



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería  
Facultad de Ingeniería Campus Morelos

# Remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción

## TESIS

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA  
(AMBIENTAL)

Presenta:

**I.Q. Juan Luis Paredes Ramírez**

Directora de tesis:

**Dra. Sofía E. Garrido Hoyos**

*México, DF, 2012*



## JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Ramírez Zamora Rosa María

Secretario: Dra. Garrido Hoyos Sofía Esperanza

Vocal: M. en C. Morales Ortiz Ulises

1er. Suplente: Dr. Cesar Valdez Enrique

2do. Suplente: Dra. Bernal González Marisela

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA (IMTA)

### **TUTOR DE TESIS:**

**Dra. Sofía E. Garrido Hoyos**

---

**FIRMA**

(

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar le agradezco a Dios por SU amor infinito y por toda la fuerza que me brindo para terminar esta tesis, también por todas SUS Bendiciones con las que me llenó durante todo este tiempo.

Gracias a mis padres, en especial a mi mamita preciosa la señora Martha Marcela Ramírez Gómez por todo su amor, paciencia, orientación, regaños y consejos con los que me ha formado hasta ahora, “TE AMO MAMITA PRECIOSA”.

Gracias a mis abuelos, especialmente a Fernando Ramírez y Juana Gómez, que sé que estarían orgullosos de mí y me hubiera gustado compartir este y todos los demás logros de mi vida, “LOS AMO Y LOS SEGUIRÉ AMANDO”

Gracias a mi tutora, la Dra. Sofía E. Garrido Hoyos por el tiempo que me dedico y por la paciencia que me tuvo en todo este tiempo.

Gracias a mi amigo y tutor el M. en C. Ulises Morales Ortiz por haber aceptado formar parte de esta nueva etapa de mi vida, por todo su cariño y todos sus consejos con los que me ha formado.

Gracias a mis demás tutores, por el apoyo brindado y por los consejos y correcciones para llevar a cabo esta investigación.

Gracias al Dr. José Javier García Salcedo y al Dr. Luis Benjamín Serrano Gallardo, por todo el apoyo, material, información y recomendaciones brindados para esta investigación.

Gracias al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) por brindarme el espacio y apoyo para llevar a cabo toda la investigación llevada a cabo.

Agradezco también el apoyo del Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología (IPICYT) en especial a la M. en C. Dulce Partida Gutiérrez por los análisis que se llevaron a cabo para esta investigación.

Gracias a todos mi amigos por sus consejos y ayuda en todo este tiempo.

## DEDICATORIA

TOTALMENTE A MI DIOS:

Por brindarme la salud, por acompañarme en esta nueva e interesante etapa de mi vida, por ser mi fortaleza en momentos de soledad, por ser mi refugio en mis días tormentosos, por guiarme y mostrarme SU Camino, por regalarme nuevas y mejores Bendiciones cada día, por ser mi TODO.

Yo soy el Señor tu Dios,  
que sostiene tu diestra, que te dice  
“NO TEMAS, YO TE AYUDARÉ”  
Isaías 41, 13

# CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>1.1. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
1.1.1. Objetivo general	3
1.1.2. Objetivos específicos	3
<b>1.2. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>3</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Arsénico</b>	<b>5</b>
2.1.1. El arsénico en el mundo	6
2.1.2. El arsénico en México	7
<b>2.2. Química del arsénico</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Toxicidad del arsénico</b>	<b>10</b>
2.3.1. Efectos biológicos, biotransformación, relación con enfermedades y mecanismos generales de acción	12
2.3.2. Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (H.A.C.R.E.)	14
<b>2.4. Tecnologías de remoción de arsénico</b>	<b>16</b>
2.4.1. Oxidación	16
2.4.2. Precipitación/filtración	17
2.4.3. Coagulación / precipitación	17
2.4.4. Filtración	18
2.4.5. Adsorción	19
2.4.6. Intercambio iónico	20
2.4.7. Membranas	21
2.4.8. Electrodialisis reversible	24
2.4.9. Procesos biológicos y otras tecnologías	24
<b>2.5. Adsorción</b>	<b>29</b>
2.5.1. Causas y tipos de adsorción	30
2.5.2. Usos de la adsorción	31
2.5.3. Tipos de adsorbentes	31
2.5.4. Mecanismos de adsorción	31
2.5.4.1. Adsorción física	31

2.5.4.2. Adsorción química	32
2.5.4.3. Adsorción de iones	33
2.5.5. Factores que afectan el proceso de adsorción	34
2.5.5.1. Área superficial	34
2.5.5.2. Naturaleza del adsorbato	34
2.5.5.3. pH	35
2.5.5.4. Temperatura	36
2.5.6. Isotermas de adsorción	36
2.5.6.1. Isotherma de adsorción de Langmuir y BET	38
2.5.6.2. Isotherma de adsorción de Freundlich	41
<b>3. ANTECEDENTES</b>	<b>43</b>
<b>3.1. Tipos de adsorbentes</b>	<b>43</b>
3.1.1. Minerales	43
3.1.2. Alúmina activada	45
3.1.3. Bioadsorbentes	46
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>47</b>
<b>4.1. Tipos de agua</b>	<b>48</b>
4.1.1. Agua sintética	48
4.1.2. Agua natural	48
<b>4.2. Tipos de adsorbentes</b>	<b>48</b>
4.2.1. Dióxido de Titanio (DOW)	49
4.2.2. Óxido-hidróxido de hierro (Goethita)	49
4.2.3. Maracuyá (pectina)	50
<b>4.3. Caracterización</b>	<b>51</b>
4.3.1. Caracterización de los tipos de agua	51
4.3.1.1. Agua sintética	51
4.3.1.2. Agua natural	51
4.3.1.2.1. Análisis físico-químicos	51
4.3.1.2.2. Balance iónico	53
4.3.1.2.3. Diagrama Eh-pH (Diagrama de Pourbaix)	54
4.3.2. Acondicionamiento, extracción del medio natural y caracterización de los medios adsorbentes	54
4.3.2.1. Dióxido de titanio (DOW)	54
4.3.2.2. Óxido-hidróxido de hierro (Goethita)	55
4.3.2.3. Maracuyá (pectina)	55

4.3.2.3.1. El método de extracción por la técnica convencional	56
4.3.2.3.2. El método de extracción con arrastre de vapor	59
4.3.2.4. Análisis elemental	63
4.3.2.5. Análisis del área superficial y porosidad	63
<b>4.4. Obtención de las cinéticas e isothermas de adsorción</b>	<b>63</b>
4.4.1. Cinéticas de adsorción	64
4.4.2. Isothermas de adsorción	64
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>65</b>
<b>5.1. Caracterización</b>	<b>65</b>
5.1.1. Análisis físico-químicos del agua natural	65
5.1.2. Balance iónico de cationes y aniones	66
5.1.3. Especies químicas de arsénico en el agua natural	66
5.1.4. Análisis elemental de los adsorbentes	68
5.1.5. Área superficial y porosidad	69
<b>5.2. Cinéticas de adsorción del agua sintética</b>	<b>70</b>
<b>5.3. Isothermas de adsorción del arsénico en agua sintética</b>	<b>80</b>
<b>5.4. Cinéticas de adsorción de arsénico en agua natural</b>	<b>92</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>96</b>
<b>7. REFERENCIAS</b>	<b>97</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1. Origen del arsénico en restos minerales	6
Figura 2.2. El arsénico en el mundo	7
Figura 2.3. Ubicación de zonas con concentraciones elevadas de arsénico en México	8
Figura 2.4. Diagrama Eh-pH del sistema As-H <sub>2</sub> O	10
Figura 2.5. Fuentes naturales y antropogénicas de exposición a arsénico	11
Figura 2.6. Metabolismo del arsénico inorgánico	13
Figura 2.7. Fotos de lesiones causadas por la ingesta de agua con alta concentración de arsénico en la Comarca Lagunera (HACRE)	16
Figura 2.8. Campos de aplicación de los procesos de separación con membrana	22
Figura 2.9. Representación esquemática de los seis modelos de isotermas de adsorción	37
Figura 2.10. Isotermas típicas para los modelos de adsorción de Langmuir y BET	38
Figura 2.11. Formas lineales que representan gráficamente los modelos de adsorción	39
Figura 4.1. Diagrama de la metodología experimental	47
Figura 4.2. Localización de la Sierra de Huautla	48
Figura 4.3. Dióxido de Titanio (DOW)	49
Figura 4.4. Goethita natural de Cuba	50
Figura 4.5. <i>Passiflora edulis</i> , Sims	50
Figura 4.6. <i>Passiflora edulis</i> , <i>Flavicarpa Degener</i>	51
Figura 4.7. Fotómetro Arsenator.	53
Figura 4.8. Adsorbente DOW lavado	55
Figura 4.9. Proceso de secado del DOW	55
Figura 4.10. Tamizador para llevar a cabo la granulometría	55
Figura 4.11. Pulpa de maracuyá	58
Figura 4.12. Albedo ya separado	58
Figura 4.13. Albedo en proceso de ebullición	58
Figura 4.14. Proceso de oxidación	58
Figura 4.15. Proceso de hidrólisis ácida	58
Figura 4.16. Pectina ya acidulada	59
Figura 4.17. Precipitación ácida	59
Figura 4.18. Proceso de filtrado	59
Figura 4.19. Proceso de secado con la pectina ácida	59
Figura 4.20. Solución de FeCl <sub>3</sub>	59
Figura 4.21. Pectina ácida ya enriquecida y seca	59



Figura 4.22. Maracuyá sin pulpa	61
Figura 4.23. Albedo ya separado	61
Figura 4.24. Montaje de arrastre de vapor	61
Figura 4.25. Albedo en proceso de oxidación	62
Figura 4.26. Proceso de hidrólisis alcalina	62
Figura 4.27. Líquido de pectina alcalina	62
Figura 4.28. Precipitación alcalina	62
Figura 4.29. Embudo de separación	62
Figura 4.30. Proceso de secado con la pectina alcalina	62
Figura 4.31. Pectina alcalina en solución de $\text{FeCl}_3$	62
Figura 4.32. Pectina alcalina ya enriquecida y seca	62
Figura 4.33. Equipo de Jarras Phipps & and Bird para realizar pruebas en Batch	64
Figura 5.1. Diagrama Eh-pH del As en el agua natural	67
Figura 5.2. Distribución de especies químicas de $\text{As}^{5+}$	67
Figura 5.3. Cinéticas de adsorción del DOW para diferentes masas	72
Figura 5.4. Cinéticas de adsorción de la Goethita para diferentes masas	72
Figura 5.5. Cinéticas de adsorción de la pectina ácida para diferentes masas	73
Figura 5.6. Cinéticas de adsorción de la pectina alcalina para diferentes masas	73
Figura 5.7. Cinética pseudo-segundo orden del DOW para diferentes masas	75
Figura 5.8. Cinética pseudo-segundo orden de la Goethita para diferentes masas	75
Figura 5.9. Cinética pseudo-segundo orden de la pectina ácida para diferentes masas	76
Figura 5.10. Cinética pseudo-segundo orden de la pectina alcalina para diferentes masas	76
Figura 5.11. Isoterma lineal para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente DOW	81
Figura 5.12. Isoterma linealizada de Langmuir para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente DOW	82
Figura 5.13. Isoterma linealizada de Freundlich para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente DOW	82
Figura 5.14. Isoterma lineal para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente del adsorbente Goethita	83
Figura 5.15. Isoterma linealizada de Langmuir para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente Goethita	83
Figura 5.16. Isoterma linealizada de Freundlich para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente Goethita	84
Figura 5.17. Isoterma lineal para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente pectina ácida	84
Figura 5.18. Isoterma linealizada de Langmuir para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente pectina ácida	85
Figura 5.19. Isoterma linealizada de Freundlich para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente pectina ácida	85
Figura 5.20. Isoterma lineal para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente pectina alcalina	86
Figura 5.21. Isoterma linealizada de Langmuir para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente pectina alcalina	86
Figura 5.22. Isoterma linealizada de Freundlich para $\text{As}^{5+}$ del adsorbente pectina alcalina	87

Figura 5.23. Cinética de adsorción de $\text{As}^{5+}$ en Goethita	93
Figura 5.24. Cinética de adsorción de $\text{As}^{5+}$ en pectina ácida	93
Figura 5.25. Cinética pseudo-segundo orden de la Goethita	94
Figura 5.26. Cinética pseudo-segundo orden de la pectina ácida	94

## Índice de Tablas

Tabla 2.1. Especies de arsénico importantes por su toxicidad	11
Tabla 2.2. Tamaño de partícula retenido en función de la granulometría	19
Tabla 2.3. Comparación de parámetros característicos de tecnologías con membranas	22
Tabla 2.4. Tecnologías disponibles para la eliminación de arsénico	28
Tabla 2.5. Efecto de grupos constituyentes en la adsorbabilidad	33
Tabla 4.1. Correlación parámetro metodología	52
Tabla 4.2. Principales iones del agua	53
Tabla 4.3. Relación de masas en las jarras	64
Tabla 5.1. Caracterización fisicoquímica del agua de Huautla	65
Tabla 5.2. Valores de cationes y aniones presentes en el agua	66
Tabla 5.3. Minerales disueltos	66
Tabla 5.4. Análisis elemental en porcentaje en peso de la Goethita	68
Tabla 5.5. Análisis elemental en porcentaje en peso de la pectina de maracuyá	69
Tabla 5.6. Análisis de área superficial y porosidad	69
Tabla 5.7. Diámetro de poro de cada adsorbente	69
Tabla 5.8. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de DOW	70
Tabla 5.9. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de Goethita	71
Tabla 5.10. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de pectina ácida	71
Tabla 5.11. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de pectina alcalina	71
Tabla 5.12. Ecuaciones obtenidas para cada masa de DOW	77
Tabla 5.13. Ecuaciones obtenidas para cada masa de Goethita	77
Tabla 5.14. Ecuaciones obtenidas para cada masa de pectina ácida	77
Tabla 5.15. Ecuaciones obtenidas para cada masa de pectina alcalina	77
Tabla 5.16. Constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden	77
Tabla 5.17. Datos de cinéticas de adsorción de arsénico	79
Tabla 5.18. Valores en equilibrio del DOW	80
Tabla 5.19. Valores en equilibrio de la Goethita	80
Tabla 5.20. Valores en equilibrio de la pectina ácida	80
Tabla 5.21. Valores en equilibrio de la pectina alcalina	80
Tabla 5.22. Datos de las isotermas del DOW	80
Tabla 5.23. Datos de las isotermas de la Goethita	81

Tabla 5.24. Datos de las isothermas de la pectina ácida	81
Tabla 5.25. Datos de las isothermas de la pectina alcalina	81
Tabla 5.26. Constantes de las isothermas de adsorción lineal	87
Tabla 5.27. Ecuaciones obtenidas para el modelo lineal	87
Tabla 5.28. Constantes de las isothermas de adsorción por Langmuir	87
Tabla 5.29. Ecuaciones obtenidas para el modelo de Langmuir	88
Tabla 5.30. Constantes de las isothermas de adsorción por Freundlich	88
Tabla 5.31. Ecuaciones obtenidas para el modelo de Freundlich	88
Tabla 5.32. Comparación de la $q_{\text{modelo}}$ con la $q_{\text{teórica}}$	89
Tabla 5.33. Constantes de Isothermas obtenidas con diferentes medios adsorbentes	91
Tabla 5.34. Resultados de la cinética de adsorción de $\text{As}^{5+}$ en Goethita	92
Tabla 5.35. Resultados de la cinética de adsorción de $\text{As}^{5+}$ en pectina ácida	92
Tabla 5.36. Ecuaciones obtenidas para los adsorbentes en estudio	95
Tabla 5.37. Constantes de velocidad de las cinéticas de pseudo-segundo orden	95

## Índice de Ecuaciones

Ecuación 2.1 Forma general de las isothermas	37
Ecuación 2.2. Modelo BET	39
Ecuación 2.3. Forma lineal	39
Ecuación 2.4. Langmuir	39
Ecuación 2.5. Forma Lineal	40
Ecuación 2.6. Forma Lineal	40
Ecuación 2.7. Cantidades pequeñas	40
Ecuación 2.8. Grandes cantidades	40
Ecuación 2.9. Área específica	40
Ecuación 2.10. Freundlich	41
Ecuación 2.11. Freundlich lineal	42
Ecuación 2.12. Sustitución de Freundlich	42
Ecuación 4.1. Balance iónico	53
Ecuación 5.1. Pseudo-segundo orden	74
Ecuación 5.2. Tasa inicial	74
Ecuación 5.3. Tiempo medio de adsorción	89

