsorción, afectando tanto la cinética como la capacidad de remoción. En este estudio se evaluó el efecto de diferentes concentraciones iniciales de Hg en función del tiempo de contacto, utilizando  $MnFe_2O_4$  como material adsorbente (Figura 23). Los datos experimentales se recompilan en la Tabla 8.

Los resultados muestran que la adsorción de Hg ocurre de manera rápida durante los primeros 15 minutos, alcanzando una remoción del del 55 %. Posteriormente, la velocidad de adsorción disminuye, lo que indica una posible saturación parcial de los sitios activos disponibles. La fase inicial de la adsorción acelerada podría

atribuirse a la alta superficie específica del adsorbente, que proporciona un mayor número de sitios activos para la adsorción del contaminante (Qin et al., 2020). Para finalmente se alcanzar una capacidad de adsorción cercana al 81%.



**Figura 23:** Cinética de adsorción de Hg sobre  $MnFe_2O_4$  a diferentes concentraciones iniciales ( $OMS < 1 \mu g/L$ ).

**Tabla 8:** Resultados de adsorción de Hg

Tiempo (min)	C(µg/L)	C(µg/L)	C(µg/L)	Porcentaje de remoción (%) a 5 µg/L	Porcentaje de remoción (%) a 10 µg/L	Porcentaje de remoción (%) a 15 µg/L
0	5	10	15	0	0	0
1	3.506	5.848	9.764	29.88	41.52	34.90
5	3.482	5.652	7.657	30.36	43.48	48.95
10	3.488	4.106	5.348	30.24	58.94	64.28

15	2.256	4.52	4.981	54.88	54.80	66.79
30	2.312	2.466	4.491	53.76	75.34	70.06
60	2.242	1.929	3.976	55.16	80.71	73.49
90	1.104	1.898	3.105	77.92	81.02	79.30

Qin et al., (2020) evaluaron la adsorción de Hg (II) utilizando nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  con un tamaño promedio de 40 nm, logrando una remoción del 30% tras 3 horas de exposición, empleando una dosis de adsorbente de 50 mg/L. A pesar de que utilizaron la mitad de la dosis aplicada en este estudio, se requirieron hasta 180 minutos de contacto para obtener una eficiencia de remoción comparable a la observada en esta investigación en tan solo 15 minutos, lo que resalta la eficiencia del material sintetizado.

Asimismo, diversos nanomateriales han sido utilizados para la remoción de Hg (II) en agua. Por ejemplo, M. Sun et al., 2018 emplearon nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) con concentraciones iniciales de Hg en el intervalo de 0.1-50 mg/L y una dosificación de adsorbente entre 0.5 y 10 mg. Después de 24 h de reacción, se midió la concentración remanente de Hg (II) en solución y se calculó la cantidad adsorbida, obteniendo una eficiencia máxima de remoción del 50% (M. Sun et al., 2018).

Estos antecedentes confirman que las NPM sintetizadas en este estudio tienen un alto potencial como adsorbentes eficientes, al alcanzar una remoción de hasta 81%. Además, se demuestra que, bajo las condiciones evaluadas, es posible reducir la concentración de Hg en el agua tratada a niveles dentro de los límites permisibles establecidos por la OMS (<1µg/L) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) establece un límite de (<2µg/L).

#### 8.3.4 Efecto del tiempo de contacto Hg

El tiempo de contacto es un factor determinante al considerar la viabilidad de un proceso de adsorción para su implementación en sistemas de tratamiento de agua en flujo continuo. Por ello, se evaluó la influencia del tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción de Hg (II) utilizando NPM de  $MnFe_2O_4$  (Figura 23).

Como se muestra en la Figura 23, la remoción de Hg ocurre predominantemente durante los primeros minutos de contacto. A concentraciones relativamente bajas, existen más sitios activos disponibles en el adsorbente que moléculas de Hg presentes en la solución, lo que favorece una mayor eficiencia de adsorción. Con el trascurso del tiempo, los sitios activos comienzan a saturarse progresivamente, alcanzando finalmente un equilibrio cuando la mayoría de estos sitios han sido ocupados. En este estudio, las tasas de adsorción superaron el 81%, observándose una disminución progresiva en la de Hg, aunque a un ritmo más lento conforme se aproxima el equilibrio.

Cabe destacar que, con una dosis de adsorbente de 0.1 g/L, se lograron concentraciones finales de Hg dentro de los límites establecidos por las normativas nacionales e internacionales de calidad de agua para consumo humano, lo que respalda el potencial práctico de estas NPs.

El mayor potencial de aplicación se evidencia en que la tasa de remoción más alta se alcanza durante los primeros 15 minutos, mientras que el equilibrio a los 60 min. Este comportamiento puede atribuirse a la elevada área superficial específica del adsorbente (158 m<sup>2</sup>/g), lo cual proporciona una mayor superficie de contacto y, por ende, un mayor número de sitios activos disponibles para la fijación de iones de Hg.

Este hallazgo refuerza que a mayor tiempo de contacto no se garantiza necesariamente una mayor adsorción, debido a que existe una saturación en el material. Por ejemplo, Quin et al., 2020 emplearon NPs similares, pero con un área superficial significativa menor (25m<sup>2</sup>/g), y un tiempo de contacto de 3 horas para alcanzar una eficiencia del 30%. En contraste, el material sintetizado en este trabajo logra mayor eficiencia en menor tiempo, lo cual subraya su alto potencial como adsorbente eficaz para aplicaciones ambientales.

