

Metal oxyhydroxides-carbon hybrid adsorbents to remove priority pollutants from water: fluoride and arsenic

Adsorbentes híbridos oxihidróxidos metálicos-carbón para remover contaminantes prioritarios del agua: fluoruro y arsénico

J.R. Rangel Méndez*, E. Vences Alvarez, J.A. Arcibar Orozco, L.H. Velázquez Jiménez

División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ª sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

*Corresponding author: rene@ipicyt.edu.mx

Abstract

Water polluted with fluoride (F^-) and arsenic (As) is a problem of global relevance. The groundwater of several countries exceeds the allowable concentration limits for these compounds as recommended by the World Health Organization (WHO), thus posing a serious human health risk. For this reason, F^- and As are considered priority pollutants that determine water quality. To eliminate or reduce the concentration of these contaminants, several processes have been implemented such as: ion exchange, precipitation-coagulation, electro dialysis, nano-filtration, reverse osmosis, and Donnan dialysis. However, most of these methods often involve high operating and maintenance costs. The use of adsorbents that are specifically designed for the removal of these elements represent a viable alternative for future water treatments system. An attractive option is the use of activated carbon (AC) as an adsorbent material. Nevertheless, limitations related to its capacity and selectivity must be overcome. The modification of the activated carbons surface with metal oxyhydroxides nanoparticles has the potential to selectively remove these contaminants. The biggest challenge is controlling the anchorage of the oxyhydroxide nanoparticles on the AC surface. Our research group has contributed in recent years to this research area by synthesizing hybrid adsorbents based on metal oxyhydroxides nanoparticles-AC with elevated adsorption capacities and chemical stability, this considering the relationship among surface area, charge distribution, functional groups, metal content, and contaminant uptake.

Resumen

La contaminación del agua por fluoruros (F^-) y arsénico (As) es un problema de importancia mundial, ya que el agua subterránea de varios países excede los límites permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), lo cual representa un riesgo para la salud humana. Por esta razón, el F^- y el As se consideran contaminantes prioritarios que determinan la calidad del agua. Para eliminar o reducir la concentración de estos contaminantes se han implementado diversos procesos, tales como: intercambio iónico, precipitación-coagulación, electrodiálisis, nanofiltración, ósmosis inversa, y diálisis Donnan; sin embargo, la mayoría de estos métodos a menudo implican costos de operación elevados y mantenimiento continuo. El uso de adsorbentes diseñados específicamente para eliminar estos elementos representa una alternativa con gran potencial para ser aplicados a corto plazo en sistemas de tratamiento de agua. Una opción atractiva para mitigar la contaminación del agua por F^- y As es el uso de carbón activado (CA) como

material adsorbente. Sin embargo, este material tiene algunas limitaciones relacionadas con su capacidad y selectividad que deben ser superadas. La modificación de carbón activado con partículas de oxihidróxidos metálicos de tamaño nanométrico tiene el potencial de eliminar selectivamente estos contaminantes, sin embargo, el mayor reto es el anclaje de estos metales en la superficie del CA. Nuestro grupo de investigación ha contribuido en los últimos años a esta área de investigación mediante la síntesis de adsorbentes híbridos basados en oxihidróxidos metálicos-carbón con capacidad de adsorción elevada. Lo anterior considerando la relación entre el área específica, distribución de carga, grupos funcionales, contenido de metal y la capacidad de adsorción.

1. Introducción

El agua es vital para la vida en la tierra, y un recurso precioso para la civilización humana. Sin embargo, el aumento extraordinario de las actividades antropogénicas ha creado una gran demanda y contaminación de este vital recurso. Para satisfacer la demanda de agua para consumo humano se ha llevado a cabo la perforación de pozos cada vez más profundos en los cuales algunos minerales se solubilizan alcanzándose concentraciones elevadas. La presencia de As y F ha sido regulada con más severidad en los últimos años, debido al aumento de enfermedades relacionadas con el consumo de estos contaminantes: ejemplo de éstas son la fluorosis dental y esquelética, arsenicosis, queratosis y cáncer. Cabe mencionar que la OMS presenta una lista de contaminantes prioritarios que deben ser regulados en el agua potable y/o eliminados, entre ellos se encuentra el fluoruro (F^-) y el arsénico (As) [1]. En México, la norma NOM-127-SSA1-1994 regula la concentración de estos contaminantes presentes en el agua, siendo los límites máximos permisibles para F^- y As de 1.5 y 0.050 mg/L, respectivamente. Hoy en día la eliminación de contaminantes prioritarios representa uno de los mayores retos científicos y tecnológicos, ya que para cumplir con los límites permisibles establecidos por entidades gubernamentales, se requiere implementar tecnologías altamente eficientes y de bajo costo. Dentro de los métodos desarrollados para la remoción de estos contaminantes se encuentra la precipitación y coagulación química, procesos de membranas, diálisis de Donnan, intercambio iónico y adsorción [2-6]. La adsorción ha demostrado ser un proceso que ofrece un elevado beneficio para eliminar diversos contaminantes en el agua potable debido a su bajo costo, flexibilidad, simplicidad de diseño, alta eficiencia, fácil manejo y alta selectividad [7]. Entre los principales materiales adsorbentes

se encuentran el carbón activado granular (CAG), debido a que es un material versátil, que presenta diversas ventajas tales como: bajo costo, elevada área específica y una química superficial favorable. Es precisamente esta diversidad química de la superficie del carbón activado, la que permite su modificación para producir adsorbentes más selectivos.