## Nomenclatura

APHA	American Public Health Association
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AWWA	American Water Works Association
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
DNA	ácido desoxirribonucleico
DQO	demanda química de oxígeno
EBCT	empty bed contact time
Eh	potencial redox
EPA	Environmental Protection Agency
H.A.C.R.E.	Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico
IMTA	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
IPICYT	Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LANBAMA	Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental
MSDS	Material Safety Data Sheet
NAS	Network Attached Storage
OMS	Organización Mundial de la Salud
pH	potencial de hidrógeno
PLC	Controlador Lógico Programable
S.D.I.	Silt Density Index
SAG	Secretaría de Agricultura y Ganadería
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
UE	Unión Europea
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UNICEF	United Nations International Children's Emergency Fund
UV	luz ultravioleta
WEF	Water Environment Federation
°C	grados centígrados
Å	armstrong
C <sub>e</sub>	concentración de soluto en equilibrio
cm	centímetros
cm <sup>3</sup> /g	centímetro cúbico por gramo
C <sub>o</sub>	concentración inicial de soluto en la solución
C <sub>s</sub>	concentración de saturación de soluto
D <sub>o</sub>	dosificación de carbón
E <sub>a</sub>	energía de activación
g	gramos
g/L	gramos por Litro
g/mg min	gramos por miligramos minuto
g/mol	gramos por mol
g/Ton	gramos por tonelada
h	tasa inicial de adsorción
k	constante de velocidad de adsorción
k <sub>ad</sub>	constante de velocidad de adsorción

$K_F$	constante de Freundlich
L	Litros
m	masa del adsorbente
$m^2/g$	metros cuadrados por gramo
$mg/g \text{ min}$	miligramos por gramos minuto
$mg/g$	miligramos por gramo
$mg/L$	miligramos por Litro
$mmHg/s$	milímetros de mercurio por segundo
$mol/L$	moles por Litro
$mol/m^2$	mol por metro cuadrado
qe	capacidad de adsorción al equilibrio
$q_m$	capacidad máxima de adsorción al equilibrio
R	constante universal de los gases ideales
$R^2$	coeficiente de determinación
t	tiempo
T	temperatura
V	volumen de la fase líquida
$\Delta H$	Calor de adsorción
$\mu$	microgramos
$\mu S/cm$	micro siemens por centímetro

## Resumen

El origen natural del arsénico en el agua subterránea está ligado a la litología de los materiales geológicos que conforman el acuífero y a los procesos de oxidación-reducción que afectan a este elemento. Otros orígenes están ligados a factores antropogénicos como son los lixiviados de residuos de minas o el uso de plaguicidas que afectan principalmente a las aguas subterráneas. La exposición crónica a arsénico, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas a la salud. La mayor amenaza del arsénico para la salud pública, proviene del agua que es bebida, generalmente como resultado de la ingestión prolongada de agua con bajas concentraciones de arsénico inorgánico. La OMS establece que el límite máximo permisible es de 0.010 mg/L, mientras que la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece que el límite es de 0.025 mg/L. El objetivo del trabajo consistió en estudiar la remoción de arsénico del agua mediante diferentes medios adsorbentes a nivel laboratorio para que cumpla los requerimientos de los límites permisibles que marca la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. En el presente trabajo de investigación se utilizaron dos tipos de agua: sintética y natural; para la sintética, se preparó una solución con arsenato de sodio heptahidratado y agua desionizada, con una concentración de As de 0.22 mg/L, y para el agua natural, se recolectó de Huautla, Morelos. Se emplearon 3 tipos de adsorbentes (DOW, Goethita y pectina de maracuyá). Posteriormente se realizó la extracción de la pectina por dos diferentes métodos: convencional - ácida y arrastre de vapor - alcalina. Una vez extraída la pectina, se caracterizaron los tipos de agua y cada adsorbente Y por último se llevaron a cabo los experimentos para obtener las cinéticas e isothermas de adsorción de acuerdo a modelos conocidos. Los resultados mostraron, en cuanto a las cinéticas de adsorción, que fueron de pseudo-segundo orden con valores de sus velocidades de adsorción de arsénico,  $k_{ad}$  de: DOW - 0.652; Goethita - 7.409; maracuyá: pectina ácida - 2.107; pectina alcalina - 0.550 g/mg min. Para el agua natural se obtuvieron  $k_{ad}$  de: Goethita - 1.863; pectina ácida - 0.082 g/mg min. En cuanto a las isothermas de adsorción, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Freundlich con coeficientes de determinación ( $R^2$ ) entre 0.7992 a 0.9938. Las constantes de capacidad de adsorción,  $K_F$ , obtenidas son: DOW - 6.960; Goethita - 12.27; maracuyá: pectina ácida - 2.08; pectina alcalina - 2.032.

Se observa que el mejor adsorbente tanto para el agua sintética como para el agua natural fue la Goethita, dado que en un tiempo de 20 minutos alcanza una remoción de arsénico del 99% y cumple con los requerimientos de los límites máximos permisibles que marca la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.



# 1. INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento natural que pertenece al Grupo VA de la tabla periódica, su número atómico es 33 y su peso atómico es 74.9. Los compuestos de arsénico se catalogan en orgánicos e inorgánicos, dependiendo de la ausencia o presencia de enlaces arsénico-carbono (Tchounwou *et al.*, 1999).

Se clasifica como un metaloide, ya que posee propiedades químicas y físicas tanto de los metales como de los no metales. En los estados de oxidación +3 y +5 el arsénico forma fundamentalmente arsenitos ( $\text{As}^{3+}$ ) y arsenatos ( $\text{As}^{5+}$ ), respectivamente.

Tanto en su forma orgánica como inorgánica, es un elemento tóxico a la salud que persiste en el ambiente como resultado de contaminación natural y antropogénica (Söros *et al.*, 2003).

La exposición crónica a arsénico, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas a la salud (Rivera y Piña, 2004). Las fuentes antropogénicas comunes incluyen incineradores de basura, combustión, refinerías y gasolinas (Ozaki *et al.*, 2004). Las emisiones a la atmósfera pueden incorporarse a suelos y aguas superficiales a través de procesos de depósito por vía seca o húmeda (Carbonell *et al.*, 1995). Las fuentes naturales incluyen la lixiviación de minerales que contienen arsénico, que afecta principalmente a las aguas subterráneas (Thirunavukkarasu *et al.*, 2002).

Se han desarrollado estudios de toxicidad y de costos para la implantación de sistemas de remoción de arsénico en las plantas potabilizadoras por organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (UE), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), entre otros organismos internacionales (Mohan y Pittman 2007). Gracias a lo anterior se han establecido los límites máximos permisibles de arsénico en agua para consumo humano.

Para estos propósitos la OMS establece que el límite máximo permisible es de 0.010 mg/L, mientras que la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece que el límite es de 0.025 mg/L.

En México se estima que alrededor de 500,000 habitantes de comunidades rurales del país ingieren agua con concentraciones superiores a 0.05 mg/L de As, lo cual representa un grave problema de salud pública. Dentro de los compuestos arsenicales inorgánicos más comunes destacan la arsina, arsenatos y arsenitos que se presentan en la atmósfera, en el agua y suelo, combinados con elementos como el plomo, zinc, hierro, antimonio, azufre, cobre, plata y oro (Soto, 2004).

Existen diferentes procesos generadas para la remoción del arsénico, entre las más

importantes se tienen (Amy *et al.*, 1999):

- Oxidación
- Coagulación
- Ablandamiento con cal
- Adsorción
- Ósmosis inversa
- Intercambio Iónico
- Filtración

Estos procesos son más efectivos para realizar la eliminación de  $\text{As}^{5+}$  que del  $\text{As}^{3+}$ . Sin embargo, el arsenito puede pre-oxidarse. Así, agentes oxidantes como el cloro, el cloruro férrico y el permanganato de potasio se han empleado con este propósito. Sin embargo, la pre-oxidación con cloro puede generar subproductos no deseados (compuestos organoclorados), por lo que se recomienda el uso del ozono y del peróxido de hidrógeno (EPA, 2001).

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo general

Realizar la remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano, mediante tres medios adsorbentes a escala de laboratorio para que cumpla los requerimientos de los límites máximos permisibles que indica la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Producir un medio natural empleando la pectina del maracuyá, que permita la adsorción eficiente de arsénico.
- ✓ Realizar la cinéticas e isotermas de adsorción y determinar a qué modelo se ajustan mejor.
- ✓ Determinar el mejor adsorbente de los tres evaluados, para la adsorción de  $\text{As}^{5+}$ , con base en los resultados de cinéticas e isotermas de adsorción
- ✓ Analizar el mecanismo de adsorción de  $\text{As}^{5+}$  sobre los medios adsorbentes en estudio.

## 1.2. JUSTIFICACIÓN

La toxicidad del arsénico es conocida a través de los incidentes por envenenamiento de seres humanos y por el uso que se le ha dado en medicina. En la actualidad, los reportes epidemiológicos de cáncer y problemas como la enfermedad de pie negro y lesiones cutáneas, asociados al arsénico han generado un creciente interés sobre los efectos que la exposición crónica de este elemento causa, debido a la ingesta y uso de agua contaminada, por lo que ya se considera un problema de salud pública (Tseng, 1977; Kumar y Suzuki, 2002).

La mayor amenaza del arsénico para la salud pública, proviene del agua que es bebida,

generalmente como resultado de la ingestión prolongada de agua con bajas concentraciones de arsénico inorgánico. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido como máxima concentración de arsénico en agua para consumo humano de 0.010 mg/L.

La reducción de los niveles de arsénico en aguas para consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial (Thirunavukkarasu *et al.*, 2002). En México se han reportado problemas de contaminación por arsénico en agua en las siguientes regiones: Comarca Lagunera (Rosas *et al.*, 1999), Zimapán, Hidalgo (Romero *et al.*, 2008), Guanajuato, Guanajuato (Mahlknecht *et al.*, 2004), Zacatecas, Zacatecas (Castro *et al.*, 2003) y Cuautla, Morelos (García y Armienta 1996).

En virtud de lo anterior, es necesario llevar a cabo estudios encaminados a la remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante procesos como la adsorción debido a que es una tecnología eficiente, económica, como se demostró en el estudio de tecnologías realizado por D' Ambrosio (2005).

En el presente trabajo, se probaron tres tipos de adsorbentes para remover el arsénico, con el fin de obtener un agua tratada que cumpla con los requisitos máximos permisibles de 0.025 mg/L establecidos por la NOM-127-SSA-1994.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Arsénico

El arsénico (As) es un elemento natural distribuido extensamente en la corteza de la Tierra. Su concentración en la superficie de la Tierra es de 1.5 a 2.0 mg/L, siendo principalmente inorgánico, sin embargo su distribución en el mundo no es uniforme (Jones, 2007). En el ambiente, el arsénico se combina con oxígeno, cloro, y azufre para formar compuestos inorgánicos de arsénico. Por el contrario, en animales y en plantas el arsénico se combina con el carbono y el hidrógeno para formar compuestos orgánicos de arsénico. A pesar de su distribución natural, el arsénico es un elemento tóxico que causa preocupación, estando clasificado como un carcinógeno humano (*International Agency for Research on Cancer*). La Agencia para Substancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 2005), cataloga al arsénico dentro de las 10 substancias más dañinas, situándola de hecho en la posición número 1.

El arsénico puede combinarse con otros elementos formando compuestos arsenicales, orgánicos o inorgánicos, que por lo general, son los más tóxicos y predominan en el agua. El consumo prolongado de agua potable con altas cantidades de arsénico, mayores a 0.01 mg/L puede causar arseniosis, una enfermedad crónica que ocasiona enfermedades de la piel, gangrena y hasta cáncer de riñón y cáncer vesical.

El origen natural del arsénico en el agua subterránea está ligado a la litología de los materiales geológicos que conforman el acuífero y a los procesos de oxidación-reducción que afectan a este elemento (Smedley y Kinninbuerg, 2002). El origen más común del arsénico es la oxidación de minerales con alto contenido en arsénico como pueden ser la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y la oropimenta ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) que pueden aparecer en diferentes ambientes geológicos (Peters y Blum, 2003; Scareck *et al.*, 2004) Figura 2.1. En estos casos, generalmente, se puede apreciar una estrecha relación entre el pH y las concentraciones de As y Fe en el agua, debida a las características hidrogeoquímicas de este elemento (Smedley y Kinninbuerg, 2002). Otros orígenes están ligados a factores antrópicos como son la lixiviación de residuos de minas (Armienta *et al.*, 1997) o el uso de plaguicidas (Liu *et al.*, 2003). Entre las principales fuentes antropogénicas de arsénico tenemos a los conservadores de madera y pigmentos, los productos de la industria metalúrgica y el uso de insecticidas y herbicidas que contienen éste elemento.

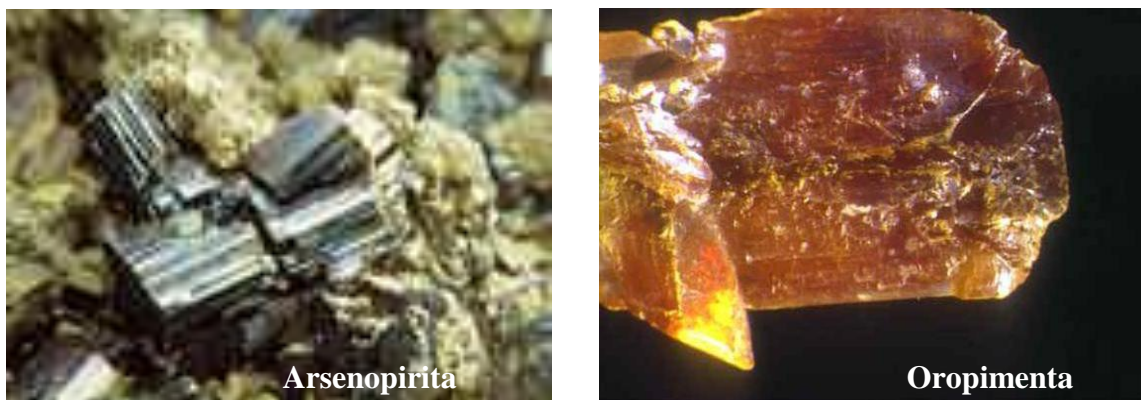


Figura 2.1. Origen del arsénico en restos minerales (Peters y Blum, 2003; Scareck *et al.*, 2004)

### 2.1.1. El arsénico en el mundo

La contaminación del agua de beber con arsénico se considera un problema mundial de salud pública. En países como Taiwán, Bangladesh, China, Japón, Finlandia, India, Cambodia, Nepal, Mongolia, Nueva Zelanda, Vietnam, Filipinas, Argentina, Chile, Estados Unidos y México se conoce que existe dicha exposición (Cebrián *et al.*, 1994, Jones, 2007, Yoshida *et al.*, 2004). En diversas regiones de México se han encontrado concentraciones elevadas de arsénico en el agua subterránea, siendo el caso más severo el de La Comarca Lagunera, en los estados de Coahuila (Gutiérrez *et al.*, 1989, Ostrosky *et al.*, 1991) y Durango (Gutiérrez *et al.*, 1989).

En Europa los países más afectados, según el estudio, son Hungría, Serbia y Croacia. En Hungría más de un millón de personas beben agua que sobrepasa los límites de contaminación indicados por Naciones Unidas. Según la OMS, el agua es perjudicial si contiene más de 0.010 mg/L de arsénico. En el Este europeo empero, el líquido contiene, a menudo, 30 veces más de dicho límite.

A pesar de los estragos de salud que causan las altas concentraciones de arsénico en el agua, sólo a partir del 2009 los gobiernos están obligados ante la ONU a hacer cumplir las medidas sanitarias que exigen concentraciones más bajas en los niveles de dicho metaloide.

Alemania presenta también riesgos asociados a la presencia de arsénico en el agua. De acuerdo con Hermann Dieter, director del Departamento de Toxicología del Ministerio Federal de Medio Ambiente, “el riesgo es limitado, por fortuna, al norte de Baviera y al contiguo Estado de Turingia”. En Alemania empero, las empresas de tratamiento de aguas están obligadas por ley desde 1996, a mantener los niveles exigidos de calidad del agua.

La presencia de residuos arsénicos industriales es uno de los grandes problemas en países industrializados como Alemania, en donde antiguas plantas de fabricación de tintas son aún un dolor de cabeza para los habitantes. Ese es el caso de una fábrica clausurada en 1930 y en cuyos antiguos predios aún se encuentra arsénico, 82 años después.