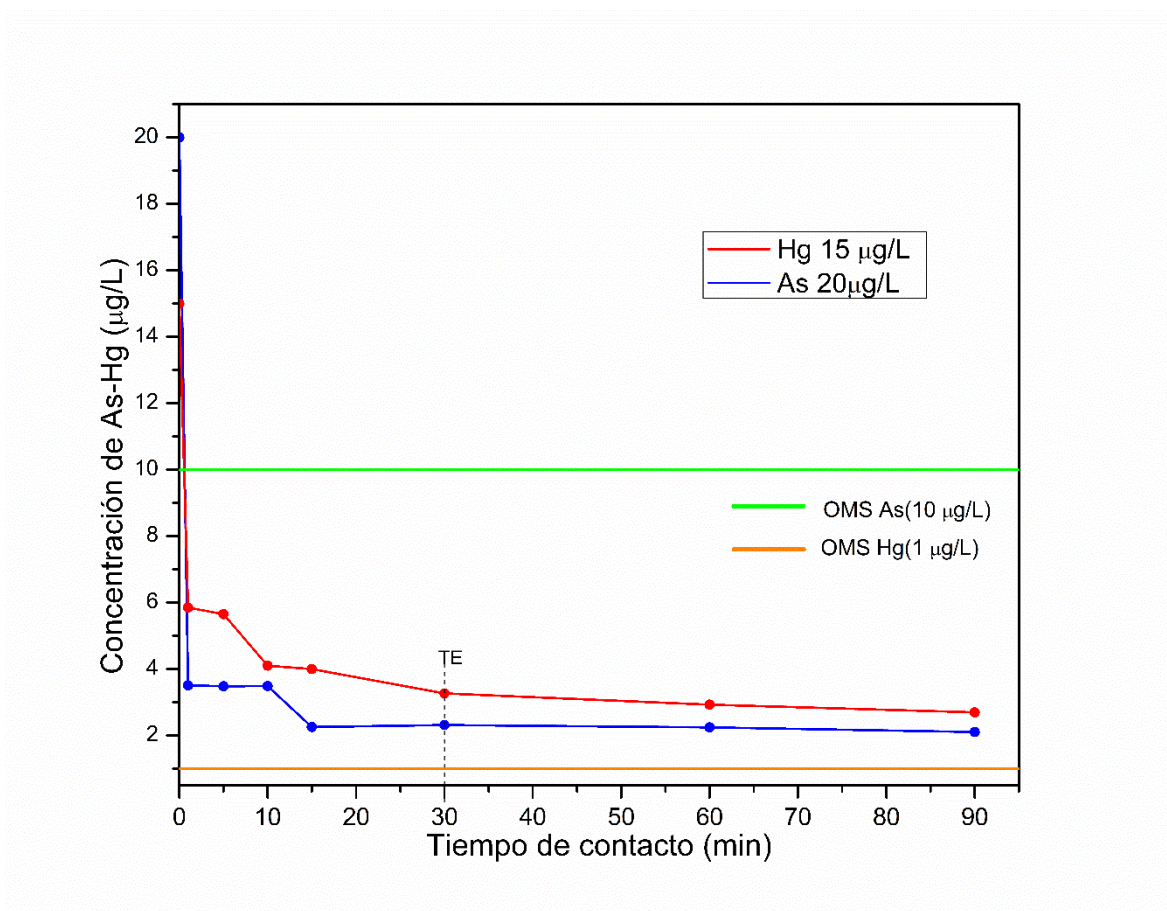
### 8.3.5 Efecto de la concentración Simultaneo As y Hg

En los procesos de adsorción es fundamental considerar la posible interacción entre múltiples contaminantes presentes en solución, ya que pueden influir significativamente en la eficiencia del adsorbente. En este caso, se avaluó el comportamiento del sistema en presencia simultanea de arsénico y mercurio,

considerando su posible competencia por los sitios activos en la superficie de las NPs.

La presencia simultánea de As y Hg puede generar una competencia directa por los sitios de adsorción, lo que afecta la capacidad total del material. Esto se debe a que, al inicio del proceso, los adsorbentes presentan una mayor disponibilidad de sitios activos, pero con el paso del tiempo y la acumulación progresiva de contaminantes, estos sitios comienzan a saturarse, disminuyendo la eficiencia de remoción (Fato et al., 2019). Además, los efectos directos e indirectos generados por la coexistencia de diferentes contaminantes están condicionados por las concentraciones relativas de aniones y cationes en solución, así como por las afinidades de adsorción intrínsecas de cada especie (Mesuere & Fish, 1992).

Para evaluar la competencia entre ambos contaminantes, se trabajó con concentraciones iniciales de 20 µg/L para As y 15 µg/L. para Hg de La Figura 24 muestra los resultados obtenidos del estudio de adsorción competitiva, evidenciando el efecto de la coexistencia de As y Hg sobre la capacidad de adsorción del material.



**Figura 24:** Cinética de adsorción de As (III) y Hg sobre MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a diferentes concentraciones iniciales.

**Tabla 9:** Resultados de adsorción de As-Hg.

Tiempo (min)	Concentración As(µg/L)	Concentración Hg (µg/L)	Porcentaje de remoción (%) de As	Porcentaje de remoción (%) de Hg	Remoción total de As-Hg (%)
0	20	15	0	0	0
1	3.506	5.848	82.47	61.01	73.27
5	3.482	5.652	82.59	62.32	73.90
10	3.488	4.1	82.56	72.66	78.32
15	2.256	4	88.72	73.33	82.12
30	2.312	3.266	88.44	78.22	84.06
60	2.242	2.929	88.79	80.47	85.22

90	2.104	2.698	89.48	82.01	86.28
----	-------	-------	-------	-------	-------

Se observó una rápida adsorción inicial de As, alcanzando una eficiencia de remoción cercana al 90% en los primeros 10 minutos. A partir de ese punto, la curva de adsorción se estabiliza, lo que indica que el material  $MnFe_2O_4$  ha alcanzado su capacidad máxima de adsorción para As, sugiriendo una alta afinidad del adsorbente hacia esta especie.

En el caso de Hg, también se evidenció una fase inicial de adsorción rápida, aunque con la eficiencia inferior, alcanzando aproximadamente 70% de remoción en el mismo intervalo de tiempo. La curva de adsorción de Hg presenta una pendiente más pronunciada durante los primeros minutos, seguida de un incremento lento y sostenido hasta estabilizarse alrededor de los 60 minutos. Esta diferencia en los porcentajes de remoción sugiere una competencia entre As y Hg por los sitios activos del adsorbente, con una preferencia aparente del  $MnFe_2O_4$  por el As.

La mayor afinidad por As puede explicarse por diferencias en sus propiedades fisicoquímicas, tales como el radio iónico; el radio iónico del As (III) es de aproximadamente 0.58 Å. Al ser un átomo más pequeño, tiene una mayor facilidad para difundirse hacia los microporos y mesoporos del adsorbente. En cambio, el radio iónico del Hg (II) es significativamente mayor, alrededor de 1.02 Å. Siendo casi del doble del As lo que reduce a una difusión menos efectiva hacia los sitios activos internos de las nanopartículas. Asimismo, puede influir la capacidad con la interacción de los grupos funcionales, el As tiene la capacidad de desplazar el grupo hidroxilo que está unido al hierro (Fe) o manganeso (Mn) en la superficie del adsorbente. Al desplazar el -OH, el arsénico se une directamente al metal (Fe o Mn), formando lo que se conoce como un complejo de esfera interna (Liosis et al., 2021; Zhang et al., 2010).

En el presente estudio no se realizó ajuste artificial de pH, ya que las pruebas se llevaron a cabo bajo condiciones similares a las del agua subterránea de la región, cuyo pH natural es cercano a 7. Bajo estas condiciones, el As (III) se encuentra predominantemente en su forma molecular neutra  $H_3AsO_3^0$ .