Investigaciones recientes han enfatizado la necesidad de modificar las propiedades físicas y químicas del carbón activado para incrementar su selectividad hacia adsorbatos que normalmente no puede remover. Por ejemplo, el introducir oxihidróxidos metálicos en CAG permite atraer tanto aniones como cationes [8]. Hoy en día, aún existen retos para desarrollar materiales eficientes que eliminen selectivamente el fluoruro y arsénico en soluciones acuosas. Por lo anterior, uno de nuestros objetivos ha sido anclar nanopartículas de oxihidróxidos metálicos (Fe(III), La(III) y Zr(IV)) en CAG comercial, con la finalidad de lograr una remoción eficiente de F⁻ y As en concentraciones que éstos se encuentran en aguas naturales contaminadas. Para lograr lo anterior, se han considerado el mecanismo de anclaje de los oxihidróxidos metálicos [9-10], las propiedades de textura del material híbrido, el contenido y fase cristalina del metal, el tipo y concentración de grupos activos en el CAG y la carga superficial del adsorbente [11-15].

2. Mecanismo de anclaje de los oxihidróxidos metálicos en la superficie del CAG

El anclaje de nanopartículas de oxihidróxidos metálicos sobre CAG se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y por hidrólisis forzada (de 80 a 110 °C) [13-15]. Para elucidar los mecanismos de anclaje de Zr(IV), La(III) y/o Fe(III) sobre el CAG se

implementaron las siguientes técnicas de análisis: titulaciones potenciométricas, Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Barrido (MEB) [11-13]. A continuación se presenta un resumen de los CAG modificados.

CAG modificado con Zr(IV): La distribución de pK_a s del carbón activado modificado con zirconio reporta un aumento de grupos ácidos débiles a $pK_a \sim 11$. Además, se observó una disminución de grupos carboxílicos ($4 < pK_a < 7$) y un aumento en los grupos fenólicos ($9 < pK_a < 11$) debido a que el zirconio y sus complejos de oxalato se anclan en la superficie del carbón activado (ver Figura 1A). Lo anterior sugiere que el mecanismo de anclaje se da mediante dos reacciones consecutivas: (1) la adsorción del Zr(IV) en los grupos carboxílicos a través de interacciones electrostáticas para formar el enlace C-O-Zr, (2) el Zr(IV) interacciona con los grupos hidróxido del ácido oxálico del agente complejante formando oxalato de zirconio (ver Figura 1B).

CAG modificado con La(III): En la Figura 2 se muestra la intensidad y la distribución de pK_a s del CAG y CAG-La. Se pueden observar cambios en el rango de pK_a s ($3 \leq pK_a \leq 7$) asociados a los grupos carboxílicos y un aumento en los grupos fenólicos ($8 \leq pK_a \leq 11$). Dichos cambios en los pK_a s están asociados al cambio de la química superficial del material modificado (ver Figura 2A). Los resultados demostraron que los grupos fenólicos y carboxílicos juegan un papel importante en el anclaje de los iones lantano [25]. El aumento en la intensidad del pico asociado a los grupos fenólicos en el CAG-La se puede atribuir a la titulación de los -OH del

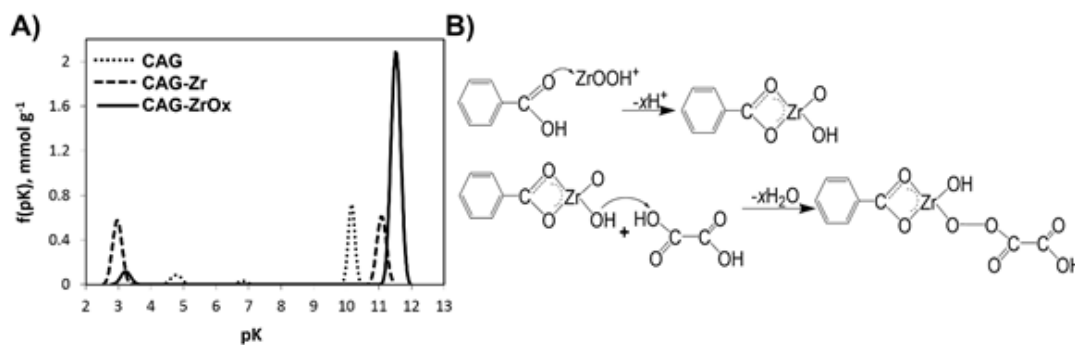


Figura 1. A) Distribución de pK_a s para: CAG, CAG-Zr y CAG-ZrOx, B) Mecanismo propuesto del anclaje de zirconio (IV) y ácido oxálico en CAG

Figure 1. A) pK_a 's distribution for: GAC, GAC-Zr and GAC-ZrOx, B) Possible anchorage mechanism of zirconium and oxalic acid on GAC.