Pero la contaminación también se ha llevado desde Europa a todos los mares. En Alemania se fabricaron pinturas anticorrosivas para barcos basadas en sustancias arsenicales.

Otra es la situación en Bangladesh, en donde unos 35 millones de personas consumen agua con índices de arsénico mayores a 0.010 mg/L. Se calcula que en Bangladesh existen 1.5 millones de casos de lesiones cutáneas relacionadas con la presencia de arsénico en el agua potable.

En América Latina el arsénico también causa estragos; el reporte de la ONU menciona a Argentina, Chile y México como países en los cuales se han encontrado “aguas subterráneas contaminadas con arsénico”.

En la Figura 2.2 se muestra un plano donde se ve la distribución de arsénico en el mundo. Este mapa se publicó en el Periódico “Hoy” de la ciudad de La Plata, Argentina el 18/08 /06.

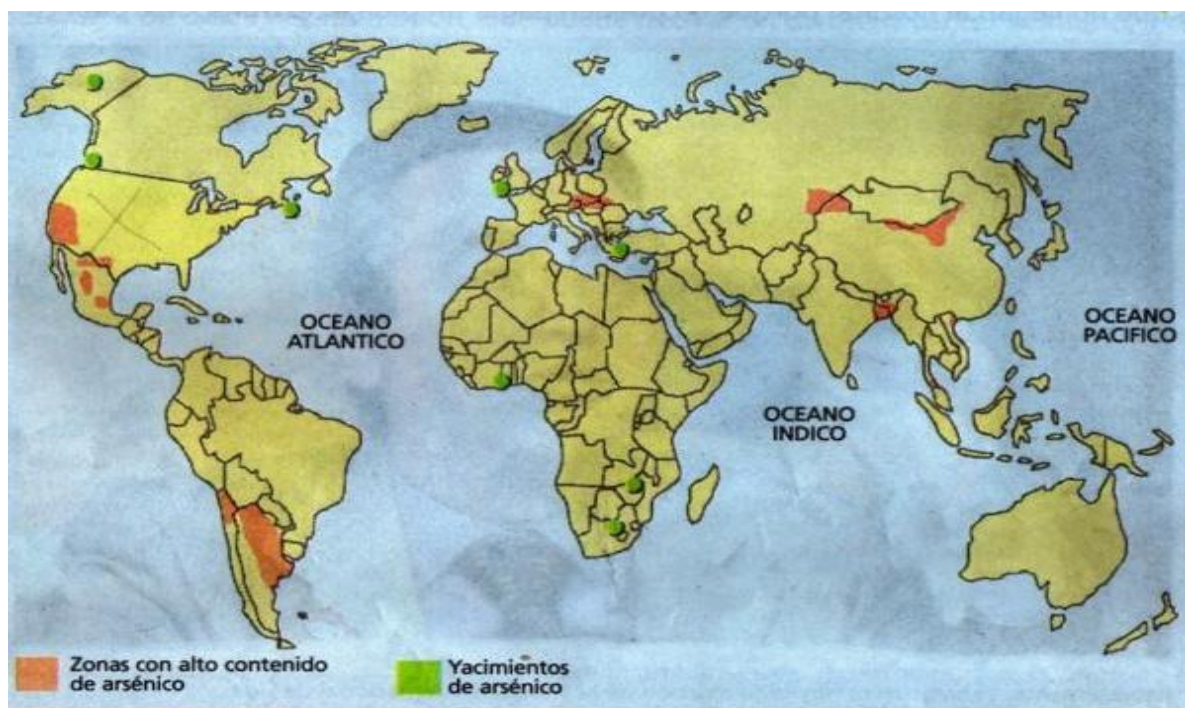


Figura 2.2. El arsénico en el mundo (URL-1)

### 2.1.2. El arsénico en México

Para México el límite máximo permisible hasta el año 2000 era de 0.050 mg/L (NOM 127-SSA1-1994), pero con la modificación de la norma, el límite permisible de arsénico se fue reduciendo anualmente 0.005 mg/L, de tal manera que para el 2005 era de 0.025 mg/L. Cabe añadir que existe una nueva propuesta aún no aprobada en donde se sugiere un límite máximo permisible de 0.010 mg/L de arsénico en el agua para uso y consumo humano (PROY- NOM-250-SSA1-2007).

En la Figura 2.3 se muestra que en México se han identificado concentraciones de arsénico en fuentes de abastecimiento de agua potable, que alcanzan valores de 0.348 mg/L, rebasando el límite máximo permisible de la Norma Oficial Mexicana en  $\approx 14$  veces.

Se estima que alrededor de 500,000 habitantes de las zonas rurales que habitan los estados anteriormente nombrados se encuentran expuestos a concentraciones de arsénico mayores de 0.050 mg/L por el agua que ingieren (Del Razo, *et al.*, 1990; Cebrián *et al.*, 1994; Rodríguez *et al.*, 1996).



**Figura 2.3.** Ubicación de zonas con concentraciones elevadas de arsénico en México: (1) Comarca Lagunera, (2) Valle del Guadiana, (3) Hermosillo, (4) Meoquí, (5) Zimapán, (6) San Antonio-Triunfo, (7) Sta Ma. De la Paz, (8) Morales, (9) Los Azufres, (10) Los Humeros, (11) Altos de Jalisco, (12) Acozulco, (13) Río Verde, (14) Independencia, (15) Salamanca, (16) Acámbaro y (17) Huautla (Armienta y Ramiro, 2004)

En México, varios acuíferos (norias, pozos y manantiales) contaminados con arsénico inorgánico son utilizados como fuentes de abastecimiento. En estas regiones, la mayoría del agua potable parte de un depósito en el cual se mezclan flujos de agua no contaminada con agua proveniente de depósitos filtrantes con diversos gastos y grados de contaminación con arsénico. Sin embargo, en localidades más rurales el agua aún se obtiene directamente de norias y pozos contaminados (Armienta y Ramiro, 2004, Garrido y Aviles, 2008a). Aun cuando en algunas regiones la fuente de abastecimiento ya no contiene concentraciones de arsénico que superen la norma mexicana, en las tuberías de hierro colado y acero galvanizado con antigüedad hasta de 50 años ocurre desprendimiento de arsénico, el cual se incrustó por el previo uso de pozos con grandes cantidades de arsénico como fuente de abastecimiento de agua. Dichos desprendimientos ocasionan que el agua en las tomas domiciliarias sigan estando contaminadas con arsénico (Fuentes, 2005).

## 2.2. Química del arsénico

El arsénico se clasifica como un metaloide, ya que posee propiedades químicas y físicas tanto de los metales como de los no metales.

Presenta cuatro estados de oxidación (+5, +3, 0, -3) y bajo condiciones normales siendo los más comunes sus estados trivalentes  $\text{As}^{3+}$  (arsenitos) y pentavalente  $\text{As}^{5+}$  (arsenatos). En aguas naturales de pH 5 a 9 predominan las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . Su carácter químico está determinado por el hecho de que cambia rápidamente de un estado de oxidación a otro, a través de reacciones químicas o biológicas que ocurren en el ambiente. Así, el control del equilibrio en la solubilidad y movilidad del arsénico depende de las condiciones de óxido-reducción, el pH y la actividad biológica entre otras.

Es un elemento natural que pertenece al Grupo VA de la tabla periódica, su número atómico es 33 y su peso atómico es 74.9. Los compuestos de arsénico se catalogan en inorgánicos u orgánicos, dependiendo de la ausencia o presencia de enlaces arsénico-carbono (Tchounwou *et al.*, 1999).

Uno de los aspectos fisicoquímicos relevantes en su actividad biológica es la reactividad del  $\text{As}^{3+}$  (arsenito) como un metal iónico suave, el cual forma enlaces fuertes con grupos funcionales como los tiolatos de residuos de cisteínas y los nitrógenos del imidazol de los residuos de histidina (Rosen, 2002).

Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son el arsénico trivalente  $\text{As}^{3+}$ , encontrado en aguas subterráneas, y el arsénico pentavalente  $\text{As}^{5+}$  que prevalece en aguas superficiales. El  $\text{As}^{5+}$  es presentado como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ; sus correspondientes productos de disociación son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ . El  $\text{As}^{3+}$  aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ; sus productos de disociación son  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ , considerado el más tóxico (Cullen y Reimer, 1989).

La química del arsénico en medio acuoso es compleja y depende de varios factores, incluyendo pH y potencial redox (Eh). De acuerdo al diagrama potencial redox-potencial hidrógeno (Eh-pH) mostrado en la Figura 2.4, el arsénico es un elemento semimoble; es decir, se requieren condiciones de oxidación o reducción de moderadas a altas para solubilizarlo. La presencia del oxígeno atmosférico u otro oxidante promueve su disolución (Pourbaix, 1966).



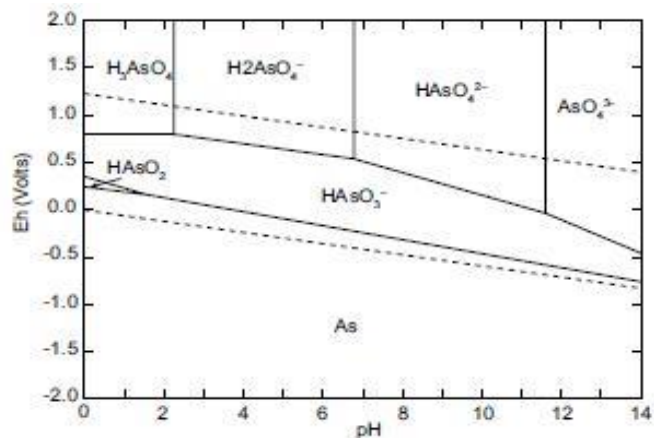


Figura 2.4. Diagrama Eh-pH del sistema As-H<sub>2</sub>O (Ferguson y Galvis, 1972)

Las reacciones ácido-base del arsénico son muy rápidas, pero las de óxido-reducción son lentas, a menos que se aplique un oxidante fuerte. Las investigaciones demuestran que el As<sup>3+</sup> es estable por varios días en presencia de oxígeno, es decir, a un potencial redox lo suficientemente alto para causar la oxidación espontánea a As<sup>5+</sup>, sin embargo, esta se lleva a cabo lentamente. En aguas que contienen oxígeno, el As<sup>5+</sup> es predominante, existiendo en formas aniónicas como H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en el pH común del agua (pH 5-12). Bajo condiciones anóxicas, el As<sup>3+</sup> es estable, con especies no iónicas (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) y aniónicas (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>), las cuales predominan por arriba y por debajo de un pH de 9.22, respectivamente. Soluciones fuertemente ácidas o alcalinas, así como la presencia de sales de cobre, carbón o altas temperaturas pueden incrementar la tasa de oxidación (Ferguson y Galvis, 1972).

Sustancias como el cloro, el óxido de manganeso, el permanganato y otro tipo de oxidantes pueden transformar directamente el As<sup>3+</sup> en As<sup>5+</sup> en ausencia de oxígeno. Dentro de zonas oxigenadas, el As<sup>3+</sup> es estable y puede permanecer en solución o coprecipitar con los óxidos de hierro o manganeso si éstos se encuentran presentes. Altas concentraciones de ortofosfatos pueden competir con el As<sup>5+</sup> por los sitios de sorción en esta zona, incrementando las concentraciones de arsénico soluble, así como su movilización (Ferguson y Galvis, 1972).

### 2.3. Toxicidad del arsénico

Las fuentes de exposición al arsénico pueden ser tanto naturales como antropogénicas. El arsénico ocurre naturalmente en el suelo, en rocas y en minerales y es liberado al aire, agua y suelos como resultado de la actividad volcánica y la erosión de los depósitos naturales. En la Figura 2.5 se muestran las actividades antropogénicas causantes de liberación de arsénico al medio ambiente incluyen la manufactura de insecticidas, herbicidas, desecantes de algodón, preservativos de madera, aditivos de aleaciones, vidrio, cerámica y semiconductores (Vahter, 1998).

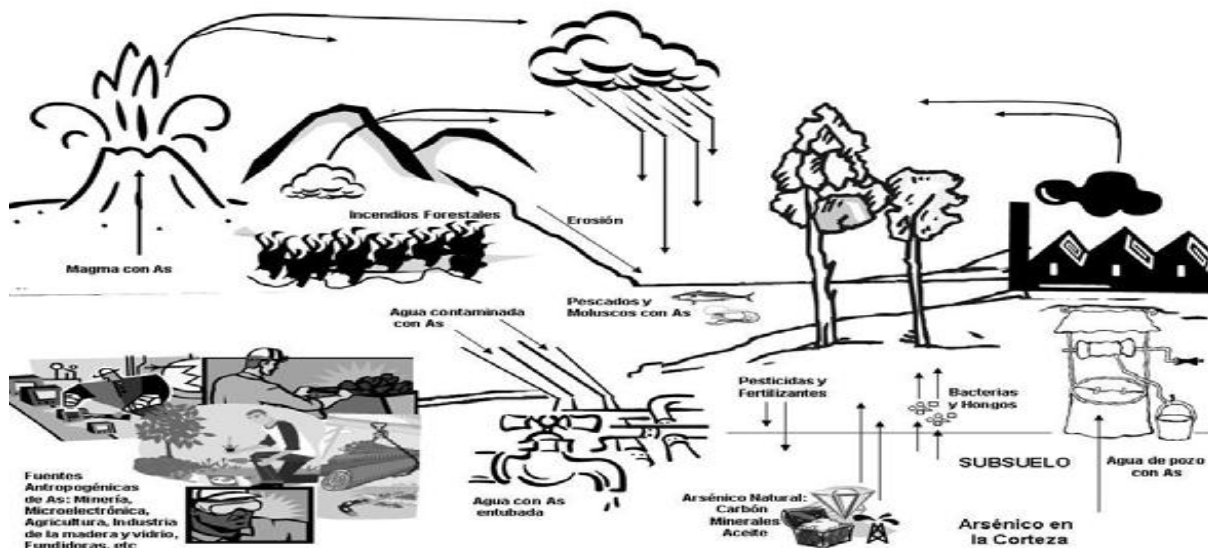


Figura 2.5. Fuentes naturales y antropogénicas de exposición a arsénico (Adaptado de NAS, 1977)

La toxicidad por arsénico en humanos se asocia predominantemente con la exposición a arsénico inorgánico. La forma más común de los compuestos de arsénico inorgánico en el aire es el trióxido de arsénico, mientras que en agua, suelo y/o comida son principalmente los arsenatos y en menor cantidad los arsenitos (Tchounwou *et al.*, 1999); sin embargo, los compuestos de arsénico trivalentes son más tóxicos que los pentavalentes (Hughes, 2002). En la Tabla 2.1 se muestran las especies de arsénico más relevantes en cuanto a toxicidad se refiere.

Tabla 2.1. Especies de arsénico importantes por su toxicidad (Carter *et al.*, 2003)

Fórmula	Nombre	Tipo de compuesto	Estado de oxidación
As(OH) <sub>3</sub>	Ácido arsenioso (arsenito)	Inorgánico	+3
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	Ácido arsénico (arsenato)	Inorgánico	+5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de arsénico	Inorgánico	+3
CH <sub>3</sub> -As(O)(OH) <sub>2</sub>	Ácido monometilarsónico (MMAs <sup>5+</sup> )	Orgánico	+5
CH <sub>3</sub> -As(OH) <sub>2</sub>	Ácido monometilarsonoso (MMAs <sup>3+</sup> )	Orgánico	+3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -As(O)(OH)	Ácido dimetilarsínico (DMAs <sup>5+</sup> )	Orgánico	+5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -As(OH) <sub>2</sub>	Ácido dimetilarsonoso (DMAs <sup>3+</sup> )	Orgánico	+3
As(OH) <sub>3</sub>			

La toxicidad por arsénico puede ocurrir en dos formas: aguda y crónica. La primera es la consecuencia de la ingesta de una alta concentración de arsénico en un tiempo corto mientras que la toxicidad crónica es el resultado de la ingesta de pequeñas cantidades de arsénico en un largo periodo de tiempo. La toxicidad aguda debida a compuestos de arsénico en el ser humano está en función de la capacidad de asimilación del cuerpo humano. La arsina es considerada la forma más tóxica, seguida del arsenito, los arsenatos y los compuestos orgánicos que contengan a este elemento.

Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta e inhalación. El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica y superada por ciertos niveles de concentración. Puede ocasionar afecciones como alteraciones de la piel (relajamiento de los capilares cutáneos y la dilatación de los mismos), lesiones dérmicas (neoplasias de piel), vasculopatías periféricas ("enfermedad del pie negro"), además de enfermedades respiratorias; neurológicas (neuropatías periféricas), cardiovasculares y diversos tipos de cáncer (pulmón, riñón, hígado, vejiga y de piel). Las personas que ingieren de forma prolongada arsénico inorgánico, a través del agua, pueden presentar hiperqueratosis palmo- plantar cuya manifestación principal es la pigmentación de la piel y callosidades localizadas en manos y pies.

La dosis letal para adultos está en el intervalo de 1-4 mg/kg del peso corporal (trióxido de arsénico). La toxicidad del arsenito es 10 veces superior a la del arsenato. La DL<sub>50</sub> (dosis letal que afecta al 50% de la población) del trióxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es de 2 a 3 µg por kilo de peso corporal, aunque en ocasiones cantidades considerablemente mayores no han causado la muerte debido a su expulsión inmediata por medio de vómitos originados por la gran irritación gástrica. Las combinaciones orgánicas de arsénico liberan lentamente el tóxico. En el organismo humano el arsénico elemental ingestado se absorbe lentamente pero luego es eliminado por vía urinaria, heces, sudor y por descamación de la piel. El riñón elimina rápida y completamente el As<sup>+5</sup> y el arsénico orgánico. En cambio en el tracto intestinal se absorben rápidamente los compuestos solubles de arsénico. El tiempo de vida media del arsénico inorgánico en el ser humano es de 2 a 40 días.

### **2.3.1. Efectos biológicos, biotransformación, relación con enfermedades y mecanismos generales de acción**

Las células acumulan arsénico utilizando el sistema de transporte del fosfato (Tchounwou *et al.*, 1999), por acuagliceroporinas (Rosen, 2002) o bien a través del transportador de glucosa GLUT1, este último demostrado en levadura y en ovocitos de *Xenopus Laevis* (Liu, *et al.*, 2006).

La inhalación de niveles altos de arsénico inorgánico puede producir dolor de garganta e irritación de los pulmones, mientras que la ingestión de niveles muy altos de arsénico puede ser fatal. La exposición a niveles más bajos puede producir náusea y vómitos, disminución del número de glóbulos rojos y blancos, ritmo cardíaco anormal, fragilidad capilar y una sensación de hormigueo en las manos y en los pies. La ingestión o inhalación prolongada de niveles bajos de arsénico inorgánico puede producir obscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, en la planta de los pies y en el torso. El contacto de la piel con arsénico inorgánico puede producir enrojecimiento e hinchazón (AgencyFor Toxic Substances and Disease Registry).

Efectos más severos de exposición crónica al arsénico inorgánico se han asociado con enfermedades crónicas-degenerativas, tales como cáncer de piel, vejiga, pulmón, riñón e hígado;

enfermedades vasculares periféricas, neurológicas, cardiovasculares y diabetes *mellitus* (Meliker *et al.*, 2007, Zierold, *et al.*, 2004).

El metabolismo del arsénico juega un papel importante en sus efectos tóxicos. Muchos mamíferos tienen la capacidad de metilar el arsénico inorgánico, sin embargo, existen variaciones en la velocidad y en el grado de metilación entre las especies e incluso entre poblaciones humanas. El arsénico inorgánico se metaboliza por procesos secuenciales que involucran una reducción de dos electrones del arsénico pentavalente al trivalente, seguido de una metilación oxidativa para generar el arsénico orgánico pentavalente. Esta reducción puede ocurrir de manera no enzimática en presencia de un grupo tiol como el glutatión. Sin embargo, se conoce que en el hígado humano existen enzimas reductasas (arsenato, MMA y DMA reductasas). La Figura 2.6 muestra que la metilación del arsénico es enzimática y se realiza por metiltransferasas en presencia de *S*-adenosilmetiotina (SAM) como grupo donador (Clewell *et al.*, 2007, Goering *et al.*, 1999, Hughes, 2002).



Figura 2.6. Metabolismo del arsénico inorgánico. AsV: arsenato, AsIII: arsenito, MMAV: ácido monometilarsónico, MMAIII: ácido monometilarsinoso, DMAV: ácido dimetilarsínico, DMAIII: ácido dimetilarsinoso, GSH: glutatión (Clewell *et al.*, 2007)

Uno de los mecanismos más aceptados por el cual el arsénico lleva a cabo su toxicidad, es induciendo una deficiencia en la respiración celular por medio de la inhibición de varias enzimas mitocondriales y el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa. La toxicidad del arsénico resulta también por interactuar con los grupos sulfhidrilos de las proteínas y de las enzimas y por la sustitución del fósforo en varias reacciones bioquímicas (Tchounwou *et al.*, 1999). Se ha propuesto que el arsénico también es capaz de alterar las corrientes de calcio y los niveles de calcio intracelular libre (Ficker *et al.*, 2004, Goytia *et al.*, 2003).

En la inducción de toxicidad por arsénico, principalmente en relación con cáncer, además del reemplazo de nitrógeno y fósforo y la afinidad por grupos sulfhidrílos, de manera general se han propuesto varios modos de acción como por ejemplo, anormalidades cromosómicas, alteraciones en la reparación del DNA y en el patrón de metilación, estrés oxidativo, ubiquitinación de proteínas clave, respuesta inflamatoria, y modificaciones en la proliferación celular, en la expresión de varios genes, así como en vías de transducción de señales (Clewell *et al.*, 2007, Goering *et al.*, 1999, Hughes, 2002, Ostrosky *et al.*, 1991, Salazar *et al.*, 1997, Tseng, 2004).

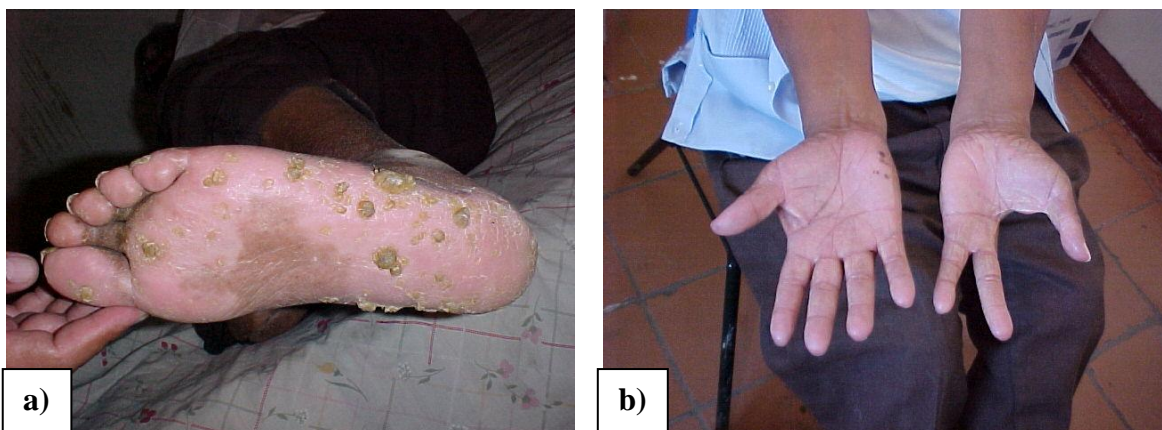
Para el caso de la diabetes, los mecanismos que se han propuesto con base a lo conocido, son el reemplazo de nitrógeno y fósforo, la afinidad por grupos sulfhidrilos y la modificación en la expresión de varios genes (Díaz *et al.*, 2007, Tseng, 2004).

Los compuestos inorgánicos de arsénico se usan principalmente para preservar madera. El arsenato cromado de cobre (CCA) se usa para producir madera «presurizada.» El uso residencial del CCA se discontinuó en Estados Unidos, pero aún tiene usos industriales. Los compuestos orgánicos de arsénico se usan como plaguicidas, principalmente en cosechas de algodón y huertos frutales.

### 2.3.2. Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (H.A.C.R.E.)

Se le llama hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico a la patología específica resultante de la intoxicación crónica por arsénico contenido en el agua de bebida o en los productos alimenticios que lo contienen.

Esta enfermedad se caracteriza por presentar lesiones en piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas, luego de un periodo variable de exposición a concentraciones mayores a 0.025 mg/L en agua de consumo diario. Los efectos tóxicos del arsénico afectan a personas a todas las edades, principalmente a aquellas que viven en la pobreza y con desnutrición (García Salcedo *et al.*, 2010). Como se muestra en la Figura 2.7.





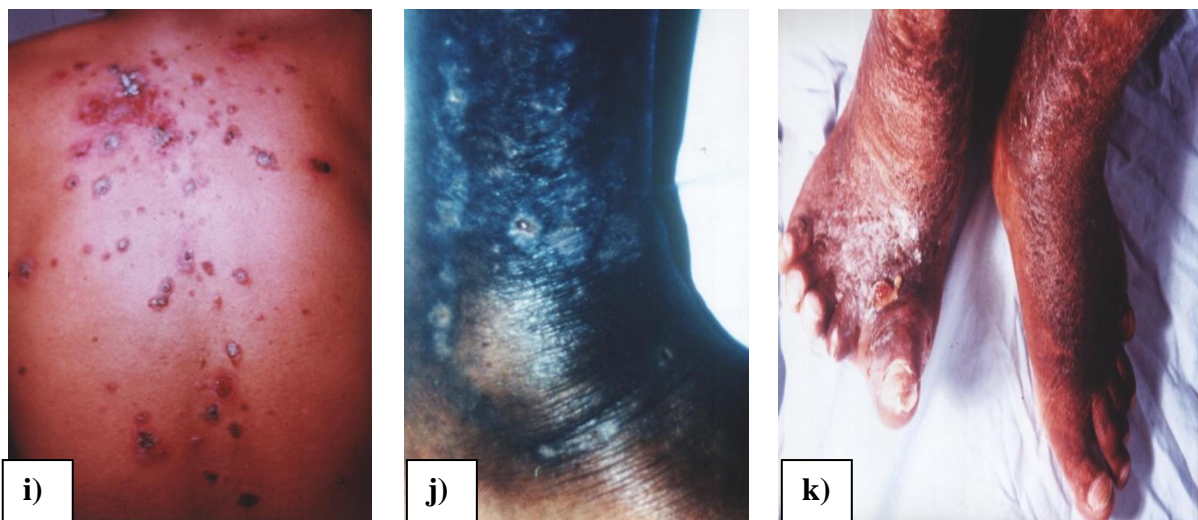


Figura 2.7. Fotos de lesiones causadas por la ingesta de agua con alta concentración de arsénico en la Comarca Lagunera (HACRE): a) h́per queratosis en pie, b) dedos amputados por intoxicaci3n de arsénico, c) h́per pigmentaci3n en pierna, d) hipo pigmentaci3n en pie, e) lesi3n vascular periférica en pecho, f) c3ncer de piel en axila, g) lesi3n vascular periférica en pie, h) lesi3n vascular periférica en cara, i) h́per queratosis en espalda, j) pie negro, k) h́per pigmentaci3n en piernas y pies (García Salcedo *et al.*, 2010)

## 2.4. Tecnologías de remoci3n de arsénico (D' Ambrosio 2005)

A continuaci3n se revisan las tecnologías disponibles en la actualidad y los factores a considerar en el momento de la evaluaci3n y selecci3n de un proceso de tratamiento de agua para remoci3n de arsénico.

### 2.4.1. Oxidaci3n

Es una reacci3n qúmica donde un metal o un no metal ceden electrones, y por tanto aumenta su estado de oxidaci3n.

Los procesos m3s eficientes remueven el arsénico en la forma de arsenato ( $As^{5+}$ ) y no arsenito ( $As^{3+}$ ) ya que éste t́picamente no presenta carga por debajo de pH 9.2. Por lo tanto el tratamiento de remoci3n de arsénico debe incluir una etapa de oxidaci3n para convertir el arsenito en arsenato. La oxidaci3n puede llevarse a cabo mediante:

- ✓ Aireaci3n simple: éste es el m3todo m3s simple y m3s com3nmente usado para incorporar oxígeno pero tiene limitada efectividad en la oxidaci3n del arsénico. Durante este proceso se produce simultáneamente la oxidaci3n del hierro, en caso de estar presente. Existen reportes de hasta un 25% de remoci3n de arsénico con un contenido rico en hierro disuelto (Ahmed, 2001).
- ✓ Otros agentes oxidantes: cloro, hipoclorito, ozono, permanganato de potasio, per3xido de hidr3geno, oxígeno puro, etc. Debe tenerse en cuenta la disponibilidad y costo de estos qúmicos en el momento de evaluar este tipo de soluci3n.

- ✓ Radiación: La oxidación fotoquímica puede realizarse con generadores de UV en conjunto con los productos químicos antes mencionados. Se han reportado remociones de entre un 50% y 80% en estudios pilotos y a pequeñas escalas.

Es importante tener en cuenta otros subproductos que se generan durante la oxidación, por ejemplo por reacción del agente oxidante con materia orgánica.

El equipamiento involucrado en estas instalaciones consiste básicamente en un sistema de dosificación con un mecanismo adecuado de mezclado con el agua a tratar (mezcladores en línea, etc.).

#### **2.4.2. Precipitación/filtración**

Estas tecnologías incluyen procesos de coagulación, filtración rápida, ablandamiento con cal. El proceso de coagulación y filtración es aquel mediante el cual material disuelto, suspendido o en forma coloidal se transforma resultando en partículas sedimentables por gravedad o posibles de ser filtradas. En la coagulación intervienen productos químicos que cambian las propiedades de cargas superficiales permitiendo que las partículas se aglomeren en un floc o partículas de mayor tamaño. Dado que la remoción del  $As^{3+}$  es menor que la lograda en  $As^{5+}$ , se recomienda evaluar la previa oxidación del primero. Varias tecnologías se basan en la afinidad de hierro con el arsénico. Por esta razón se utilizan sales de hierro como coagulante y medios filtrantes que retengan el arsénico.

#### **2.4.3. Coagulación / precipitación**

Es el fenómeno de desestabilización de las partículas coloidales que pueden formar los "flocs" capaces de ser retenidos en una fase posterior del tratamiento.

Cuando los iones que se encuentran en solución pasan a la forma insoluble por medio de una reacción química se produce una precipitación química. La co-precipitación ocurre cuando un contaminante inorgánico forma un complejo insoluble con el coagulante. Es fundamental en este tipo de reacción el pH y la valencia de los elementos presentes ya que influyen en la eficiencia de remoción del sistema.

Los mecanismos involucrados son: formación de compuestos insolubles, incorporación de especies solubles en el floc metálico y enlace electrostático del arsénico soluble en la superficie externa de los hidróxidos metálicos insolubles.

La coagulación convierte el arsénico soluble en un producto insoluble permitiendo su separación por sedimentación y/o filtración. Esta ha sido la tecnología más utilizada históricamente en el mundo. Los coagulantes más comunes son las sales metálicas. Entre ellas podemos mencionar:



- ✓ Sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio. Por ejemplo el sulfato de aluminio muestra en general mayor eficiencia para remover arsénico que el sulfato férrico
- ✓ Sales de hierro, cloruro férrico, sulfato férrico, hidróxido férrico
- ✓ Cal o cal hidratada. Opera en un rango de pH mayor a 10.5 y en algunos casos requiere un tratamiento secundario para lograr una mejor calidad de agua. Este proceso se conoce como ablandamiento con cal y depende fuertemente del valor de pH

Los factores que afectan la eficiencia del proceso son:

- ✓ Tipo y dosis de coagulante
- ✓ Tiempo de mezcla
- ✓ pH (se reduce la eficiencia a valores muy bajos o muy altos)
- ✓ Estado de oxidación y concentración del arsénico y relación de concentración entre  $As^{3+}$  y  $As^{5+}$
- ✓ Temperatura
- ✓ Presencia de otros solutos inorgánicos (tales como sulfatos, fosfatos, carbonatos y calcio)

En general se conoce como sedimentación o coagulación "mejorada" cuando se realiza control de pH y/o dosis de coagulante. Esta tecnología requiere un operador calificado para el control de las variables que afectan el proceso. En algunos casos la coexistencia de hierro y arsénico en aguas de pozo mejora la eficiencia del tratamiento.

La sedimentación es la separación gravimétrica de los sólidos que se van depositando dentro del líquido y es complementaria del proceso de coagulación/precipitación.

#### **2.4.4. Filtración**

Es la separación de partículas sólidas al atravesar un medio que las retiene. Este medio puede contener diversos materiales, siendo los más utilizados: arena, antracita, granate, carbón activado, telas filtrantes, etc. Los filtros pueden ser clasificados de diversas maneras: de acuerdo al tipo de medio, a la hidráulica de los mismos, al lugar de acumulación de los sólidos, abiertos o cerrados, etc.