Aunque esta especie no presenta carga neta, las superficies de óxidos metálicos como  $MnFe_2O_4$  no son químicamente inertes. En medio acuoso, la superficie del material se encuentra hidroxilada, presentando grupos funcionales  $\equiv Fe - OH$  y  $\equiv Mn - OH$  que actúan como sitios activos. Estos grupos pueden participar en reacciones de intercambio de ligandos y formación de complejos de esfera interna con el arsénico, permitiendo la coordinación directa del As (III) a los centros metálicos superficiales.

Este comportamiento sugiere que el material podría mantener su eficiencia bajo condiciones reales de agua subterránea con pH neutro. Bajo condiciones de pH cercano a 7, el Hg (II) se encuentra predominantemente en forma acuosa catiónica, pudiendo coexistir parcialmente como  $HgOH^+$  dependiendo del equilibrio hidrolítico. En este rango de pH no se favorece la precipitación masiva de  $Hg(OH)_2$  sólido (Asadi et al., 2020b; Martínez-Vargas et al., 2018; Zhang et al., 2010) sino que la remoción ocurre principalmente mediante interacción directa con la superficie del adsorbente.

Las superficies de  $MnFe_2O_4$ , al encontrarse hidroxiladas en medio acuoso, presentan grupos  $\equiv Fe - OH$  y  $\equiv Mn - OH$  que pueden desprotonarse generando sitios con carga negativa ( $\equiv Fe - O^-$ ). Estos sitios favorecen la adsorción de Hg (II) mediante atracción electrostática y formación de complejos superficiales específicos.

Por lo tanto, la remoción observada corresponde predominantemente a un proceso de adsorción superficial de Hg (II), más que a un mecanismo de precipitación en la solución.

## 8.4 Cinética de adsorción

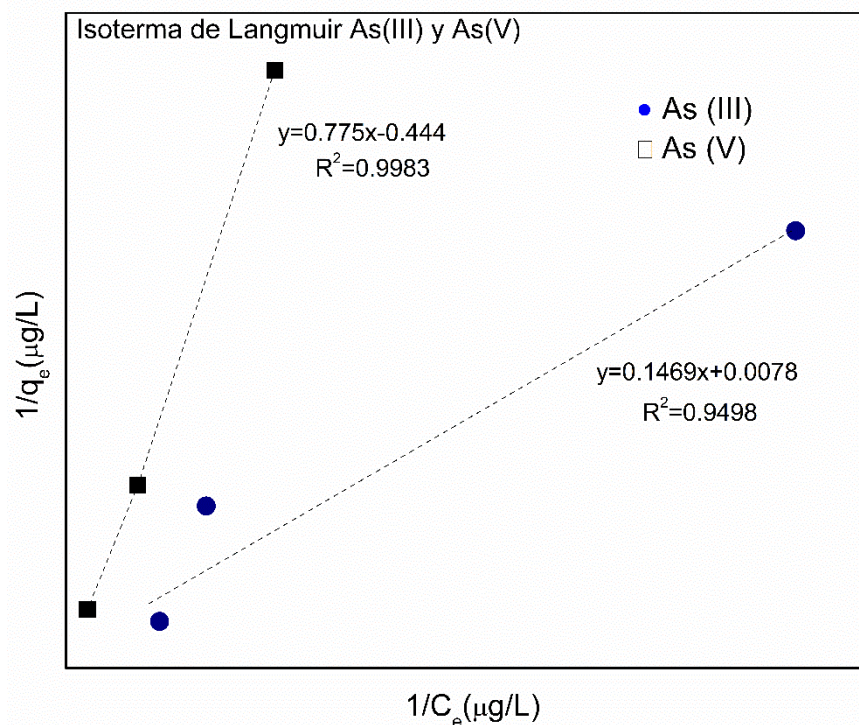
### 8.4.1 Isotermas ( $Q_m$ )

Con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción ( $Q_m$ ) de los adsorbentes, se realizaron experimentos de isotermas utilizando concentraciones iniciales de As de 20,40,60  $\mu g/L$ , y Hg de 5,10,15  $\mu g/L$ . El tiempo de contacto en

todos los casos se extendió hasta los 90 minutos, permitiendo alcanzar el equilibrio de adsorción.

Para el análisis de los datos experimentales, se aplicaron dos modelos comúnmente utilizados en estudios de adsorción: el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. Las isothermas correspondientes a la adsorción de iones de As (III) y As (V), se muestran en las Figuras 25 y Figura 26, para los modelos de Langmuir y Freundlich respectivamente. De forma similar se muestran las isothermas de adsorción para los iones de Hg en la Figura 27 y Figura 28.

De acuerdo con los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich, se observó que ambas isothermas se ajustan adecuadamente el comportamiento de adsorción de ambas especies de As sobre las superficies de los adsorbentes de  $MnFe_2O_4$ . Esto sugiere que los procesos de adsorción pueden involucrar tanto interacciones homogéneas (según Langmuir) como heterogéneas (según Freundlich), indicando una distribución variada de sitios activos con diferentes afinidades hacia las especies de As.



**Figura 25:** Isoterma de Langmuir de As (III) y As (V)

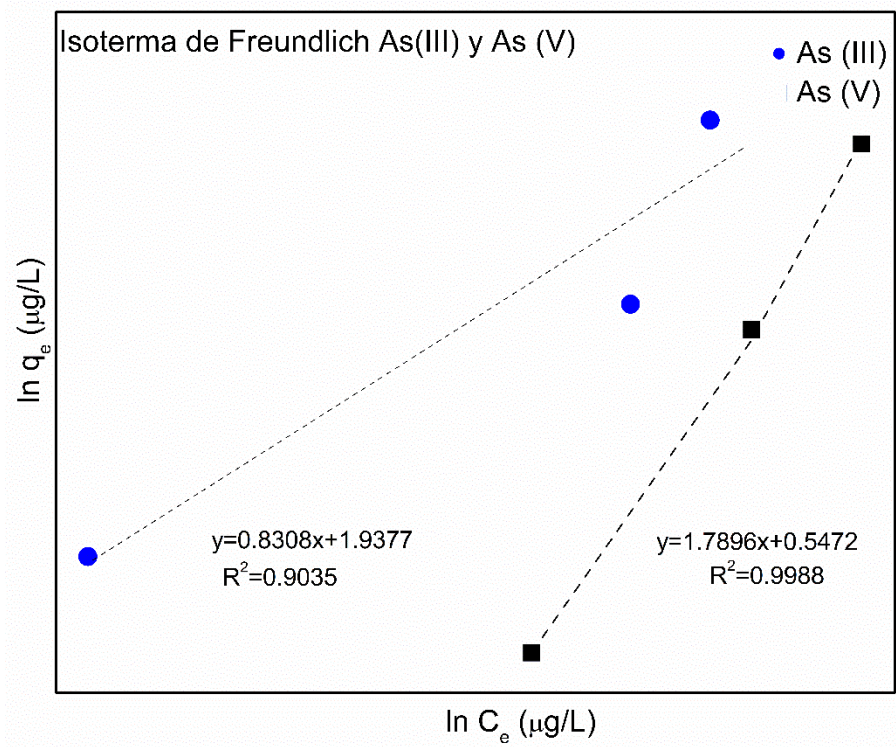


Figura 26: Isoterma de Freundlich As (III) y As (V)