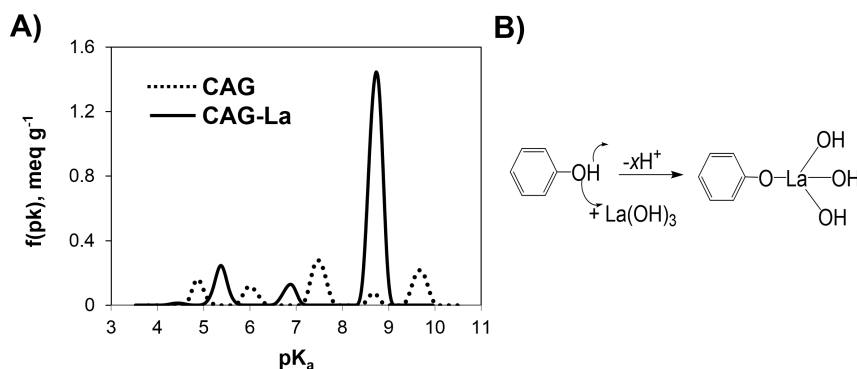


Figura 2 A) Distribución de pK_a s para: CAG y CAG-La. B) Posible mecanismo de anclaje del La(III) en CAG

Figure 2. A) pK_a 's distribution for: GAC and GAC-La, and B) Possible anchorage mechanism of La(III) in GAC.

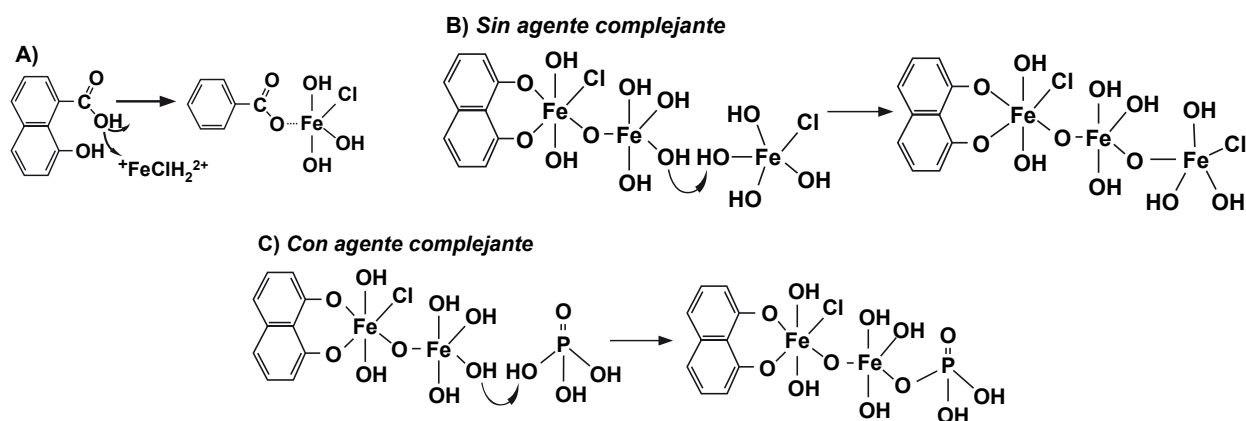


Figura 3. A) Mecanismo de anclaje de Fe(III) en CAG, **B)** Anclaje de hierro en CAG sin agente complejante, **C)** Anclaje de hierro en CAG en presencia de un agente complejante.

Figure 3. A) Anchorage mechanism of Fe(III) on GAC, **B)** Iron anchorage on GAC without capping agent, **C)** Iron anchorage on GAC in the presence of a capping agent.

hidróxido de lantano (ver Figura 2A). En la Figura 2B se muestra el posible mecanismo de anclaje del La(III) en la superficie del CAG: el La(III) interacciona con los grupos carboxílicos y fenólicos mediante el desplazamiento de iones H⁺ para formar el enlace C-O-La.