La eficiencia de filtración dependerá de:

- ✓ Tipo de medio filtrante
- ✓ Tasa de filtración (caudal por unidad de superficie)
- ✓ Tiempo de contacto o volumen por unidad de caudal
- ✓ Sistema de retrolavado (puede ser con agua solamente o con agua y aire)

En la Tabla 2.2 se muestra a modo de ejemplo (para el mismo porcentaje de remoción) el tamaño de partícula retenido en función de la granulometría del medio filtrante.

**Tabla 2.2. Tamaño de partícula retenido en función de la granulometría del medio filtrante (D'Ambrosio, 2005)**

<b>Granulometría medio filtrante (mm)</b>	<b>Tamaño de partícula removido (mismo porcentaje de remoción) (&gt;μm)</b>
0.20	5
0.30	10
0.45	12
0.60	15
0.70	20

Los filtros pueden operarse en forma manual o automatizada con retrolavados programados en función del ensuciamiento o tiempo transcurrido. En lugar de una filtración posterior a la sedimentación, se puede mejorar la eficiencia de retención de sólidos con membranas de microfiltración.

#### **2.4.5. Adsorción**

Es un proceso de transferencia de masa donde una sustancia es transportada desde la fase líquida a la superficie de un sólido y queda atrapada por fuerzas físicas o químicas. Este proceso ocurre sobre partículas sólidas en medios fijos. Es un fenómeno de superficie y por lo tanto cuanto mayor es el área del medio, mayor es la capacidad de acumular material.

El arsénico puede ser adsorbido en la superficie de varios adsorbentes. Estos pueden ser:

- ✓ Medios especiales basados en alúmina activada. Pueden ser regenerados típicamente con hidróxido de sodio, enjuagado y luego neutralizado típicamente con ácido sulfúrico

En ese caso debe considerarse el tratamiento de este efluente. Existen equipos no regenerables para uso doméstico. Los factores que influyen en el diseño y eficacia de este sistema son:

- Otros iones que compiten en afinidad al medio (sulfatos, cloruros, fluoruros, sílice, hierro, etc.). Algunos aniones actúan en altas concentraciones como inhibidores
  - pH
  - Tiempo de contacto de lecho (conocido como *Empty Bed Contact Time* o EBCT)
  - Ensuciamiento del medio con particulado o materia orgánica
  - Degradación de la capacidad del medio luego de las regeneraciones
  - Estado de oxidación del arsénico
- ✓ Medios especiales basados en adsorbentes con hierro y otros óxidos (hierro modificado con sulfuro, hidróxido férrico granular, óxido férrico, óxido de titanio, etc.). Se han desarrollado distintos medios con gran éxito en Estados Unidos y Europa. En general no son regenerables y se dispone el sólido agotado. En este grupo también se encuentran los

filtros de glaucocita recubierta con óxido de hierro o manganeso (*greensand*). En este caso en particular es necesaria la dosificación continua o intermitente de permanganato de potasio. Otros medios utilizan tierra diatomea con hidróxido férrico, el que también es regenerable. En el diseño de columnas empacadas con medios adsorbentes se debe considerar los siguientes factores:

- Capacidad de adsorción del medio filtrante (mg As removido/ g de medio)
  - Otros elementos adsorbidos por el medio (cromo, plomo, selenio, molibdeno, cobre, vanadio)
  - Influencia de la temperatura
  - Aunque no tan fuertemente como en el proceso con alúmina activada se debe tener en cuenta la presencia de otros compuestos (en particular hierro, nitratos, fosfatos, sulfatos y sílice), la cantidad total de sólidos disueltos y el pH. Los límites cambian de acuerdo al medio seleccionado
  - Toxicidad del medio para disposición final (Por ejemplo aprobación TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) NOM-004-SEMARNAT-2002 y NSF 61 en Estados Unidos)
  - Posibilidad de regeneración
  - Requerimientos de pre-oxidación
  - Tiempo de contacto de lecho (conocido como *Empty Bed Contact Time* o EBCT)
  - Tasa de filtración
  - Presencia de otros metales pesados que pueden ser adsorbidos (cadmio, molibdeno, selenio, etc.)
- ✓ Otros medios: Bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos (bentonita, caolinita, etc.), carbón de hueso, material celulósico, etc. Los sistemas de adsorción incluyen además del correspondiente filtro con cuadro de válvulas de maniobra, los sistemas de pretratamiento (oxidación, ajuste de pH, etc.) y postratamiento (desinfección, ajuste final de pH, etc.). En los casos que sea necesario se agrega el sistema de regeneración y tratamiento de efluentes de retrolavado.

#### **2.4.6. Intercambio iónico**

Es el proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre las fases líquida y sólida, donde no hay un cambio permanente en la estructura del sólido. La solución se pasa a través del lecho hasta que se satura y comienza la fuga de contaminantes. En ese momento la resina (fase sólida) se reactiva con una solución de regenerante que lleva los contaminantes retenidos para disposición como efluente líquido. Las resinas de intercambio iónico se basan en la utilización de una matriz polimérica de enlace cruzado. Los grupos funcionales cargados se adhieren a la matriz a través de enlaces covalentes que pueden clasificarse en: ácidos fuertes, ácidos débiles, bases fuertes y bases débiles.

Existen resinas de intercambio iónico básicas fuertes para remoción de arsénico en forma ionizada. Las resinas selectivas convencionales con grupos sulfato son las más utilizadas para remoción de arsenatos. Las resinas selectivas con grupos nitrato también remueven arsenitos. Las tecnologías más modernas de intercambio iónico son las de lecho empacado con regeneración en contracorriente, que minimizan el exceso de regenerante y aumentan la eficiencia de cada regeneración. Los nuevos desarrollos tienden a buscar resinas cada vez más específicas pero se debe prestar mucha atención a las fugas que puedan ocurrir y la disposición del efluente de regeneración y de la resina agotada.

En el diseño se debe considerar:

- pH
- Otras especies iónicas (sulfatos, cloruros, hierro, etc.)
- Capacidad de intercambio (g As /L de resina)
- Tipo, concentración y tipo de inyección de regenerante
- Cantidad de regenerante por ciclo
- Ensuciamiento de resinas por materia orgánica o particulada
- Posibilidad de reúso de regenerante

Un sistema de intercambio iónico involucra el siguiente equipamiento: Columna de intercambio (que contiene la resina y el correspondiente cuadro de válvulas de maniobras), sistema de regeneración con sosa cáustica (que debe ser calentado en función de la temperatura de regeneración) y sistema de efluentes. Estos sistemas son generalmente automatizados mediante un Controlador Lógico Programable (PLC).

#### **2.4.7. Membranas**

Ósmosis inversa / nanofiltración / ultrafiltración / microfiltración. Estos procesos de separación utilizan membranas semipermeables que permiten el paso de agua y separan ciertos solutos. Existen distintos tipos de membranas tales como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa de acuerdo al tamaño de elementos a separar, como se indica en la Figura 2.8. Se encuentran distintos tipos de membranas de acuerdo al material (poliamida, polisulfonas, etc.) o configuración física de las mismas (tubulares, fibra hueca, espiraladas). Por lo tanto, el rechazo a las sales y la presión de operación del sistema serán función de la membrana utilizada.

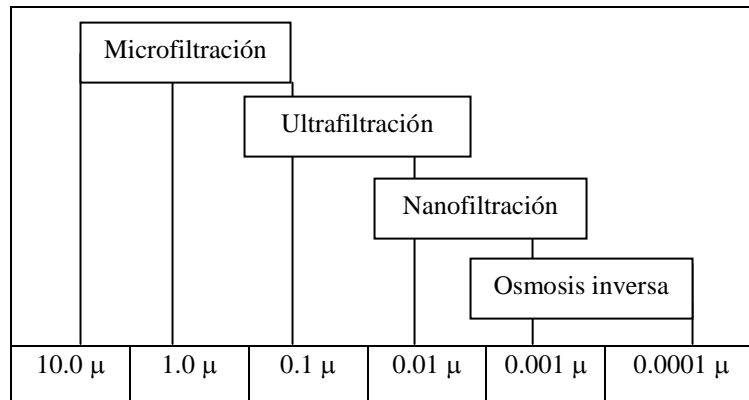


Figura 2.8. Campos de aplicación de los procesos de separación con membrana (D'Ambrosio, 2005)

En la Tabla 2.3 se muestran los tipos de membranas y el modo de operación.

Tabla 2.3. Comparación de parámetros característicos de tecnologías con membranas (D'Ambrosio, 2005)

Membrana	Rechaza monovalentes	Rechaza multivalentes	Rechaza orgánicos	Sólidos suspendidos	Presión de operación promedio (bars)
Microfiltración	No	no	parcial	si	3
Ultrafiltración	No	no	si	si	7
Nanofiltración	Poco	si	si	si	3 a 10
Ósmosis inversa	si	si	si	si	10 a 20

### Ósmosis inversa

La tecnología de ósmosis inversa se basa en la utilización de una bomba de alta presión para forzar una porción del agua de alimentación a través de una membrana semipermeable. La cantidad de agua de producto es función directa de la presión del agua de alimentación y la temperatura. Como el volumen de contaminantes del agua de producto queda en el lado de agua de alimentación de la membrana, con el tiempo se dañan las membranas. Por ello, una porción del agua de alimentación se deja drenar o recuperar. Este flujo se denomina agua de rechazo y la cantidad de agua de rechazo varía con la cantidad y es característica de los contaminantes en el flujo de alimentación. Cada fuente de agua de alimentación específica tendrá una recuperación máxima (o sea cantidad de agua de producto dividida por la cantidad de agua de alimentación a la unidad de ósmosis inversa) que será determinada a través de un análisis de laboratorio o en planta. El sistema se completa con una carcasa de cartuchos descartables a la entrada del sistema, tubos de presión que contienen las membranas, tableros de control y potencia, instrumentos de conductividad, caudal y presión necesarios.

En el diseño de los sistemas de ósmosis inversa se ha de considerar:

- Agentes oxidantes y materia orgánica: La presencia de agentes oxidantes fuertes como el cloro deterioran irreversiblemente la vida útil de las membranas, por lo tanto es necesaria su eliminación, previo al equipo o bien con carbón activo o con bisulfito de sodio.

- Recuperación del sistema: Dependerá de la naturaleza química del agua a tratar y el máximo dependerá de la solubilidad máxima que se pueda alcanzar. Para ello se utilizan antiescalantes que aumentan el grado de solubilidad. La dosificación de antiescalante se realiza para evitar la precipitación de sales en el concentrado
- Potencial de ensuciamiento: Como se sabe la frecuencia de lavado y la vida útil de las membranas dependerán, entre otros factores, de los sólidos en suspensión, materia orgánica y coloides presentes en el agua cruda de alimentación. El índice de ensuciamiento de las membranas está relacionado directamente con el S.D.I. (*Silt Density Index*). Este valor debe minimizarse con el pretratamiento adecuado para llegar a valores menores de 3, para minimizar la frecuencia de lavado de las membranas.
- Temperatura: La presión de operación aumenta aproximadamente un 3% por cada grado centígrado que disminuye el agua cruda.
- Origen: agua de pozo o superficial
- pH y estado de oxidación del arsénico: se observa mayor eficiencia de remoción como  $As^{5+}$

## Nanofiltración

La nanofiltración es una técnica que ha prosperado a lo largo de los últimos años. Hoy, la nanofiltración es básicamente aplicada en pasos de purificación de agua potable, tales como ablandamiento del agua, decoloración y eliminación de micro contaminantes.

Durante los procesos industriales la nanofiltración se aplica para la eliminación de sustancias orgánicas, tales como agentes colorantes. La tecnología de nanofiltración es un proceso relacionado con la presión durante el cual ocurre una separación basada en el tamaño molecular. Las membranas producen la separación. La técnica es principalmente aplicada para la eliminación de sustancias orgánicas, tales como microcontaminantes e iones multivalentes. Las membranas de nanofiltración retienen moderadamente las sales univalentes.

Otras aplicaciones de la nanofiltración son

- La eliminación de pesticidas de las aguas subterráneas
- La eliminación de metales pesados de las aguas residuales
- Reciclaje de aguas residuales en lavanderías
- Ablandamiento del agua
- Eliminación de nitratos

## Microfiltración

Las membranas usadas para la microfiltración tienen un tamaño de poro de 0.1 – 10  $\mu m$ . Estas membranas de microfiltración retienen todas las bacterias. Parte de la contaminación viral es atrapada en el proceso, a pesar de que los virus son más pequeños que los poros de la membrana de microfiltración. Esto es porque los virus se pueden acoplar a las bacterias.

La microfiltración puede ser aplicada a muchos tipos diferentes de tratamientos de agua cuando se necesita remover de un líquido las partículas de un diámetro superior a 0.1 mm.

Algunos ejemplos de aplicaciones de la microfiltración son:

- Esterilización por frío de bebidas y productos farmacéuticos
- Aclaramiento de zumos de frutas, vinos y cerveza
- Separación de bacterias del agua (tratamiento biológico de aguas residuales)
- Tratamiento de efluentes
- Separación de emulsiones de agua y aceite
- Pre-tratamiento del agua para nano filtración y ósmosis inversa
- Separación sólido-líquido para farmacias e industrias alimentarias

### **Ultrafiltración**

Para la eliminación completa de los virus, se requiere la ultrafiltración. Los poros de las membranas de ultrafiltración pueden retirar de los fluidos partículas de 0.001 – 0.1 µm.

Ejemplos de campos en los que se aplica la ultrafiltración son:

- La industria de productos lácteos (leche, queso)
- La industria alimentaria (proteínas)
- La industria del metal (separación de emulsiones agua/aceite, tratamiento de pinturas)
- La industria textil

### **2.4.8. Electrodialisis reversible**

Es el proceso en el cual los iones son transferidos a través de una membrana selectivamente permeable a cationes o aniones bajo la influencia de corriente continua. Los iones migran de una solución más diluida a una más concentrada. Las membranas están colocadas entre electrodos opuestos alternando membranas de intercambio iónico catiónicas y aniónicas. De esta manera se restringe la movilidad de cationes y aniones resultando en juegos de compartimientos alternados que contienen agua con baja y alta concentración de iones. La electrodialisis reversa se basa en este proceso con reversión periódica de la polaridad de los electrodos y por lo tanto la dirección de poro de los iones. Se logra así un bajo ensuciamiento y minimiza la necesidad de pretratamiento. El equipo, además de las celdas, incluye sistema de bombeo, de reciclaje, válvulas, regulación de presión y sistema de control. Son en general más caros que los equipos de ósmosis o nanofiltración. Los estudios realizados para evaluar la eficiencia en remoción de arsénico con este proceso no son concluyentes.

### **2.4.9. Procesos biológicos y otras tecnologías**

Por medio de un tratamiento con microorganismos se logra la transformación,

estabilización y remoción de arsénico. Se necesitan bacterias específicas en etapas de óxido/reducción, mineralización, detoxificación o metilación. Los factores críticos son energía, fuentes carbonáceas, condiciones anóxicas, aeróbicas o anaeróbicas, temperatura, pH, etc. Entre las nuevas tecnologías se encuentran la fitorremediación y el tratamiento electrocinético.

### ***Factores a tener en cuenta en la selección de tecnologías***

En la etapa de evaluación de la tecnología a utilizar se recomienda tener en cuenta los siguientes factores:

#### Técnicos

➤ **Calidad del agua cruda y tratada**

Es necesario contar con una caracterización completa del agua a tratar incluyendo todos los iones o elementos que puedan afectar el funcionamiento o la eficiencia para cada tecnología a evaluar. No basta con los análisis habituales de potabilidad de agua, sino deben agregarse elementos que es imprescindible conocer (por ejemplo sílice, alcalinidad, etc.). A modo de ejemplo de elementos que influyen en la decisión de tecnologías a evaluar, se puede mencionar el caso de contenido de hierro. Tal como se mencionó anteriormente el hierro presenta una alta afinidad con el arsénico. Por lo tanto si el contenido es alto se puede pensar en utilizar un sistema de adsorción como *greensand* o similar. En casos de contenido medio se prefiere un sistema de coagulación/filtración mientras que para bajas concentraciones, se optará por sistemas de membranas, medios especiales o intercambio iónico.

Asimismo debe indicarse el objetivo de calidad requerido para evaluar la necesidad de diferentes etapas de tratamiento en el tren completo. Por ejemplo, aunque las normativas nacionales indiquen un valor máximo admisible, algunas industrias buscan cumplir normas más exigentes para poder exportar sus productos a países con requerimientos más exigentes.