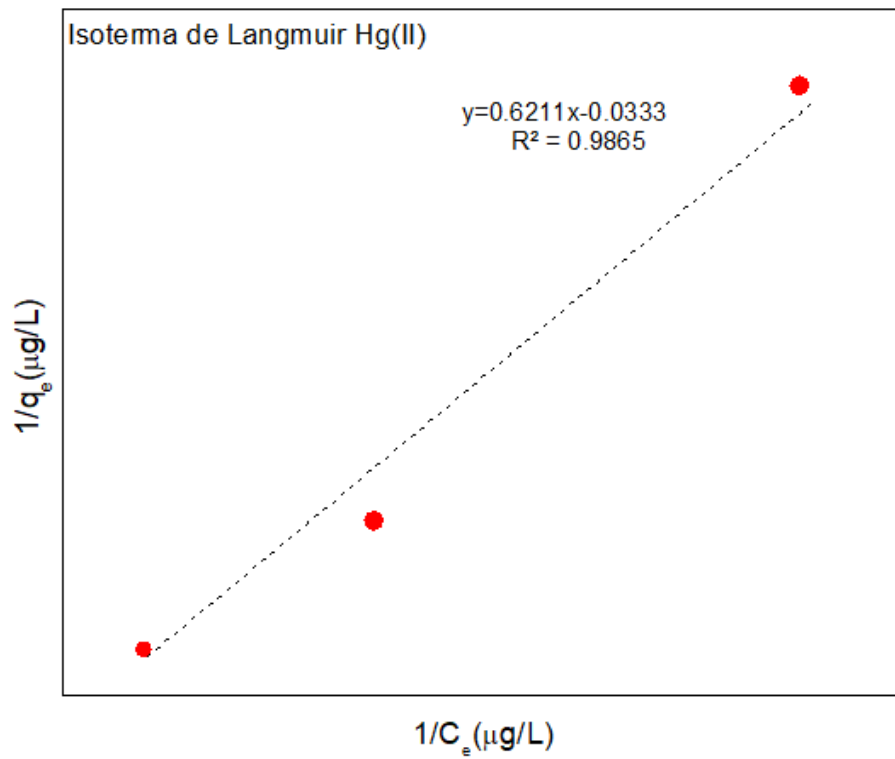
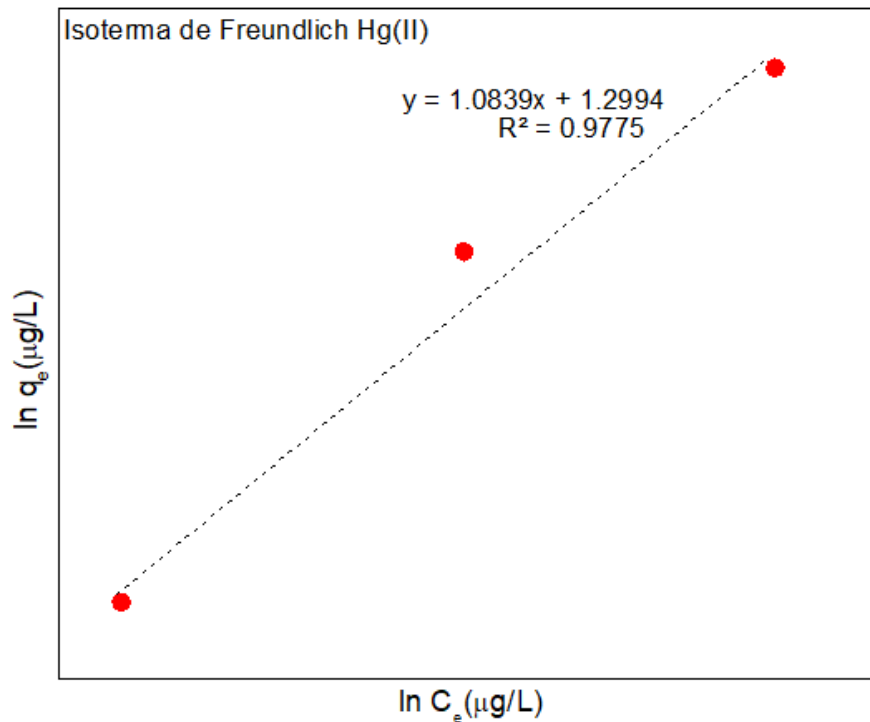


Figura 27: Isoterma de Langmuir Hg (II)



**Figura 28:** Isoterma de Freundlich Hg (II)

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste de las isotermas de adsorción se presentan en la tabla 10, correspondientes a los adsorbentes de  $MnFe_2O_4$ , para ambas especies de As (As (III) y As (V)), así como para el Hg. La evaluación de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos para ambos modelos (Langmuir y Freundlich) permitió determinar el grado de ajuste de los datos experimentales a cada modelo.

De acuerdo con los valores reportados, se observa un buen ajuste a ambos modelos, lo cual sugiere que el proceso de adsorción podría involucrar tanto fenómenos de tipo monocapa como de tipo multicapa. En particular, el mejor ajuste del modelo de Freundlich en algunos casos respalda la hipótesis de que la adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea, con distintos niveles de energía de adsorción, y que puede conducir a la formación de una multicapa de especies adsorbidas (Limousin et al, 2007).

**Tabla 10.** Valores para las isotermas de Langmuir y Freundlich

**Tabla 10:**Valores para las isotermas de Langmuir y Freundlich

As	MNP	Langmuir		Freundlich		
		Q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
III	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128.20	0.9498	6.942	1.203	0.9035
V	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22.52	0.9988	0.272	0.483	0.9983
Hg	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	44.84	0.9822	3.667	0.922	0.9775

#### 8.4.1.1 Adsorción de As(III) y As(V)

Los parámetros obtenidos revelaron una capacidad máxima de adsorción (Q<sub>m</sub>) notablemente superior para As (III), con un valor de 128.20 mg/g, en comparación con 22.52 mg/g para As (V), lo que indica menor afinidad del adsorbente hacia esta especie.