CAG modificado con Fe(III): Las especies de hierro que predominan en la solución (Fe³⁺, FeCl₂²⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe₃(OH)₄⁵⁺, Cl⁻) se adsorben en los grupos oxigenados del carbón activado (Figura 3A). Con el aumento del pH o la temperatura, los hexaquo-complejos de hierro se desestabilizan, dando lugar al ataque nucleofílico de un segundo complejo. Esto resulta en la formación de un enlace -O-H-O, el cual es inestable. Como resultado, el complejo pierde una molécula de agua, dando lugar a la formación de un enlace oxígeno entre dos Fe(III) vecinos (olación). La reacción continúa, hasta que se estabiliza la superficie de los condensados de Fe(III), dando lugar a nanopartículas que han utilizado los grupos oxigenados del CAG como centros de nucleación (Figura 3B). Cuando se adiciona un agente complejante (HPO₄²⁻ y H₂PO₄⁻), durante la fase de crecimiento de las partículas, éste se adsorbe estabilizando la superficie de los oxihidróxidos de hierro, lo cual permite su condensación a un tamaño de partícula menor (Figura 3C).

3. Caracterización de los adsorbentes híbridos de Fe(III), Zr(IV) y La(III)-CAG

Los carbones CAGM1P, CAG-La y CAG-ZrOx (ver Tabla 1) fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂ a 77 K para determinar las propiedades de

textura, además, se corroboró la presencia de las nanopartículas de iones metálicos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). También se determinó el Punto de Carga Cero (PCC) y la distribución de pK_as de los materiales antes y después de la modificación por titulación ácido-base [11-13].

Propiedades de textura: Los resultados del análisis de fisisorción de N₂ se condensan en la Tabla 1, en la cual se observa, en términos generales, una ligera disminución en el área específica una vez que los carbones activados son modificados con los oxihidróxidos metálicos. Dicha disminución se asocia a la reducción del volumen de microporos por el anclaje de oxihidróxidos metálicos de hierro, lantano y zirconio, indicando que éstos son lo suficientemente pequeños para bloquear poros menores a 2 nm. Se encontró que el tamaño de partícula de los oxihidróxidos de hierro y zirconio anclados en el CAG puede ser controlado, usando agentes complejantes como el ácido fosfórico y el ácido oxálico [9-10].

La Figura 4 muestra micrografías de los carbones activados modificados con Fe(III), Zr(IV) y La(III). En la Figura 4A y 4B se observan las nanopartículas de hierro presentes en el carbón activado con un tamaño aproximado de 2 nm. El carbón activado modificado con zirconio y ácido oxálico se muestra en la Figura 4D, donde se pueden observar nanopartículas de aproximadamente 10 nm. Por otro lado, la Figura 4F muestra la presencia de partículas de lantano, en

Tabla 1 Propiedades de textura de los adsorbentes antes y después de ser modificados.

Table 1 Textural properties of the adsorbents before and after being modified.

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	V _T [cm ³ /g]	V _{Mic} [cm ³ /g]	V _{Mes} [cm ³ /g]
CAG ^{1,P}	850	0.379	0.305	0.070
CAGM1P ¹	860	0.338	0.260	0.071
CAG ^{2,P}	927	0.407	0.330	0.074
CAG-ZrOx ²	867	0.332	0.278	0.029
CAG ^{3,P}	1037	0.460	0.332	0.118
CAG-La ³	954	0.425	0.304	0.111

^P CAG prístino

¹ Carbón activado modificado con hierro y fosfato

² Carbón activado modificado con zirconio y ácido oxálico

³ Carbón activado modificado con lantano

las regiones más brillantes, con un tamaño menor a 50 nm. El análisis EDS corrobora la presencia de partículas de hierro, zirconio y lantano en la superficie del carbón activado (Figura 4C, 4E y 4G, respectivamente).

Punto de Carga Cero (PCC): El punto de carga cero de los carbones activados comerciales que se modificaron con Fe(III), Zr(IV) y La(III) fue de 10.7, 9.97 y 8.7, respectivamente (ver Figura 5), indicando el predominio de sitios básicos. Cuando el CAG fue modificado con hierro y ion fosfato, el PCC disminuyó (ver Figura 5A). Esto fue debido a que las partículas de oxihidróxido de hierro tienen una fuerte interacción con grupos oxigenados del CAG [16-18]. Es probable que los oxihidróxidos de hierro, ($\text{pH}_{\text{PCC}} \sim 7$, [19]), reaccionen con grupos que contienen oxígeno (como grupos pirona o cromeno) lo cual hace que su densidad disminuya y por lo tanto el pH_{PCC} se recorre a pHs más ácidos. Al modificar el CAG con zirconio y ácido oxálico, el pH_{PCC} se desplazó 1.21 unidades hacia pHs alcalinos (ver Figura 5B). Lo anterior es debido a que el carbón activado tiene una alta afinidad por los iones Zr(IV), y cuando se adsorben en su superficie se generan sitios ácidos [21, 22]. Sin embargo, los sitios de adsorción se convierten en sitios positivos con la adición del ácido oxálico para formar complejos Zr-oxalato. Por otro lado, el pH_{PCC} del CAG-La fue de 8.9 (Figura 5C), el cual fue similar al pH_{PCC} del CAG. Sin embargo, se observó un incremento en los sitios positivos de 0.2 mmol/g: lo anterior se puede atribuir a la preferencia de La(III) por grupos ácidos como los carboxilos y fenólicos [23]. Cuando el lantano se ancla a estos grupos funcionales del CAG, el material permanece básico dado que el $\text{pH}_{\text{PCC}} = 8.9$; esto también se atribuye a que el pH_{PCC} del hidróxido de lantano se encuentra entre 8.7 y 8.8 [24].