➤ **Caudal de diseño**

Se necesita conocer el gasto horario, diario y pico y evaluar la posibilidad de mezcla con agua sin tratar para efectos de disminuir la inversión de capital. Relativo a este punto es importante revisar la disponibilidad de agua, variaciones estacionales, picos de consumo, etc.

➤ **Factibilidad de utilización de tecnologías**

Tal como se indicara anteriormente, algunas tecnologías no son aplicables en determinados casos de calidad de agua cruda. Como ejemplo podemos mencionar el caso de iones que inhiben la afinidad del elemento adsorbente con el arsénico. La tecnología seleccionada debe asegurar confiabilidad permanente en la calidad de agua tratada obtenida. Para ello deberá evaluarse también la combinación de más de una tecnología. En condiciones ideales, se recomienda realizar estudios piloto o de laboratorio que confirmen la factibilidad técnica de las tecnologías preseleccionadas.



## Ambientales

### ➤ Disposición y generación de efluentes

En este rubro se consideran tanto los costos de tratamiento de corrientes líquidas, residuos generados y sólidos como los costos de adecuación, transporte y disposición final. De ellos se deben separar aquellos que contengan el arsénico removido del agua de aquellos que no presenten toxicidad (por ejemplo el caso de retrolavado de filtros especiales o resinas de intercambio iónico). Asimismo se debe tener en cuenta el manejo de los químicos involucrados en los distintos procesos.

### ➤ Estudio de impacto ambiental

En todo proyecto se debe realizar el correspondiente estudio de impacto ambiental, ya sea en el caso de potabilización de agua para una comunidad, como para el tratamiento de agua industrial.

### ➤ Selección de productos químicos

Al momento de seleccionar la tecnología debe evaluarse la ficha de cada producto químico MSDS (*Material Safety Data Sheet*) y evaluar los riesgos de transporte y manipuleo para minimizar la probabilidad de accidentes en planta.

## Económicos

### ➤ Costos de inversión

En este apartado debe investigarse los costos del equipamiento, obras civiles, terreno, montaje, permisos, etc. El costo del equipamiento dependerá del grado de automatismo especificado, duración y vida útil esperada, materiales seleccionados, redundancia de equipamiento, etc.

### ➤ Costos Operativos

- a) Costo de productos químicos: Se deberá evaluar tanto el costo como la seguridad en el abastecimiento continuo en el emplazamiento de tratamiento, disponibilidad para almacenaje y eventual peligrosidad de la manipulación.

Los siguientes productos químicos (en caso de ser necesaria su aplicación) deben evaluarse;

- ✓ Oxidante: el producto químico más utilizado es hipoclorito de sodio pero debe evaluarse la formación de productos de desinfección no deseados
- ✓ Coagulante: En el caso de la coagulación/precipitación se debe tener en cuenta la eficiencia de remoción de distintos químicos. Por eso se recomienda realizar estudios en pruebas de jarras para evaluar la dosis y el tipo de coagulante durante la etapa de evaluación primaria del proyecto. Generalmente, los productos químicos más eficientes son aquellos que contienen hierro
- ✓ Antiescalantes y reductores: en el caso de sistemas de ósmosis inversa debe prestarse

atención al costo de estos productos químicos debido a que producen un costo adicional al proceso

- ✓ Regenerantes: como es el caso de los químicos involucrados en la regeneración (intercambio iónico, alúmina activada, etc.)
- b) Costo de energía: Debe considerarse el consumo eléctrico de las distintas etapas de bombeo (de pozo, entrada a tratamiento, alta presión en el caso de ósmosis inversa, etc.)
- c) Mano de Obra de operación
- d) Reemplazo de medios filtrantes: membranas de ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico y otros consumibles

En cada tecnología deberá evaluarse la durabilidad de los elementos principales de la planta. Este es uno de los ítems que más influyen en el costo y es el reemplazo de membranas, medios filtrantes, resinas, etc.

- e) Operaciones de lavado y limpiezas eventuales: Se debe considerar los insumos de químicos y mano de obra para operaciones de lavado y limpieza de membranas, resinas de intercambio iónico, etc.
- f) Costo de agua cruda: En este punto es importante evaluar las pérdidas de agua y rendimiento del sistema. Los sistemas de ósmosis inversa /nanofiltración son aquellos que mayores pérdidas de agua ocasionan ya que usualmente se trabaja con recuperaciones del orden del 75%
- g) Costos de tratamiento de efluentes y disposición final: En este punto se deben incluir costos de productos químicos de tratamiento, transporte y costos de disposición final de los efluentes generados

En la Tabla 2.4 se muestran de forma resumida las ventajas y desventajas de las principales tecnologías disponibles para la remoción de arsénico.

**Tabla 2.4. Tecnologías disponibles para la eliminación de arsénico (Garrido *et al.*, 2006)**

<b>Tecnología</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
<b>Co-precipitación</b>	-Efectivo para eliminar As <sup>5+</sup> -Productos químicos simples de costo relativamente bajo -Bajos costos de capital	-Problemas a corto plazo con lodos generados -La operación requiere personal calificado
Coagulación con Sulfato de aluminio	-La alúmina es un medio granular durable y disponible	-Es necesaria una eficiente pre oxidación.
Coagulación con FeCl <sub>3</sub>	Más eficiente que la alúmina	-Remoción parcial del As <sup>3+</sup>
Ablandamiento con cal	-Puede lograr altas eficiencias de eliminación a un pH superior a 10.5	-Se requiere ajustar el pH.
<b>Adsorción</b>	-No hay generación de lodos diariamente	-Se requiere monitorear el punto de ruptura en el lecho -Requiere de una regeneración periódica o cambio del medio adsorbente
Alúmina activada (AA)	-La alúmina activada es efectiva aún en agua con alto contenido de sólidos disueltos totales (SDT)	-Se requiere ajustar el pH. -Debido a que la AA es altamente selectiva por As <sup>5+</sup> , existen problemas en la regeneración -Puede no ser eficiente a largo plazo por que pierde capacidad de adsorción con cada ciclo de regeneración
Arena recubierta con óxidos de hierro	-Es económico. -No se requiere regeneración	-Generación de lodos. -Es necesaria una eficiente pre-oxidación.
Zeolitas recubiertas de óxidos de hierro	-Es económico -No se requiere regeneración	-Generación de lodos -Es necesaria una eficiente pre-oxidación -Mayor eficiencia a pH ácidos
Resinas de intercambio iónico	-Eliminación eficiente de arsénico -Las resinas son un medio bien definido, así como su capacidad	-La operación y el mantenimiento requieren personal calificado -La regeneración crea un problema de disposición de lodos
<b>Membranas</b>	-Su funcionamiento se encuentra bien definido -Alta eficiencia en eliminación -No genera residuos sólidos tóxicos. -Requiere de poco espacio -Capaz de eliminar otros componentes	-Altos costos de inversión -Altos costos de operación -Generación de residuos líquidos tóxicos -Se requiere un pretratamiento del agua
Ósmosis inversa (OI)	-Eficiencias de eliminación mayores al 95 %	-Las membranas no soportan agentes oxidantes
Electrodialísis	-Eficiencias de eliminación mayores al 80 % -Más fácil de operar que la OI	-Las membranas no soportan agentes oxidantes
Nanofiltración	-Eficiencias de eliminación mayores al 90 %	-Las membranas no soportan agentes oxidantes

Una vez analizadas las tecnologías que se presentan en la Tabla 2.4, se seleccionó como

tecnología para desarrollar la investigación la adsorción, debido a que es una tecnología eficiente, económica, que casi no genera lodos y alcanza altas eficiencias de remoción.

## **2.5. Adsorción (Weber, 1979)**

Es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido quedando física o químicamente enlazados en la superficie de adsorbente. El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeño que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo (Martínez y Rus, 2004; Treybal, 1980).

Este proceso implica la acumulación en la interfase o la concentración de sustancias en una superficie o interfase. El proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido. El material que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase que adsorbe se llama adsorbente.

La superficie específica es una de las características determinantes de la eficiencia de un adsorbente. Mediante el empleo de técnicas apropiadas (activación química o física), y por un costo razonable, pueden conferirse a diversos sustratos carbonados, superficie específica muy elevadas (700 a 1500 m<sup>2</sup>/g), lo que explica que el carbón activado siga siendo el adsorbente que más se utiliza en el tratamiento del agua.

Para generar carbón activado, se emplea principalmente antracita, carbones grasos y bituminosos, coque de petróleo, turba, madera y coco.

La experiencia demuestra que los carbones activados son adsorbentes de amplio espectro: la mayoría de las moléculas orgánicas se fijan en la superficie, siendo las que peor se fijan las moléculas más cortas (especialmente las que contienen menos de tres átomos de carbono: alcoholes simples, primero ácidos orgánicos), y las menos polares. Por el contrario, se fijan bien las moléculas más pesadas, los compuestos aromáticos, los hidrocarburos sustituidos, entre otros.

El proceso de adsorción permite la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de soluto remanente en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida. El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores.

Pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción. Las más comunes se

obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a una deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido. Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido. Por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones (Susuki, 2002; Freeman, 1989; Weber, 1979). Algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples con dos o tres parámetros como máximo: mientras más parámetros en la ecuación, mejor será el ajuste entre los datos experimentales y la ecuación empírica. Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich.

### **2.5.1. Causas y tipos de adsorción**

La adsorción desde una solución a un sólido ocurre como resultado de una de las propiedades características de un sistema disolvente-soluto-sólido, o una combinación de las mismas. La fuerza impulsora primaria de la adsorción puede ser una consecuencia del carácter *liofóbico* (no afinidad al disolvente) del soluto respecto al disolvente particular, o a una afinidad elevada del soluto por sólido. Para la mayoría de los sistemas encontrados en el tratamiento del agua y agua residual, la adsorción tiene lugar por acción combinada de las tres fuerzas impulsoras.

Existen varios factores que pueden influir, en distinto grado, a cada una de las dos causas primarias.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es, con mucho, el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las tres fuerzas impulsoras. En el contexto presente, podemos considerar el “grado” de solubilidad como el grado de compatibilidad química entre un soluto y un disolvente.

Cuanta mayor atracción pone una sustancia por el disolvente —más *hidrofílica* en el caso de una solución acuosa— menos posibilidad tiene de trasladarse hacia una interfase para ser adsorbida. Al contrario, una sustancia *hidrofóbica* —repulsión por el agua— tendrá más posibilidades de ser adsorbida en una solución acuosa.

El carácter “solubilidad-anfótera” de la sustancia da lugar a una orientación de la molécula en la interfase; la parte hidrofóbica se adsorbe en la superficie, y la parte hidrofílica está dirigida hacia la fase solución.

La segunda fuerza impulsora primaria para la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por el sólido. En este contexto, es preferible distinguir entre los tres tipos principales de adsorción. Según el concepto actual más plausible de la adsorción, este fenómeno superficial puede ser un fenómeno predominante de atracción eléctrica entre el soluto y el adsorbente, de atracción de Van der Waals, o una atracción de naturaleza química.

### 2.5.2. Usos de la adsorción

- En el tratamiento de afino de aguas potables o de aguas industriales de gran pureza
- Remoción de color, olor, sabor y sustancias tóxicas en aguas potables
- En el tratamiento “terciario” de aguas residuales o industriales
- En tratamiento de aguas residuales industriales, cuando el efluente no es biodegradable o contiene elementos tóxicos orgánicos que impiden la puesta en práctica de técnicas biológicas

### 2.5.3. Tipos de adsorbentes

- Adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas, etc.)
- Minerales: alúmina y otros óxidos minerales activados; pueden presentar una gran superficie específica, pero únicamente algunas sustancias tienen buena afinidad hacia ellos; por lo tanto, son adsorbentes muy específicos
- Orgánicos: resinas macromoleculares de superficies específicas comprendidas entre 300 y 500 m<sup>2</sup>/g; sus capacidades son muy pobres con relación a las de los carbones activados; por el contrario, estas resinas tienen mejor cinética de adsorción y, generalmente, son más fáciles de regenerar (pequeña energía de unión)
- También cabe mencionar aquí los “scavengers”, resinas aniónicas de fuerte porosidad. Sin embargo, estas resinas tienen menor superficie específica y deben en parte su actividad frente a algunas sustancias polares (ácidos húmicos, detergentes aniónicos) a su carga iónica, lo que les distingue de los demás adsorbentes

### 2.5.4. Mecanismos de adsorción (Ramírez *et al.*, 2010)

La adsorción de sustancias sobre los adsorbentes se lleva a cabo porque hay tres fuerzas (física, iónica y química) que atraen al adsorbato a la superficie sólida desde la solución. Como alternativa, se puede ver esto termodinámicamente como un caso donde el adsorbato tiene una energía libre más baja en la superficie que en la solución. Durante el camino hacia el equilibrio el adsorbato es conducido a la superficie a un estado de energía más bajo, que concuerda con la segunda ley de la termodinámica. Las fuerzas específicas o mecanismos por los cuales el adsorbato es atraído a la interfase de la solución sólida pueden ser físicos o químicos.

#### 2.5.4.1. Adsorción física

La fuerza electrostática es el principio físico básico que describe las interacciones entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato. Las interacciones físicas entre moléculas, basadas en la fuerza electrostática incluyen interacciones dipolo-dipolo, interacciones de dispersión y enlaces de hidrógeno.

Se dice que una molécula tiene un momento dipolar cuando hay una red de separación de cargas positivas y negativas en su interior. Moléculas tales como el H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> tienen dipolos

permanentes debido a la configuración de sus átomos y electrones. Son compuestos polares, cuando dos dipolos están cerca, ellos orientan sus cargas a su energía libre combinada más baja: las cargas negativas de uno se aproximan a las cargas positivas del otro. Cuando las fuerzas electrostáticas entre las cargas de las dos moléculas son sumadas, la interacción dipolo-dipolo es una atracción entre las dos. Las moléculas polares tienden a atraerse. El enlace de hidrógeno es un caso especial de la interacción dipolo-dipolo en la cual el átomo de hidrógeno en una molécula tiene una carga parcial negativa.

Cuando dos moléculas neutrales que carecen de dipolos permanentes se aproximan, una polarización débil es inducida debido a las interacciones de mecánica cuántica entre sus distribuciones de carga. El efecto neto es una atracción débil entre moléculas, conocido como la interacción de dispersión o la fuerza de London-Van der Waals.

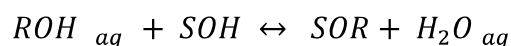
En el tratamiento del agua hay un interés frecuente en la adsorción de un adsorbato orgánico desde un solvente polar (agua) a un adsorbente no polar (carbón activado). En general, la atracción entre el adsorbato y un solvente polar más débil para adsorbatos de menor naturaleza polar; un adsorbato no polar es menos estabilizado por el dipolo-dipolo o el enlace de hidrógeno al agua. Los compuestos no polares por lo tanto se adsorben más fuertemente a los adsorbentes no polares. Esto se conoce como enlace hidrofóbico, los compuestos hidrofóbicos se adsorberán más fuertemente sobre el carbón. Por ejemplo, la adsorción de ácidos grasos sobre el carbón es más fuerte conforme se incrementa el tamaño de la molécula debido a que cadenas hidrocarbonadas más largas son menos polares.

#### 2.5.4.2. Adsorción química

La adsorción química o quimisorción, también se basa en las fuerzas electrostáticas. La adsorción física es menos específica, los compuestos se adsorben en cualquier sitio de la superficie, tiene fuerzas y energías de enlace más débiles, opera a distancias más largas, y es más reversible. En la quimisorción, la atracción entre el adsorbente y el adsorbato será de acuerdo con el enlace covalente o con el enlace electrostático químico entre átomos, con longitudes de enlace más cortas y más altas energías de enlace.

Los adsorbatos están limitados por la quimisorción a una superficie que generalmente no puede acumular más que una capa molecular, o monocapa, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbato y la superficie. El enlace puede también ser específico a sitios particulares o grupos funcionales sobre la superficie del adsorbente.

Una clase de enlace químico del adsorbato a sitios de superficie específica son las reacciones ácido-base en un grupo funcional. Un ejemplo es la reacción de iones metálicos hidratados desde la solución con sitios de hidróxido sobre óxidos metálicos:



donde R es el ión metálico (adsorbato) y S es el óxido metálico (adsorbente).

### 2.5.4.3. Adsorción de iones

Para la adsorción de especies iónicas a superficies, el mecanismo más importante es la atracción electrostática, el cual depende fuertemente del pH y la fuerza iónica.