Esta eficiencia superior en la adsorción de As (III) puede atribuirse a una interacción sinérgica entre los cationes de manganeso (Mn) y hierro (Fe) dentro de la estructura de espinela de la NPM. Los datos sugieren que la elevada capacidad de adsorción no es una función directa del contenido de hierro, sino que deriva de un equilibrio estructural entre ambos metales. Esta configuración bimetalica favorece una mayor densidad de carga superficial y una distribución optimizada de los sitios activos. En consecuencia, se refuerza la hipótesis de que la incorporación de manganeso en la red cristalina desempeña un papel clave en la mejora de la adsorción del As (III). Mientras que el As (V) depende fuertemente de la carga superficial y de la atracción electrostática para su remoción, debido a que en pH=7 se encuentra como arseniato de hidrógeno (HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), el As(III) que se encuentra como especie neutra (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) se beneficia de una coordinación más estable y directa con los grupos funcionales de la superficie de la ferrita, facilitada por la estructura electrónica y el área

superficial específica que el manganeso aporta al sistema (Liosis et al., 2021; Martínez–Vargas et al., 2018; Tavares et al., 2020) .

Estos hallazgos son consistentes con lo reportado por Zhang et al. (2010), quienes estudiaron la adsorción de As utilizando óxidos bimetálicos como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , observando una fuerte dependencia del proceso de adsorción respecto al pH, particularmente para As (V). En el intervalo de pH de 3-10, las especies dominantes de As (V) son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , lo que implica una interacción electrostática significativa con las superficies cargadas negativamente del adsorbente.

En conjunto, los resultados indican que la adsorción de As (III) está menos influenciada por el pH y más favorecida por la presencia de manganeso y el hierro en la estructura del adsorbente, mientras que la adsorción de As (V) depende fuertemente del entorno y de la carga superficial del adsorbente. Este comportamiento resalta la importancia de considerar las condiciones fisicoquímicas del sistema como el pH y la composición del adsorbente en el diseño de tecnologías reales para el tratamiento de agua contaminada con As.

#### 8.4.1.2 Adsorción de Hg

Los modelos de Langmuir y Freundlich fueron empleados para describir el comportamiento de adsorción de Hg (II) sobre las NPs de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Los parámetros obtenidos mostraron que la capacidad máxima de adsorción ( $Q_m$ ) para Hg fue de 44.84 mg/g. Este valor, aunque inferior al observado As (III), fue superior al registrado para As (V), lo que indica un desempeño intermedio en cuanto a la afinidad del adsorbente hacia el mercurio. Este comportamiento también se reflejó en los valores del coeficiente de Freundlich ( $K_F$ ), que resultaron más bajos para el Hg en comparación con el As (III), lo que sugiere una menor afinidad hacia el Hg.

Por otro lado, los resultados indican que la adsorción de Hg es más eficiente que la de As (V) bajo las condiciones evaluadas. Esto podría deberse a la influencia determinante del pH en el proceso de adsorción, como ha sido reportado en estudios previos (Khoshkerdar & Esmaeili, 2019). A valores bajos de pH, la alta concentración de iones  $\text{H}^+$  compite con los iones metálicos por los sitios activos del

adsorbente, lo que genera fuerzas de repulsión que reducen la eficacia del proceso. Sin embargo, a un pH cercano a 7, disminuye la concentración de hidrógeno ( $H^+$ ) y aumenta la concentración de hidróxido ( $OH^-$ ), lo que favorece la interacción entre los metales pesados y los sitios activos del adsorbente, incrementando la eficacia de remoción.

En condiciones neutras ( $pH \sim 7$ ), los grupos hidroxilo presentes en la superficie del  $MnFe_2O_4$  se encuentran parcialmente desprotonados, generando una carga superficial negativa favorable la atracción electrostática del ion mercúrico. Bajo estas condiciones, es probable la formación de complejos superficiales tipo inner-sphere, en los cuales Hg (II) se coordina directamente con átomos de oxígeno unidos a  $Fe^{3+}$  y  $Mn^{2+}$  en la estructura superficial de la ferrita (Zhang et al., 2010). Este tipo de interacción química contribuye significativamente a la estabilidad y eficiencia del proceso de adsorción.

#### 8.4.1.3 Adsorción simultánea As (III)-Hg(II)

Los resultados obtenidos en el sistema de adsorción simultáneos sugieren que, si bien se alcanzaron eficiencias relativamente altas para ambos metales, existe una diferencia notable en la capacidad de adsorción entre las especies. Estas diferencias pueden atribuirse a factores fisicoquímicos como la forma química de las especies presentes, las propiedades superficiales del adsorbente y, especialmente, la competencia por los sitios activos disponibles en la superficie del  $MnFe_2O_4$ .

Como se ha mencionado, el pH 7 de la solución desempeña un papel determinante en el comportamiento de adsorción de los metales pesados. En condiciones neutras ( $pH 7$ ), el As (III) se encuentra predominantemente como ácido arsénico ( $H_3AsO_3$ ), una especie neutra soluble y estable en medios acuosos. Esta forma no cargada presenta una alta movilidad y capacidad de interacción con los grupos funcionales superficiales del adsorbente, tales como  $Fe-OH$  y  $Mn-OH$ . Dichas interacciones se dan mediante mecanismos de quimisorción o la formación de complejos superficiales tipo inner-sphere, facilitados por la elevada área superficial específica

del  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , que incrementa el número de sitios activos disponibles para la interacción con As (III).

En contraste, el Hg (II), puede presentarse en solución como  $\text{HgOH}^+$ , pero también tiende a precipitar como  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en condiciones de pH neutro. Esta precipitación reduce considerablemente la fracción de mercurio disponible para ser adsorbida. Aunque el potencial zeta negativo del  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (-119 mV) a pH 7 favorece la atracción electrostática de especies cargadas positivamente (Asadollahfardi et al., 2018) .

La competencia entre ambos metales por los sitios activos también influye en el comportamiento del sistema. El As (III), al no formar precipitados y mantener una alta estabilidad en solución, muestra una mayor disponibilidad y afinidad hacia la superficie del adsorbente. Esto permite desplazarse con mayor facilidad hacia los sitios activos y adsorberse con mayor eficiencia que el Hg (II), incluso bajo condiciones de competencia simultánea.

Estos resultados evidencian la selectividad del  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  hacia el As (III) en presencia de Hg (II), atribuible tanto a la forma química y estabilidad del As (III) en solución como a la estructura superficial y propiedades fisicoquímicas del adsorbente.

**Tabla 11:** Porcentaje de remoción en simultáneo (As-Hg) en diferente tiempo de contacto

Tiempo (min)	Porcentaje de remoción (%) de As	Porcentaje de remoción (%) de Hg	Remoción total de As-Hg (%)
0	0	0	0
1	82.47	61.01	73.27
5	82.59	62.32	73.90
10	82.56	72.66	78.32
15	88.72	73.33	82.12
30	88.44	78.22	84.06
60	88.79	80.47	85.22

90	89.48	82.01	86.28
----	-------	-------	-------

## 8.5 Conclusiones

En este estudio se sintetizaron mediante coprecipitación química nanopartículas de ferrita de manganeso y hierro ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) con características mesoporosas y una superficie específica de  $158 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual favorece la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de especies de arsénico y mercurio.