4. Capacidad de adsorción y mecanismos de adsorción de fluoruro y arsénico.

Los experimentos de adsorción sobre CAG-ZrOx mostraron que la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de los iones fluoruros fue de 17.7 mg g^{-1} a una concentración en el equilibrio de 50 mg L^{-1} , 25 °C y pH 7. Esto podría ser debido a un aumento de la carga positiva de Zr(IV) cuando se forman los complejos de oxalato de zirconio. Por el contrario, q_{max} para CAG-Zr fue menor que para CAG. La distribución y la intensidad de los picos de pK_a del CAG-ZrOx saturado con fluoruro cambian debido a la interacción de los complejos de oxalato de zirconio con F^- (ver Figura 6A). Lo cual sugiere que la adsorción de F^- sobre el CAG-ZrOx ocurre mediante el desplazamiento de iones OH^- , como se muestra en la Figura 6B. Por otro lado, al modificar el CAG con La(III) la capacidad de adsorción de fluoruros aumentó 85% con respecto al CAG. Mediante isoterma de adsorción de fluoruro, se determinó que la q_{max} del CAG-La fue 9.96 mg g^{-1} a una concentración en el equilibrio de 30 mg L^{-1} , pH 7 y 25 °C. Cuando los iones F^- se adsorbieron en CAG-La0.05 (Figura 6C), la distribución y la intensidad de los picos de pK_a cambian debido a la interacción de los complejos de lantano con F^- , lo cual sugiere que la adsorción de F^- sobre la superficie del CAG-La también se lleva a cabo mediante el desplazamiento de OH^- como se muestra en la Figura 6D.

Por otro lado, los experimentos de adsorción de As(V) con carbón activado modificado con hierro (CAGM), mostraron un incremento en la capacidad de adsorción del 20% con respecto al CAG. Sin embargo, cuando se utilizó ácido fosfórico como agente complejante (CAGM1P), la capacidad de adsorción del As(V) aumentó 90% en comparación con CAG y 69% en contraste con el CAGM. Por otra