La adsorción de iones puede usarse para controlar metales pesados, fluoruro y otros minerales. El uso de resinas sintéticas ha sido sugerido para la remoción específica de electrolitos.

La adsorción de ácidos y bases sobre adsorbentes no polares tales como carbón activado depende fuertemente del pH. Mientras que las formas neutral y ionizada de estos compuestos puede adsorberse sobre el carbón, las formas ionizadas tienden a estabilizarse por la atracción con el agua polar.

Como en todos los demás problemas de transferencia de masa, la capacidad de adsorción de un adsorbente frente a un cuerpo determinado depende:

- De la superficie desarrollada del material, los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas...) tienen pequeñas superficies, 50 a 200 m<sup>2</sup>/g, por lo que su capacidad de adsorción es pequeña, si bien desempeñan un importante papel en el medio natural. Los adsorbentes industriales tienen una superficie mínima de 300 m<sup>2</sup>/g y los carbones activados de buena calidad llegan hasta 1000 a 1500 m<sup>2</sup>/g
- De la concentración de la sustancia orgánica e inorgánica en solución: el límite se establece un equilibrio entre la concentración de la solución y la masa de contaminante adsorbida por unidad de superficie (o masa) del adsorbente
- De las características hidrodinámicas del intercambio, de la velocidad relativa de las dos fases y, en especial, del tiempo de contacto de las fases sólida y líquida

En la Tabla 2.5 se presentan los principales grupos de especies iónicas en el proceso de adsorción

**Tabla 2.5. Efecto de grupos constituyentes en la adsorbabilidad (Ramírez *et al.*, 2010)**

Grupo sustituyente	Naturaleza de la influencia
Hidroxilo	Generalmente reduce la adsorbabilidad. El grado de la reducción depende de la estructura de la molécula que contiene el grupo
Amino	Efecto similar al del grupo hidroxilo, pero un poco mayor. Muchos aminoácidos no son adsorbidos en un grado considerable
Carbonilo	Los efectos varían dependiendo de la molécula que contiene el grupo
Doble enlace	Los efectos son variables como con el grupo carbonilo
Halógenos	Efectos variables
Sulfónico	Generalmente disminuye la adsorbabilidad
Anillos aromáticos	Incrementan enormemente la adsorción
Nitro	Con frecuencia aumenta la adsorbabilidad



## **2.5.5. Factores que afectan el proceso de adsorción (Weber, 1979)**

### **2.5.5.1. Área superficial**

La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial específica puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso esté el sólido.

Como el grado de una reacción superficial varía con el área superficial disponible, la velocidad de adsorción debería exhibir un aumento gradual en función del inverso del diámetro de las partículas adsorbentes, Si el mecanismo de separación corresponde a una adsorción en los lugares externos de un adsorbente no poroso, la velocidad debería variar recíprocamente con la primera potencia del diámetro para una masa de adsorbente dado. Esta relación inversa también es válida para adsorbentes porosos cuando la velocidad de transporte en la áreas superficiales viene controlada por una resistencia exterior, es decir, “transporte de película”. Al contrario, para los casos en que el transporte entre partículas controla la velocidad de sorción, la variación debería ser el recíproco del diámetro elevado a una potencia mayor (Crank, 1965).

La capacidad de adsorción de un adsorbente no poroso debería también variar con el inverso del diámetro de la partícula; mientras que para un adsorbente muy poroso debería ser relativamente independientes del diámetro de la partícula. Sin embargo, para los materiales porosos tales como el carbón activado, al romper las partículas mayores para formar partículas de menor tamaño, pueden en algunos casos formarse pequeñas canalizaciones estancas disponibles para la adsorción, dando lugar a una posible dependencia de la capacidad de equilibrio con el tamaño de la partícula (Weber y Morris, 1964a).

La velocidad y grado de adsorción de partículas de un tamaño determinado deberán variar de forma aproximadamente lineal con la dosificación del adsorbente sobre un rango de dosificación que no dé lugar a grandes diferencias en la concentración de soluto que permanece en la masa principal de la disolución (Weber y Morris 1963a, b; 1964a). Las diferencias grandes de concentración residual de soluto introducen una segunda variable para la velocidad y capacidad de adsorción.

### **2.5.5.2. Naturaleza del adsorbato**

Al considerar la adsorción de una solución debemos tener en cuenta el hecho de que la solubilidad influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción.

En general, podemos anticipar una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción esta es la regla de Lundelius, que es una de las dos normas generales que pueden aplicarse para una predicción semicuantitativa del efecto del carácter químico de un soluto sobre su propia adsorción de la solución.

La adsorción de una serie alifática de ácidos orgánicos en agua sobre carbón aumenta en el orden siguiente fórmico-acético-propiónico-butírico, mientras que en presencia de tolueno como solvente, el orden de adsorción es el inverso (Holmes y McKeley, 1928). Sin embargo, en ambos casos, la adsorción aumenta al disminuir la solubilidad del soluto en el disolvente. Las velocidades relativas de adsorción del yodo por el carbón activo en los disolventes siguientes  $\text{Cl}_4\text{C}$ ,  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y  $\text{S}_2\text{C}$  son 1:2:4,5, respectivamente (Lundelius, 1920). Estas proporciones son aproximadamente iguales a las proporciones que resultan si tomamos el inverso de la solubilidad del yodo en los disolventes respectivos. Hansen y Craig (1954) encontraron que las isotermas de adsorción para una serie homóloga de ácidos grasos, acético al *n*-heptanoico, son prácticamente superpuestas cuando se traza la cantidad adsorbida en función de la concentración de equilibrio del soluto dividida por la solubilidad del soluto, en vez de trazarlo en función de la concentración del soluto en la fase disuelta.

Los efectos observados en las relaciones entre solubilidad y adsorción pueden interpretarse diciendo que, para que la adsorción tenga lugar, es preciso romper una especie de posible enlace entre el soluto y disolvente. Cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto-disolvente y menor el grado de adsorción. Aunque podemos citar muchos ejemplos que cumplen la ley de Lundelius, también existen muchas excepciones. Por lo tanto en lo que a reglas de adsorción se refiere, la regla de Lundelius sólo se puede considerar de naturaleza semicuantitativa.

En general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico en el agua disminuye al aumentar la longitud de la cadena, debido a que el compuesto es “más” parecido a un hidrocarburo, por así decirlo, a medida que aumenta el número de átomos de carbono. Esto constituye la segunda regla principal concerniente a la relación entre adsorción y naturaleza del adsorbato—regla de Traube. La adsorción en disolución acuosa aumenta a medida que aumentamos en la serie homóloga; esto se debe principalmente a la repulsión por el agua de las moléculas hidrofóbicas que cada vez son más largas y por tanto nos permite volver a establecer los enlaces agua-agua. La regla de Traube es un caso especial de la regla de Lundelius.

### 2.5.5.3. pH

El pH de la disolución influye en el grado de remoción del contaminante, ya que el grado de ionización de un compuesto en un pH bajo o alto, es factor determinante para la adsorción, debido a la carga de las especies en el medio.

En general, la adsorción de los contaminantes típicos del agua aumenta al disminuir el pH. En muchos casos, esto puede obedecer a la neutralización de las cargas negativas en la superficie del carbón debido al aumento de la concentración de los iones hidronio; por lo tanto se reduce el impedimento a la difusión y se hace disponible más superficie activa del carbón. Este efecto puede variar según el tipo de carbón, debido a las cargas en las superficies del carbón dependen de la composición de las materias primas y de la técnica de activación.

#### 2.5.5.4. Temperatura

Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpía en la adsorción suelen ser del orden de las correspondientes a reacciones de condensación o cristalización. Así pequeñas variaciones no alteran grandemente el proceso de adsorción.

La variación en el contenido calorífico del sistema en que ocurre la adsorción, la cantidad total de calor desarrollado en la adsorción de una cantidad definida de soluto sobre un adsorbente, se llama calor de adsorción,  $\Delta H$ . Los calores para adsorción en fase gaseosa son generalmente de varias Kcal/mol, mientras que para la adsorción en solución acuosa son menores, ya que el agua es desorbida de la superficie.

Mientras que la dependencia de la temperatura con la capacidad de equilibrio para adsorción viene definida por el parámetro  $\Delta H$ , la dependencia de la velocidad de adsorción está expresada en función de la energía de activación,  $E_a$ . La Velocidad de adsorción está relacionada con la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius.

Aunque los parámetros energéticos,  $E_a$  y  $\Delta H$  son herramientas útiles para describir la naturaleza de los mecanismos de adsorción, variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre los procesos de adsorción en el tratamiento del agua y agua residual.

#### 2.5.6. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es una gráfica que muestra el equilibrio en una superficie entre el compuesto adsorbido obtenido y el remanente que radica en la disolución en función de la concentración de esta última. El nombre de “Isoterma” se deriva de que se realiza a condiciones de temperatura constante. Los datos generalmente se grafican y se obtiene una curva en donde la pendiente disminuye conforme la superficie se va saturando, es decir, a bajas concentraciones la pendiente es mayor que a altas concentraciones. Existe un punto en donde la superficie es saturada por el adsorbato y entonces la pendiente es cero.

La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción (Sing *et al.*, 1985). En la Figura 2.9 se ilustran esos modelos de isotermas de adsorción.

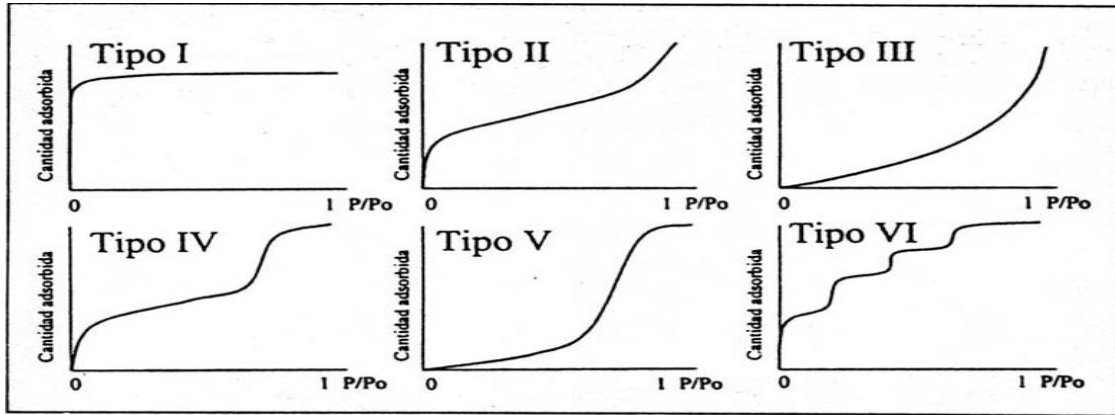


Figura 2.9. Representación esquemática de los seis modelos de isothermas de adsorción (Sing *et al.*, 1985)

- ✓ La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los sólidos microporosos
- ✓ La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como carbón activado de origen vegetal
- ✓ La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en carbón activado grafitizado
- ✓ La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos como algunos carbones activados de origen mineral. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas
- ✓ La isoterma tipo V al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico
- ✓ La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón activado grafitizado

En general las isothermas para fase sólido-líquida se pueden describir con la siguiente Ecuación 2.1:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} * V$$

Ecuación 2.1 Forma general de las isothermas

donde:

$q_e$  = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente, mg/g

$C_o$  = concentración inicial de soluto en la solución, mg/L

$C_e$  = concentración de soluto en equilibrio, mg/L

$V$  = volumen de la fase líquida, L

$m$  = masa del adsorbente, g

### 2.5.6.1. Isoterma de adsorción de Langmuir y BET

El modelo de adsorción de Langmuir es válido para la adsorción de capa-simple, mientras que los modelos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) representan isotermas que reflejan la adsorción aparente de multicapa. Ambas ecuaciones están limitadas por la suposición de una distribución uniforme de energías de adsorción sobre la superficie. Gráficamente la isoterma de Langmuir tiene la forma indicada por la Figura 2.10a, y la isoterma BET más corriente, viene representada por la Figura 2.10b; en ambas gráficas la concentración de saturación del soluto en solución, a una temperatura determinada, viene representada por  $C_s$ . La isoterma de BET, que es la que se aplica más generalmente, se reduce al modelo de Langmuir cuando el límite de adsorción es una monocapa.

Las isotermas de Langmuir y BET pueden deducirse a partir de consideraciones cinéticas o termodinámicas de adsorción (Langmuir, 1918; Brunauer *et al.*, 1938; Adamson, 1967). La deducción termodinámica es algo más sofisticada, aunque menos intuitiva, que el tratamiento cinético, ya que se hacen menos suposiciones (ej., la igualdad de las velocidades de reacción en ambos sentidos según el mecanismo propuesto). El tratamiento de Langmuir se basa en las suposiciones de que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante, y que no existe trasmigración de adsorbato en el plano de la superficie. El modelo de BET supone que se forman varias capas de moléculas de adsorbato en la superficie y que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa. En el modelo de BET se supone además que una capa determinada no necesita completarse para que se inicien las capas siguientes; por tanto, la condición de equilibrio implicará varios tipos de superficies en el sentido de números de capas moleculares en cada recinto superficial.

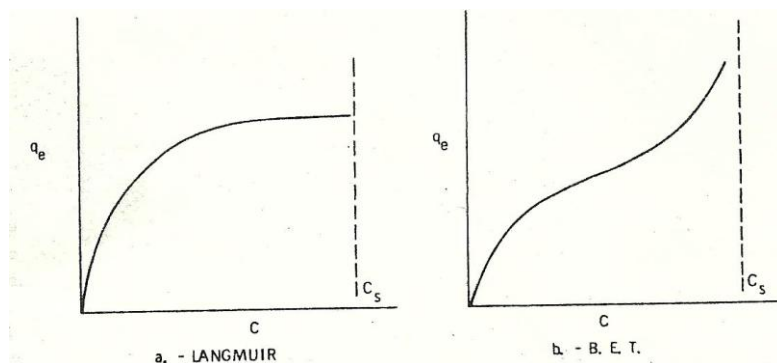


Figura 2.10. Isotermas típicas para los modelos de adsorción de Langmuir y BET

Para la adsorción en una solución y con la suposición de que todas las capas después de la primera, tienen energía de adsorción idénticas, la Ecuación 2.2 para el modelo de BET se reduce a

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{C_s - C_e + B - 1 C_e C_s}$$

Ecuación 2.2. Modelo BET

en el cual  $C_s$  es la concentración de saturación de soluto,  $C_e$  es la concentración en la solución medida en el equilibrio,  $q_m$  es el número de moles de soluto adsorbidos por peso unitario de adsorbente que forman una monocapa completa en la superficie,  $q_e$  es el número de moles de soluto adsorbidos por peso unitario y para la concentración  $C_e$ , y  $B$  es una constante representativa de la energía de interacción con la superficie. La Ecuación 2.2 puede reordenarse en forma lineal para poder interpretar mejor los datos experimentales y como resultado la Ecuación 2.3.

$$\frac{C_e}{C_s - C_e} \frac{1}{q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \frac{B-1}{Bq_m} \frac{C_e}{C_s}$$

Ecuación 2.3. Forma lineal

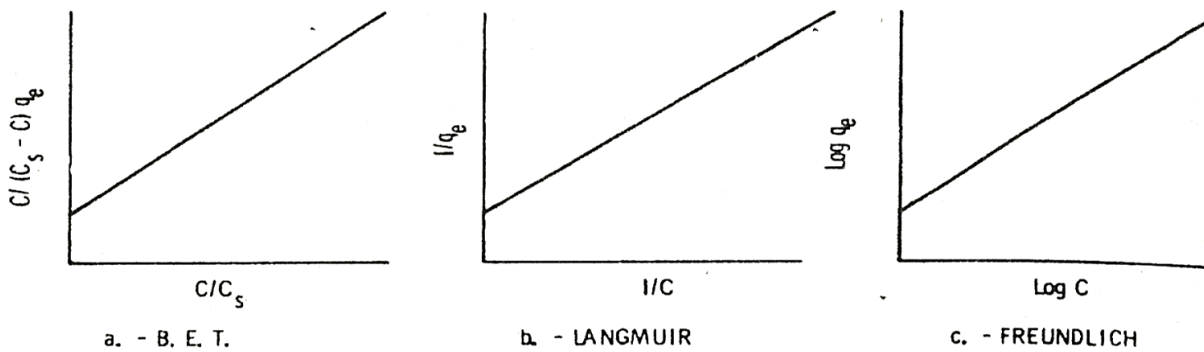


Figura 2.11. Formas lineales que representan gráficamente los modelos de adsorción

Si trazamos en un gráfico el término izquierdo de la Ecuación 2.3 en función de  $C_e/C_s$  obtenemos una línea recta de pendiente  $(B-1)/Bq_m$  y ordenada en el origen  $1/Bq_m$  para los datos que concuerdan con el modelo de BET. La Figura 2.11a representa un gráfico de este tipo. La isoterma de Langmuir viene dada por:

$$q_c = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Ecuación 2.4. Langmuir

en la cual  $b$  es una constante relacionada con la energía o entalpía neta,  $\Delta H$ , de adsorción, ( $b \propto e^{-\Delta H / RT}$ ), todos los otros símbolos son los mismos que los utilizados en la Ecuación 2.2 y en la Ecuación 2.3. La Ecuación 2.3 se reduce a la Ecuación 2.4 si hacemos  $b$  igual a  $B/C_s$ ,  $C_e$  es despreciable comparado con  $C_s$ , y  $B$  se considera mucho mayor que 1. Dos formas lineales de la ecuación de Langmuir son la Ecuación 2.5 y la Ecuación 2.6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

**Ecuación 2.5. Forma Lineal**

o

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e}$$

**Ecuación 2.6. Forma Lineal**

Cualquiera de estas formas lineales pueden utilizarse para obtener una representación lineal de los datos que siguen una ecuación de Langmuir. La forma seleccionada depende generalmente del rango y extensión de los datos y del dato específico que queremos poner más énfasis. El tipo de gráfico utilizado para la Ecuación 2.6 se representa en la Figura 2.11b.