El análisis por DRX permitió estimar un tamaño promedio de cristalito de  $7.5 \text{ nm}$ , indicando la formación de dominios cristalinos nanométricos. Las micrografías MEB evidenciaron que estos cristalitos tienden a agregarse formando granos policristalinos de mayor tamaño, mientras que el análisis DLS mostró un diámetro hidrodinámico promedio de aproximadamente  $166 \text{ nm}$  en suspensión, reflejando agregación dinámica en medio acuoso.

La caracterización magnética mediante VSM confirmó el comportamiento superparamagnético del material, con una magnetización de saturación de  $37.8 \text{ emu/g}$ , lo cual permite su recuperación eficiente mediante la aplicación de un campo magnético externo, facilitando su uso en procesos de tratamiento de agua.

Se investigó la adsorción de As (III), As (V) y Hg (II), observándose que los modelos de Langmuir y Freundlich describieron adecuadamente los datos experimentales, lo que sugiere la coexistencia de sitios energéticamente heterogéneos y la presencia de una capacidad máxima de adsorción. Los valores de capacidad máxima obtenidos fueron de  $128 \text{ mg/g}$  para As (III),  $22.52 \text{ mg/g}$  para As (V) y  $44.84 \text{ mg/g}$  para Hg (II) evidenciando una mayor afinidad del material hacia As (III), bajo condiciones de pH neutro.

La mayor remoción de As (III) se atribuye a su interacción directa con los grupos hidroxilo superficiales del óxido, mediante mecanismos de complejación superficial, mientras que la adsorción de Hg (II) ocurre principalmente por la atracción electrostática y coordinación con sitios oxigenados.

Finalmente, los resultados obtenidos demuestran que el  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  sintetizado presenta un desempeño prometedor para la remoción de As en sistemas acuosos reales, incluso en presencia de otros iones metálicos, posicionándolo como un candidato viable para aplicaciones en tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados.

## 9. Referencias bibliográficas

- Akhlaghi, N., & Najafpour-Darzi, G. (2021). Manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles: From synthesis to application -A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, 292–304. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.043>
- Alazaiza, M. Y. D., Albahnasawi, A., Ali, G. A. M., Bashir, M. J. K., Coptly, N. K., Amr, S. S. A., Abushammala, M. F. M., & Al Maskari, T. (2021). Recent advances of nanoremediation technologies for soil and groundwater remediation: A review. In *Water (Switzerland)* (Vol. 13, Number 16). MDPI. <https://doi.org/10.3390/w13162186>
- Albatrni, H., Qiblawey, H., & El-Naas, M. H. (2021). Comparative study between adsorption and membrane technologies for the removal of mercury. *Separation and Purification Technology*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117833>
- Alcántara Martínez, N. (2023). Las plantas Tecnología para solucionar el gran problema de contaminación por arsénico. *Revista de Divulgación Científica IBIO*.
- Aleku, D. L., Olesya Lazareva, & Thomas Pichler. (2024a). Mercury in Groundwater – Source, Transport and Remediation. *Applied Geochemistry*, 106060. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.106060>
- Aleku, D. L., Olesya Lazareva, & Thomas Pichler. (2024b). Mercury in Groundwater – Source, Transport and Remediation. *Applied Geochemistry*, 106060. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.106060>
- Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D. V. N., & Manan, F. A. (2021). Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 278). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123805>
- Armienta, M. A., Rodriguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G., & Cruz, O. (1997). Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 5(2), 39–46. <https://doi.org/10.1007/s100400050111>
- Armienta, M. A., Rodriguez, R., Villaseñor, G., Ongley, L. K., & Mango, H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. In *Cases and solutions Environmental Geology* (Vol. 40, Number 5). Springer-Verlag.
- Arsenic in Drinking Water and Food. (2020). In *Arsenic in Drinking Water and Food*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8587-2>
- Asadi, R., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., & Boroumand, Z. (2020a). Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*, 31(4), 1480–1489. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.01.028>
- Asadi, R., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., & Boroumand, Z. (2020b). Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles

- with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*, 31(4), 1480–1489. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.01.028>
- Asadollahfardi, G., Naseraei, M. M., Asadi, M., & Alizadeh, R. (2018). The study of mercury removal using synthesized copper ferrite nanofiber in laboratory scale. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.007>
- Ayub, A., & Raza, Z. A. (2021). Arsenic removal approaches: A focus on chitosan biosorption to conserve the water sources. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 192, pp. 1196–1216). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.050>
- Babick, F. (2019). Dynamic light scattering (DLS). In *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles* (pp. 137–172). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00010-9>
- Cao, G., & Wang, Y. (2011). *Nanostructures and Nanomaterials* (Vol. 2). WORLD SCIENTIFIC. <https://doi.org/10.1142/7885>
- Cheng, Z., Tan, A. L. K., Tao, Y., Shan, D., Ting, K. E., & Yin, X. J. (2012). Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. *International Journal of Photoenergy*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/608298>
- Das, N., Khanikar, L., Shah, R., Das, A., Goswami, R., Kumar, M., & Sarma, K. P. (2015). Problem, perspective and challenges of arsenic contamination in the groundwater of brahmaputra flood plains and barak valley regions of assam, india. In *Safe and Sustainable Use of Arsenic-Contaminated Aquifers in the Gangetic Plain: A Multidisciplinary Approach*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16124-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16124-2_5)
- de los Santos, C., Pastor, J. C., & Calonge, M. (2023). Mercury intoxication and ophthalmic involvement: An update review. In *Frontiers in Toxicology* (Vol. 5). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/ftox.2023.1148357>
- Demirci, E., Manna, P. K., Wroczynskyj, Y., Aktürk, S., & Van Lierop, J. (2018). A comparison of the magnetism of cobalt-, manganese-, and nickel-ferrite nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(2). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9d79>
- Dilpazeer, F., Munir, M., Baloch, M. Y. J., Shafiq, I., Iqbal, J., Saeed, M., Abbas, M. M., Shafique, S., Aziz, K. H. H., Mustafa, A., & Mahboob, I. (2023). A Comprehensive Review of the Latest Advancements in Controlling Arsenic Contaminants in Groundwater. In *Water (Switzerland)* (Vol. 15, Number 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/w15030478>
- Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Espinosa, E., Armienta, M. A., Cruz, O., Aguayo, A., & Ceniceros, N. (2009). Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in

- Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México. *Environmental Geology*, 58(7), 1467–1477. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1649-6>
- Eyvazi, B., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2020). Synthesis of nano-magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to remove Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution: A comprehensive study. *Environmental Pollution*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113685>
- Fato, F. P., Li, D. W., Zhao, L. J., Qiu, K., & Long, Y. T. (2019). Simultaneous Removal of Multiple Heavy Metal Ions from River Water Using Ultrafine Mesoporous Magnetite Nanoparticles. *ACS Omega*, 4(4), 7543–7549. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00731>
- Franco, V., & Dodrill, B. (2021). Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization. In *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-70443-8>
- Ghobadi, M., Gharabaghi, M., Abdollahi, H., Boroumand, Z., & Moradian, M. (2018). MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene oxide magnetic nanoparticles as a high-performance adsorbent for rare earth elements: Synthesis, isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption. *Journal of Hazardous Materials*, 351, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.011>
- Huang, Y., Wang, M., Gong, Y., & Zeng, E. Y. (2020). Efficient removal of mercury from simulated groundwater using thiol-modified graphene oxide/Fe–Mn composite in fixed-bed columns: Experimental performance and mathematical modeling. *Science of the Total Environment*, 714. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136636>
- Huttenloch, P., Roehl, K. E., & Czurda, K. (2003). Use of copper shavings to remove mercury from contaminated groundwater or wastewater by amalgamation. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4269–4273. <https://doi.org/10.1021/es020237q>
- Hwang, N., & R. Barron, A. (2011). *bet-surface-area-analysis-of-nanoparticles-1*.
- Islam, K., Haque, M., Kumar, A., Hoq, A., Hyder, F., & Hoque, S. M. (2020). Manganese ferrite nanoparticles (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Size dependence for hyperthermia and negative/positive contrast enhancement in MRI. *Nanomaterials*, 10(11), 1–23. <https://doi.org/10.3390/nano10112297>
- Kensa, V. M. (2011). *BIOREMEDIATION-AN OVERVIEW*.
- Khoshkerdar, I., & Esmaili, H. (2019). Adsorption of Cr (III) and Cd (II) ions using mesoporous cobalt-ferrite nanocomposite from synthetic wastewater. *Acta Chimica Slovenica*, 66(1), 208–216. <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4795>
- Kurniawan, T. A., Lo, W., Liang, X., Goh, H. H., Othman, M. H. D., Chong, K. K., & Chew, K. W. (2023). Remediation technologies for contaminated groundwater due to arsenic (As), mercury (Hg), and/or fluoride (F): A critical review and way forward to contribute to carbon neutrality. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 314). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123474>
- Li, P., Karunanidhi, D., Subramani, T., & Srinivasamoorthy, K. (2021). Sources and Consequences of Groundwater Contamination. In *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 80, Number 1). Springer. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00805-z>

- Li, Y., Wang, Y., Dou, Z., & Liu, Y. (2023). Removal of gaseous Hg<sup>0</sup> using biomass porous carbons modified by an environmental-friendly photochemical technique. *Chemical Engineering Journal*, 457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141152>
- Liosis, C., Papadopoulou, A., Karvelas, E., Karakasidis, T. E., & Sarris, I. E. (2021). Heavy metal adsorption using magnetic nanoparticles for water purification: A critical review. In *Materials* (Vol. 14, Number 24). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma14247500>
- Lowry, G. V., Hill, R. J., Harper, S., Rawle, A. F., Hendren, C. O., Klaessig, F., Nobbmann, U., Sayre, P., & Rumble, J. (2016). Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environmental Science: Nano*, 3(5), 953–965. <https://doi.org/10.1039/c6en00136j>
- Lunardi, C. N., Gomes, A. J., Rocha, F. S., De Tommaso, J., & Patience, G. S. (2021). Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. In *Canadian Journal of Chemical Engineering* (Vol. 99, Number 3, pp. 627–639). Wiley-Liss Inc. <https://doi.org/10.1002/cjce.23914>
- Ma, Z., Guan, Y., & Liu, H. (2005). Synthesis and characterization of micron-sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 43(15), 3433–3439. <https://doi.org/10.1002/pola.20803>
- Majidi, S., Sehrig, F. Z., Farkhani, S. M., Goloujeh, M. S., & Akbarzadeh, A. (2016). Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. In *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* (Vol. 44, Number 2, pp. 722–734). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.982802>
- Martinez–Vargas, S., Martínez, A. I., Hernández–Beteta, E. E., Mijangos–Ricardez, O. F., Vázquez–Hipólito, V., Patiño–Carachure, C., & López–Luna, J. (2018). As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1154, 524–534. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.076>
- Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 500). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166408>
- Mcneil, S. E. (2011). *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery* (S. E. McNeil, Ed.; Vol. 697). Humana Press. <https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1>
- Mehdi, S. E. H., Amen, R., Ali, A., Anjum, H., Mahmood, A., Mubashir, M., Mukhtar, A., Ullah, S., Al-Sehemi, A. G., Ibrahim, M., Khan, M. S., Qyyum, M. A., & Show, P. L. (2021). Sources, chemistry, bioremediation and social aspects of arsenic-contaminated waters: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Number 5, pp. 3859–3886). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01254-3>
- Melinia, L. A., Naibaho, M., Puspita, E., Ramlan, & Ginting, M. (2023). Review on The Adsorption of Heavy Metals in Water by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Zeolite. *Indonesian Physical Review*. <https://doi.org/https://doi.org/10.29303/ipr.v6i2.215>.