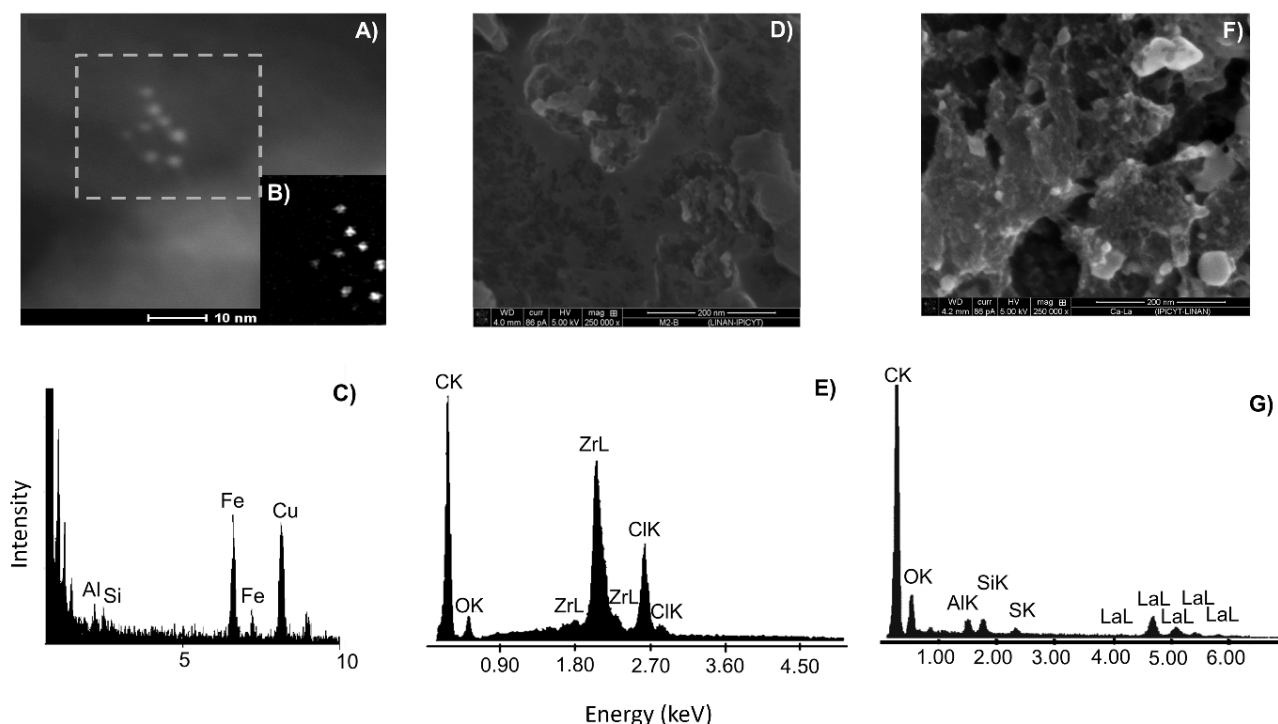


Figura 4. A y B) Imágenes de TEM del CAG modificado con hierro y fosfato (CAGM1P), **C)** EDS del CAGM1P, **D)** Imagen de SEM del CAG modificado con zirconio y ácido oxálico (CAG-ZrOx) y **E)** EDS del CAG-ZrOx, **F)** Imagen SEM del CAG modificado con lantano (CAG-La), **G)** EDS del CAG-La.

Figure 4 A and B) TEM image of GAC modified with iron and phosphate (GACM1P), **C)** EDS of GACM1P, **D)** SEM image of GAC modified with zirconium and oxalic acid (GAC-ZrOx) and **E)** EDS of GAC-ZrOx, **F)** SEM image of GAC modified with lanthanum (GAC-La) and **G)** EDS of GAC-La.

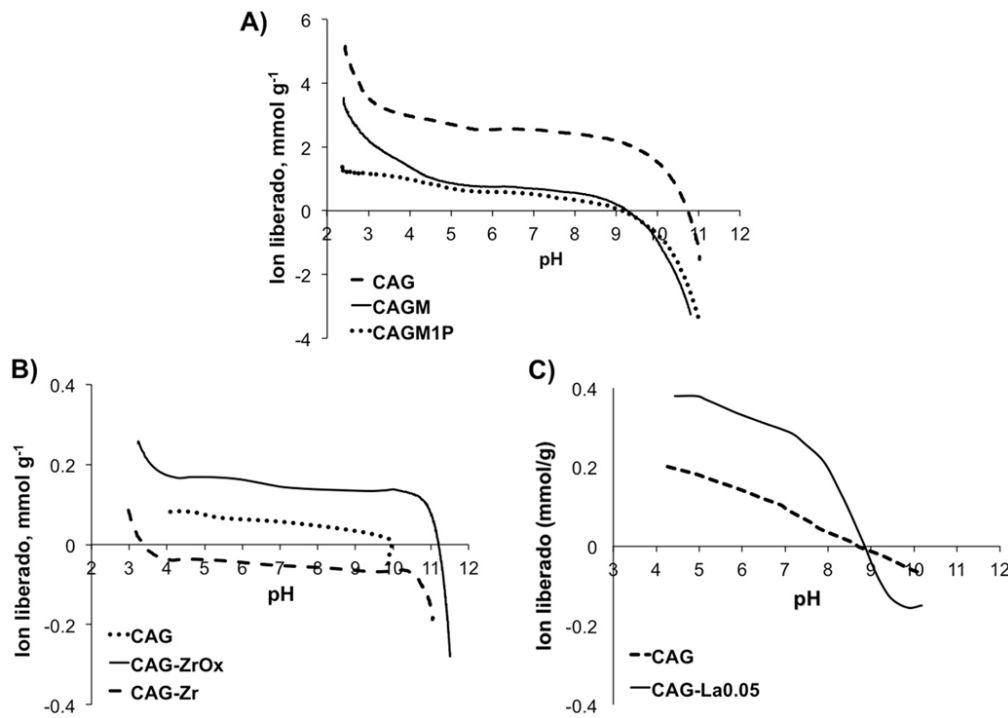


Figura 5. Punto de Carga Cero de los carbones activados modificados y sin modificar: **A)** CAGM1P, **B)** CAG-ZrOx, **C)** CAG-La. Los materiales adsorbentes, CAGM y CAG-Zr, se modificaron sin presencia del agente complejante.

Figure 5. Point of Zero Charge of modified and unmodified activated carbon: **A)** GACM1P, **B)** GAC-ZrOx, **C)** GAC-La. The adsorbent materials, CAGM and CAG-Zr, were modified without the presence of the capping agent.

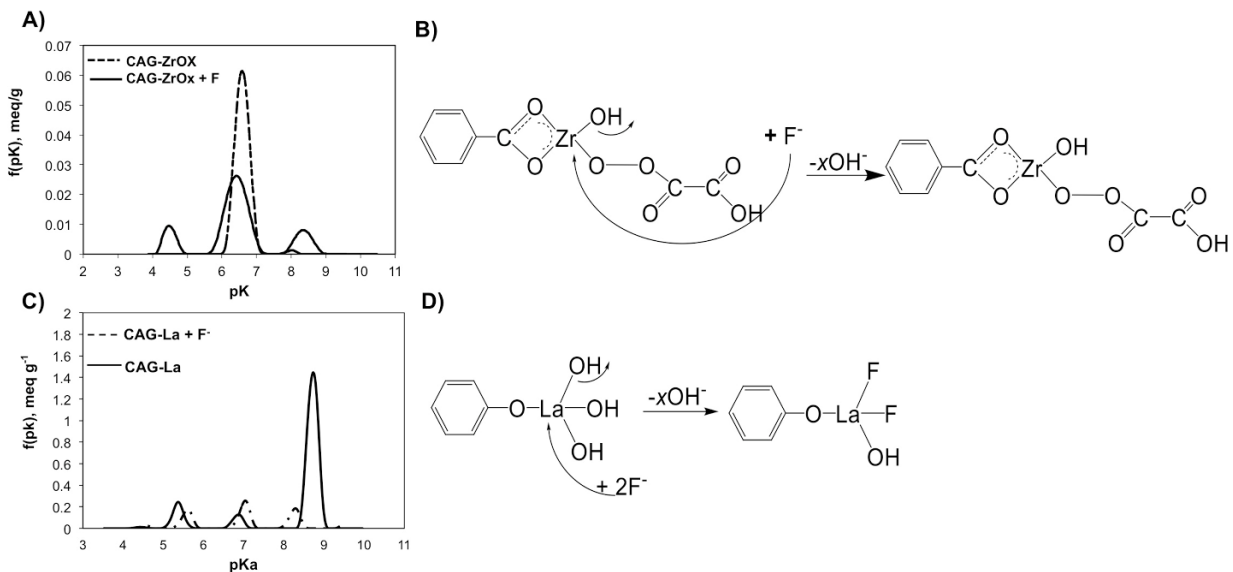


Figura 6. A) Distribución de pK_a s para: CAG-ZrOx y CAG-ZrOx saturado con iones fluoruro (CAG-ZrOx + F) a pH 7 y 25°C, **B)** Posible mecanismo de adsorción de fluoruro (CAG-ZrOx + F), **C)** Distribución de pK_a s para: CAG-La y CAG-La saturados con iones fluoruro (CAG-La + F) a pH 7 y 25°C, **D)** Posible mecanismo de adsorción de fluoruro (CAG-La + F).

Figure 6. A) pK_a 's distribution for: GAC-ZrOx and GAC-ZrOx loaded with fluoride ions (GAC-ZrOx + F) at pH 7 and 25°C. **B)** Possible fluoride adsorption mechanism (GAC-ZrOx + F), **C)** Distribution of pK_a 's for: GAC-La and GAC-La loaded with fluoride ions (GAC-La + F) at pH 7 and 25°C, **D)** Possible fluoride adsorption mechanism (GAC-La + F).

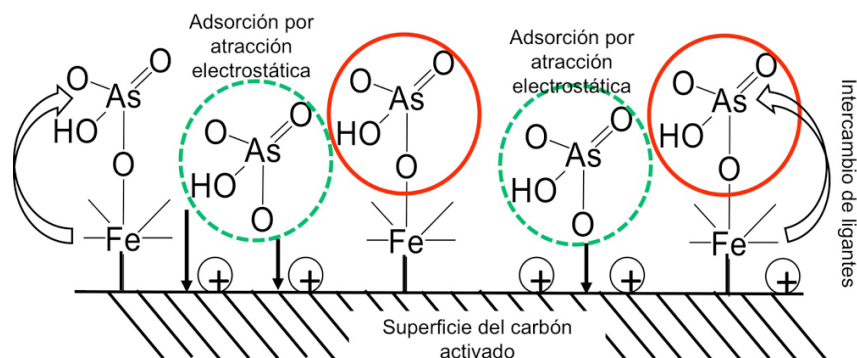


Figure 7. Posible mecanismo de adsorción de arsénico en CAGM1P.

Figure 7. Possible arsenic adsorption mechanism on GACM1P

parte, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 5 mg/g para CAGM1P a una concentración en el equilibrio de 8.5 mg L⁻¹, 25 °C y pH 7 que es superior a la de otros materiales adsorbentes a base de hierro [17,20]. En este caso, se propone que la adsorción de As se lleva a cabo mediante: 1. Intercambio de ligandos, y 2. Por interacciones electroestáticas con las nanopartículas de oxihidróxido de hierro y con los grupos superficiales básicos del adsorbente (ver Figura 7).