- Mesuere, & Fish. (1992). Chromate and Oxalate Adsorption on Goethite. 2. Surface Complexation Modeling of Competitive Adsorption. *Environmental Science and Technology*, 26(12).  
<https://doi.org/10.1021/es00036a005>
- Moreira, V. R., Lebron, Y. A. R., Santos, L. V. S., Coutinho de Paula, E., & Amaral, M. C. S. (2021). Arsenic contamination, effects and remediation techniques: A special look onto membrane separation processes. In *Process Safety and Environmental Protection* (Vol. 148, pp. 604–623). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.033>
- Oehmen, A., Vergel, D., Fradinho, J., Reis, M. A. M., Crespo, J. G., & Velizarov, S. (2014). Mercury removal from water streams through the ion exchange membrane bioreactor concept. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.067>
- Ongley, L. K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A., & Salinas, C. F. (2007). Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Pollution*, 145(3), 793–799.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.014>
- Osuna-Martínez, C. C., Armienta, M. A., Bergés-Tiznado, M. E., & Páez-Osuna, F. (2021). Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 752). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142062>
- Palathoti, S. R., Otitolaiye, V. O., Mahfud, R., & Al Rawahi, M. (2022). Impacts of Mercury Exposure on Human Health, Safety and Environment: Literature Review and Bibliometric Analysis (1995 to 2021). *International Journal of Occupational Safety and Health*, 12(4), 336–352.  
<https://doi.org/10.3126/ijosh.v12i4.43125>
- Palma-Lara, I., Martínez-Castillo, M., Quintana-Pérez, J. C., Arellano-Mendoza, M. G., Tamay-Cach, F., Valenzuela-Limón, O. L., García-Montalvo, E. A., & Hernández-Zavala, A. (2020). Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers. In *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Vol. 110). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.104539>
- Pi, K., Xie, X., Ma, T., Su, C., Li, J., & Wang, Y. (2020). Arsenic immobilization by in-situ iron coating for managed aquifer rehabilitation. *Water Research*, 181.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115859>
- Puchongkawarin, C., Gomez-Mont, C., Stuckey, D. C., & Chachuat, B. (2015). Optimization-based methodology for the development of wastewater facilities for energy and nutrient recovery. *Chemosphere*, 140, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.061>
- Qin, H., Cheng, H., Long, C., Wu, X., Chen, Y., Hu, M., & Wei, D. H. (2020). Efficient adsorption of Hg(II) from aqueous solution by N, S co-doped MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C magnetic nanoparticles. *Water Science and Technology*, 81(6), 1273–1282. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.224>
- Quintanilla-Villanueva, G. E., Villanueva-Rodríguez, M., Guzmán-Mar, J. L., Torres-Gaytan, D. E., Hernández-Ramírez, A., Orozco-Rivera, G., & Hinojosa-Reyes, L. (2020). Mobility and speciation of mercury in soils from a mining zone in Villa Hidalgo, SLP, Mexico: A preliminary risk assessment. *Applied Geochemistry*, 122.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104746>

- Raju, N. J. (2022). Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, 203. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>
- Rani, L., Srivastav, A. L., & Kaushal, J. (2021). Bioremediation: An effective approach of mercury removal from the aqueous solutions. *Chemosphere*, 280. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130654>
- Salehi, H., Ebrahimi, A. A., Ehrampoush, M. H., Salmani, M. H., Fard, R. F., Jalili, M., & Gholizadeh, A. (2020). Integration of photo-oxidation based on UV/Persulfate and adsorption processes for arsenic removal from aqueous solutions. *Groundwater for Sustainable Development*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100338>
- Sezgin, N., Yalçın, A., & Köseoğlu, Y. (2016). MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano spinels as potential sorbent for adsorption of chromium from industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(35), 16495–16506. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1088808>
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 112, pp. 247–270). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>
- Spyropoulou, A. E., Lazarou, Y. G., Sapalidis, A. A., & Lapidou, C. S. (2022). Geochemical modeling of mercury in coastal groundwater. *Chemosphere*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131609>
- Stachurski, Z. H., Wang, G., & Tan, X. (2021). Magnetic properties of amorphous metallic alloys. In *An Introduction to Metallic Glasses and Amorphous Metals* (pp. 157–192). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819418-8.00010-3>
- Sun, J., Su, X., Liu, Z., Liu, J., Ma, Z., Sun, Y., Gao, X., & Gao, J. (2020). Removal of Mercury (Hg(II)) from Seaweed Extracts by Electrodialysis and Process Optimization Using Response Surface Methodology. *Journal of Ocean University of China*, 19(1), 135–142. <https://doi.org/10.1007/s11802-020-4069-1>
- Sun, M., Cheng, G., Ge, X., Chen, M., Wang, C., Lou, L., & Xu, X. (2018). Aqueous Hg(II) immobilization by chitosan stabilized magnetic iron sulfide nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 621, 1074–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.119>
- Tavares, D. S., Lopes, C. B., Almeida, J. C., Vale, C., Pereira, & E., & Trindade, T. (2020). *Spinel-type ferrite nanoparticles for removal of arsenic(V) from water*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08673-9>/Published
- Van Der Hoek, J. P., De Fooij, H., & Struker, A. (2016). Wastewater as a resource: Strategies to recover resources from Amsterdam's wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, 113, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.012>
- Vargas, Y., Obaya Valdivia, A. E., Iveth, G., Rodríguez, V., Gómez-Vidales, V., Alvaro, J., Carvayar, C., & García Bórquez, A. (2013). *INTRODUCCIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*,

*NANOMATERIALES Y CATALIZADORES Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores Resumen.*

<http://www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/index.html>

Wang, L., Hou, D., Cao, Y., Ok, Y. S., Tack, F. M. G., Rinklebe, J., & O'Connor, D. (2020). Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies. In *Environment International* (Vol. 134). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105281>

Wojciechowska, A., & Lenzion-Bielun, Z. (2020). Synthesis and characterization of magnetic nanomaterials with adsorptive properties of arsenic ions. *Molecules*, 25(18).

<https://doi.org/10.3390/molecules25184117>

Wu, Y. S., Osman, A. I., Hosny, M., Elgarahy, A. M., Eltaweil, A. S., Rooney, D. W., Chen, Z., Rahim, N. S., Sekar, M., Gopinath, S. C. B., Mat Rani, N. N. I., Batumalaie, K., & Yap, P. S. (2024). The Toxicity of Mercury and Its Chemical Compounds: Molecular Mechanisms and Environmental and Human Health Implications: A Comprehensive Review. In *ACS Omega* (Vol. 9, Number 5, pp. 5100–5126). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07047>

Xia, S., Xu, X., Xu, C., Wang, H., Zhang, X., & Liu, G. (2016). Preparation, characterization, and phosphate removal and recovery of magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-particles as adsorbents.

*Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(7), 795–804.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1085099>

Xie, Q., Wang, X., Zhang, G., Zhou, D., Zhao, Y., Liu, H., Duan, J., Yu, D., & Sang, Y. (2024). Ultrasmall Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles self-assembly induced dual-mode T1/T2-weighted magnetic resonance imaging and enhanced tumor synergetic theranostics. *Scientific Reports*, 14(1).

<https://doi.org/10.1038/s41598-024-59525-2>

Yenial, Ü., Bulut, G., & Pagnanelli, F. (2020). Manganese ferrite nanoparticle production from industrial wastes as sorbent material for arsenic removal from aqueous solutions. *Particulate Science and Technology*, 38(4), 433–442.

<https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1560378>

Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Zhao, X., & Shi, Y. (2010). Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 599–607.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.013>

Zhao, M. M., Kou, J. bin, Chen, Y. ping, Xue, L. gui, Fan, T. T., & Wang, S. mei. (2021).

Bioremediation of wastewater containing mercury using three newly isolated bacterial

strains. *Journal of Cleaner Production*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126869>

Zhou, W., Zhong, •, & Wang, L. (2007). *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications.*