5. Conclusiones:

Los avances recientes en nanotecnología y en ciencia de materiales permiten diseñar adsorbentes cada vez más eficientes, como es el caso de carbones activados funcionalizados con nanopartículas de oxihidróxidos metálicos, lo cual se plasma en un gran número de publicaciones en donde se reporta una amplia gama de materiales adsorbentes novedosos. Sin embargo, existe la necesidad de validar el uso de estos adsorbentes en procesos en continuo a escala laboratorio y piloto con aguas naturales contaminadas, lo cual además debería complementarse con un análisis de factibilidad. Sin lugar a duda, se requiere invertir aún más en el desarrollo de adsorbentes selectivos que presenten una elevada capacidad de adsorción, que involucren procesos de síntesis factibles a escala industrial y que ofrezcan un costo-beneficio aceptable.

6. Bibliografía

- [1] WHO, Guidelines for drinking water quality, 4rd ed. World Health Organization, Geneva, 2011.
- [2] Kartinen EO, Martin CJ. An overview of arsenic removal processes, *Desalination*, 1995; 103(1-2):79-88.
- [3] DeMarco MJ, SenGupta AK, Greenleaf JE. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 2003; 37(1):164-176.
- [4] Onyango MS, Matsuda H. Chapter 1. Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique, in: Alain Tressaud Ed. *Advances in Fluorine Science, Fluorine and the Environment Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry & Water*. Elsevier. Inc. 2006, p. 1-48.
- [5] Saha, S. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Res.* 1993; 27: 1347-1350.
- [6] Tahaikt M, Habbani R, Ait Haddou A, Achary I, Amor Z, Taky M, Alami A, Boughriba A, Hafsi M, Elmidaoui A. Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 2007; 212:46-53.
- [7] Babaeivelni K, Khodadoust AP. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *J. Colloid Interface Sci.* 2013; 394:419-427.
- [8] Jolivet JP, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. New York, John Wiley 2000.
- [9] Rose J, Manceau A, Bottero JY, Masion A, Garcia F. Nucleation and Growth Mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the Presence of PO₄ Ions. 1. Fe K-Edge EXAFS Study, *Langmuir* 1996; 12(26):6701-6707.
- [10] Kandori K, Kuwae T, Ishikawa T. Control on size and adsorptive properties of spherical ferric phosphate particles, *J. Colloid Interface Sci.* 2006; 300(1):225-231.
- [11] Nieto-Delgado C, Rangel-Mendez JR. Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Res.* 2012; 46:2973-2982.
- [12] Arcibar-Orozco JA, Avalos-Borja M, Rangel-Mendez JR. Effect of phosphate on the particle size of ferric oxyhydroxides anchored onto activated carbon: As(V) removal from water. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46:9577-9583
- [13] Arcibar-Orozco JA, Delgado-Balbuena J, Rios-Hurtado JC, Rangel-Mendez JR. Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons. *Chem. Eng. J.* 2014; 249:201-209.
- [14] Velazquez-Jimenez LH, Hurt RH, Matos J, Rangel-Mendez JR. Zirconium-carbon hybrid sorbent for removal of fluoride from water: oxalic acid mediated Zr(IV) assembly and adsorption mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48:1166-1174
- [15] Vences Alvarez E. Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Tesis Maestría 2014.
- [16] Muñoz G, Fierro V, Celzard A, Furdin G, Gonzalez-Sánchez G, Ballinas ML. Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II), *J. Hazard. Mater* 2009, 165(1-3):893-902.
- [17] Gu Z, Fang J, Deng B. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39(10):3833-3843.
- [18] M. Pakuła M, Biniak S, Świątkowski A. Chemical and electrochemical studies of interactions between iron(III) ions and an activated carbon surface, *Langmuir* 1998; 14(11):3082-3089.
- [19] Aredes S., Klein B, Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *J. Clean. Prod.*, 2012; 29-30:208-213.
- [20] Ghanizadeh GH, Ehrampoush MH, Ghaneian MT. Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water, *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 2010; 7(2):145-156.
- [21] Sathish RS, Sairam S, Raja VG, Rao N, Janardhana C. Defluoridation of water using zirconium impregnated coconut fiber carbon. *Sep. Sci. Technol.* 2008; 43:3676-3694.
- [22] FP. Zirconium and its compounds, American Chemical Society, The chemical catalog company Ed. New York: USA, 1922.
- [23] Ahrland S, Chatt J, Davies NR. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1958, 12:265-276.
- [24] Na CK, Park HJ. Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide. *J. Hazard. Mater.* 2010; 183: 512-520.
- [25] Nieboer E, Richardson DHS. The replacement of the nondescript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. B* 1980, 1: 3-26.

7. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de los proyectos CB-2014-01-237118 e INFR-2014-01-224220, y la colaboración de los técnicos Dulce Partida, Guillermo Vidriales, Carmen Rocha y Gladys Labrada.