Para cantidades de adsorción muy pequeñas, es decir, cuando  $bC_e \ll 1$ , la adsorción específica es proporcional a la concentración final de adsorbato en la solución, dando lugar a una adsorción lineal, Ecuación 2.7:

$$q_e = q_m b C_e$$

**Ecuación 2.7. Cantidades pequeñas**

Para grandes cantidades de adsorción, Ecuación 2.8:

$$bC_e \gg 1 \text{ y } q_e \cong q_m$$

**Ecuación 2.8. Grandes cantidades**

Cuando la adsorción sigue la ecuación de Langmuir, la capacidad total del adsorbente para un adsorbato viene dada por el valor límite de  $q_e$  cuando  $C_e$  se aproxima a  $C_s$  y es igual al valor de  $q_m$ . Si suponemos un valor para el área superficial cubierta por moléculas, podemos calcular el área superficial específica activa del adsorbente. El área específica,  $\Sigma_s$ , puede determinarse por la Ecuación 2.9:

$$\Sigma_s = q_m N_{Av} \sigma^o$$

**Ecuación 2.9. Área específica**

en la cual  $\sigma^o$  es el área por molécula,  $N_{Av}$  es el número de Avogadro, y  $q_m$  esta expresado en moles de adsorbato por peso unitario de adsorbente.

Realmente no existe tal “capacidad total” de adsorción que siga el modelo familiar de BET tipo II ilustrado en la Figura 2.10b para la cual  $q_e$  tiende asintóticamente hacia infinito cuando  $C_e$  se aproxima a  $C_s$ . Sin embargo,  $q_m$  tiene el mismo significado que en la ecuación de Langmuir y

nos da una capacidad límite que puede utilizarse para calcular las áreas superficiales activas específicas. Se encuentra corrientemente que el valor de  $q_m$  corresponde estrechamente con el punto de inflexión en el trazado de  $q_e$  en función de  $C_e$ .

Para concentraciones menores a aquellas para las cuales la adsorción es igual a  $q_m$ , la capacidad de equilibrio del adsorbente es inferior al valor límite. La utilización eficiente de un adsorbente requiere que las condiciones de trabajo sean tales que se utilice al máximo la capacidad de equilibrio, si no se puede utilizar la capacidad límite.

Aunque las suposiciones básicas explícitas en el desarrollo del modelo de adsorción de Langmuir no se cumplen totalmente en la mayoría de los sistemas de adsorción utilizados en el tratamiento de agua y para agua residual, la ecuación correspondiente de Langmuir ha resultado muy útil para describir los datos de equilibrio en estos sistemas. Por ejemplo, es muy raro que un valor obtenido para  $q_m$  en la adsorción de un compuesto orgánico por carbón activo en el agua o agua residual, representa una capacidad de monocapa verdadera. Sin embargo, este valor de  $q_m$  representa una capacidad límite práctica para la adsorción. También es muy poco habitual que en dicho sistema se obtengan energías de sorción uniformes en todos los lugares de la superficie del carbón, o que las moléculas adsorbidas no sufran movimiento en la superficie. Estas desviaciones de las suposiciones básicas del modelo de Langmuir limitan la interpretación de los valores de  $q_m$  y de  $b$  en términos de áreas superficiales absolutas y energías libres de sorción. Sin embargo, debemos calcular el valor de la ecuación de Langmuir que nos permite cuantificar y representar matemáticamente las relaciones de equilibrio observadas. En cuanto se reconozcan claramente estas restricciones y limitaciones, la ecuación de Langmuir puede utilizarse para describir condiciones de equilibrio de adsorción y calcular los parámetros ( $q_m$  y  $b$ ) con los cuales podemos comparar el comportamiento a la adsorción de diferentes sistemas adsorbato-adsorbente, o para otras condiciones de un sistema dado.

### 2.5.6.2. Isoterma de adsorción de Freundlich

Otra ecuación para la adsorción isotérmica es la ecuación de Freundlich o Van Bemmelen, la cual se ha utilizado ampliamente durante muchos años (Freundlich, 1926). Esta ecuación es un caso especial para energías superficiales heterogéneas en la cual el término energético,  $b$ , de la ecuación de Langmuir varía en función de la superficie cubierta,  $q_e$ , debido estrictamente a variaciones del calor de adsorción (Adamson, 1967). La ecuación de Freundlich tiene la forma general, Ecuación 2.10:

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

Ecuación 2.10. Freundlich

en donde  $K_F$  y  $n$  son constantes, y  $n > 1$  ( $K_F \propto RTnbe^{\Delta H/RT}$ )



La ecuación de Freundlich es básicamente empírica pero es un instrumento útil para describir los datos. Los datos se ajustan generalmente a la forma logarítmica de la Ecuación 2.11:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

**Ecuación 2.11. Freundlich lineal**

la cual nos da una línea recta con pendiente  $1/n$  y de ordenada en el origen igual al valor de  $\log K_F$  para  $C_e = 1$  ( $\log C_e=0$ ), tal como se indica en la Figura 2.11c. La ordenada en el origen es una indicación aproximada de la capacidad de sorción y la pendiente,  $1/n$ , de la intensidad de adsorción. La ecuación de Freundlich concuerda bastante bien con la ecuación de Langmuir y para datos experimentales dentro de un intervalo de concentración,  $C_e$ , moderado. Sin embargo, al contrario de la ecuación de Langmuir, para pequeñas concentraciones (muy bajas) no se obtiene una expresión lineal para la adsorción (ver Ecuación 2.7). No concuerda bastante bien con la ecuación de Langmuir a muy bajas concentraciones, ya que no debe alcanzar un valor límite cuando la superficie está totalmente cubierta.

La ecuación de Freundlich se suele usar para comparar carbones en polvo utilizados en el tratamiento del agua. La cantidad adsorbida,  $q_e$ , es igual a  $(C_o - C_e)/D_o$ , siendo  $C_o$  la concentración de fenol u otro contaminante y  $D_o$  la dosificación de carbón, es decir, el peso por unidad de volumen. La sustitución en la Ecuación 2.11 nos da la Ecuación 2.12:

$$\log \frac{C_o}{D_o} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

**Ecuación 2.12. Sustitución de Freundlich**

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Tipos de adsorbentes

A continuación se describen los adsorbentes utilizados en la remoción del arsénico y los trabajos en los que se han ocupado.

##### 3.1.1. Minerales

Se tienen diferentes minerales utilizados en la remoción del arsénico, entre los que se encuentran:

- Fe (Ferrihidrita, Gibsita, Laterita, Hematita, Goethita, Fosfato de Fe)

En el estudio realizado por Thirunavukkarasu *et al.* (2001) que trabajaron con un adsorbente de arena recubierta con óxidos de hierro IOCS y Ferrihidrita (FH), a un pH de 7.4 y una concentración inicial de arsénico de 0.325 mg/L. Se obtuvieron valores de capacidad de adsorción de 0.0183 y 0.285 mg/g respectivamente. Los resultados se ajustaron a los modelos de Freundlich, obteniendo unos valores de  $K_F$  igual a 1.36 y n de 1.26 y coeficiente de correlación (R2) de 0.92, obteniendo una máxima remoción de arsénico de 92%.

Sorb 33 de *Sever Trent Services* es un proceso que consiste en un lecho de adsorción fijo con Bayoxide E33, un medio férrico granulado desarrollado por Bayer AG para adsorber el arsénico presente en aguas potables contaminadas con este elemento. El proceso ha sido probado satisfactoriamente en una planta operativa con un caudal de salida de 20000 m<sup>3</sup>/d que se puso en marcha en enero de 1999 en Nottingham, Inglaterra. Los resultados que presenta es que el rendimiento resultante muestra como la concentración de arsénico en aguas tratadas con Sorb 33 será menor a 0.10 mg/L sin necesidad de regenerar el medio

En estudios realizados por Driehaus W. (2002) en Alemania, se trabajó con un adsorbente basado en hidróxido férrico granular (GEH) aplicándolo en plantas de tratamiento, demostrando que esta técnica requiere un tiempo de contacto pequeño, entre 3 y 10 minutos, manejando una concentración de arsénico entre 0.010 a 0.040 mg/L en al agua cruda con un pH entre 7 y 8

En estudios realizados por Ladeira y Ciminelli (2004) y Ladeira *et al.* (2002), en Paracatu, Minas Gerais, Brasil, se estudió la adsorción y desorción de  $As^{3+}$  y  $As^{5+}$  por oxisol y sus principales componentes, Goethita, gibsita y hematita. La máxima adsorción de  $As^{3+}$  y  $As^{5+}$  fue correlacionada con el contenido más alto de aluminio y oxi-hidróxido de hierro en las muestras de oxisol (aproximadamente 26% gibsita y 11% Goethita con menor hematita) y la mayor superficie específica. Más de 15 años de monitoreo de agua subterránea ha demostrado que el enriquecimiento de Fe y Al en oxisoles es un sistema eficaz para la retención y la atenuación de la filtración de agua en sitios de minería. Esta experiencia apoya la posibilidad de usar estos materiales para remover arsénico en zonas rurales y áreas remotas.

Véronique *et al.* (2005), realizaron estudios en Francia para la remoción de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  con fosfato de  $\text{Fe}^{3+}$  amorfo y cristalino. Este sólido puede cambiar  $\text{As}^{3+}$  oxidado por  $\text{Fe}^{3+}$  y fosfato en sustitución por  $\text{As}^{5+}$  debido a sus propiedades similares. Los resultados demostraron que la capacidad de adsorción fue superior hacia  $\text{As}^{3+}$ , llevando lixiviados de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . El intercambio sólido de la disolución del fosfato y del arseniato llevó a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y de  $\text{PO}_4^{3-}$  en la solución, por lo tanto varios precipitados implicando  $\text{As}^{5+}$  se pueden producir: con  $\text{Fe}^{2+}$  como  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  y con  $\text{Fe}^{3+}$  como  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ . Estas formaciones han sido evaluadas por cálculos termodinámicos. Este adsorbente puede ser un candidato potencial aunque la alta liberación del fosfato y del hierro excluya su uso en plantas de agua para uso y consumo humano.

Estudios realizados por Garrido *et al.* (2008b) y (2009) optimizaron la remoción del As del agua de rechazo de deionización capacitiva sobre Goethita natural a escala de laboratorio, 99 y el 65% de As fue removido del agua con una concentración de As inicial de 0.90 y 0.010 mg/L, respectivamente, agregando 1 g de Goethita por L a pH 6 (tiempo de agitación 60 s). El proceso de adsorción de As sobre Goethita se ajustó a la ecuación de Langmuir. Debido a la rápida adsorción, se asume que prevalece el transporte en la capa de límite externa de la superficie de la Goethita y que la difusión entre partículas puede ser descartada.

#### ➤ Caliza

En Zimapán, se hicieron estudios con piedra caliza indígena triturada (Soyatal caliza) con 41.4% CaO, con una pérdida de 34% en ignición y trazas de Fe, Al y Mn, se hicieron pruebas en batch y columna para eliminación del arsénico de agua de pozo (alrededor de 500  $\mu\text{g}/\text{L}$  de As) (Romero *et al.*, 2004; Armienta *et al.*, 2009). Experimentos en batch con piedra caliza (10 g/L en el agua cruda) mostraban el 90% de eliminación de As dentro de los primeros 5 minutos y las mismas partículas podrían utilizarse para cinco ciclos independientes. Esta piedra caliza localmente disponible ha demostrado ser adecuada para el tratamiento de aguas domésticas en reactor por lotes, como lo propuso Ongley *et al.* (2001) y alternativamente, en columnas empacadas para remover As del agua que fluye de un pozo (Armienta *et al.*, 2009).

En un estudio realizado por Flores *et al.* (2009), demostraron que las propiedades fisicoquímicas de la roca Caliza Soyatal, localizada en la región de Zimapán Hidalgo (México), facilitan los niveles de adsorción de arsénico cuando la roca se pone en contacto con el agua contaminada, reduciendo considerablemente las concentraciones de dicho metal. Aunque la roca Soyatal contiene arsénico, las pruebas de desorción efectuadas indican niveles mínimos de dicho fenómeno. Las pruebas se realizaron usando torres empacadas con la roca Soyatal para eliminar el arsénico presente en el agua. Durante las pruebas de laboratorio se consideraron ciertas variables que determinan la eficiencia de remoción de arsénico: tamaño de partícula, tiempo de contacto, cantidad de roca volumen de la muestra. A partir de los resultados, se puede concluir que esta investigación puede tener utilidad para implantar un tratamiento casero para tratar el agua de consumo humano proveniente del pozo Zimapán.

➤ Zeolita y arcillas naturales

Rivera y Piña (2000) reportan que obtuvieron mejores resultados de remoción de arsénico con zeolitas acondicionadas mediante evaporación de soluciones de hierro en presencia del medio granular, en especial cuando se usan sales de  $\text{Fe}^{3+}$ . Este método es capaz de fijar una capa de óxidos de hierro que modifica las características superficiales de la zeolita, transformando su carga eléctrica superficial neta a valores positivos. Dicha característica favorece la adsorción de especies de arsénico (negativas) mediante interacciones electrostáticas.

En otros estudios, Rivera y Piña (2004) probaron zeolitas naturales para eliminar As a partir de agua potable conjuntamente con Fe y Mn en un estudio piloto en pequeña escala. La zeolita era del tipo clinoptilolita ( $\text{Na}_6((\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), donde Na es el principal catión intercambiable. En sus experimentos, Rivera y Piña utilizaron zeolitas ya recubiertas por óxido de Mn, obtenido de una planta de eliminación de Mn. Los autores utilizaron un agua de pozo de suministro de Mazatlán, Sinaloa, una ciudad importante en México (As: 0.021-0.032 mg/L, Fe: 0.41-3.18 mg/L, Mn: 1.1-1.3 mg/L, pH: 6.5-7.3, conductividad eléctrica 446-500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). El proceso de intercambio iónico es seguido por un proceso de oxidación mediante  $\text{Cl}_2$ , que forma una capa de óxido de Mn en la zeolita. Este revestimiento luego adsorbe Fe disuelto y Mn (Petkova *et al.*, 1995). Durante estos procesos, 19-60 % de As fue eliminado debido a la cooprecipitación como compuestos insolubles de Fe y Mn, trampa física en la cama de zeolita y adsorción en el recubrimiento de óxido de Mn.

En un estudio realizado por Mejía *et al.* (2009), se desarrolló una metodología para pretratar una zeolita natural (chabazita) con óxido de magnesio para remover arsénico ( $\text{As}^{5+}$ ) en agua de consumo humano. Se propone un tratamiento con óxido de magnesio por considerarse un adsorbente eficiente para remoción de metales en agua. Los resultados del diseño experimental muestran una eficiencia superior a 90 % de  $\text{As}^{5+}$  adsorbido en un tiempo de cinco minutos. Los resultados indican que las variables más significativas que afectan la adsorción de  $\text{As}^{5+}$  son la concentración inicial de As y la relación sólido/líquido (S/L).

### 3.1.2. Alúmina activada

➤ Gel de hidróxido de aluminio [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]

En un estudio presentado por Martínez *et al.* (2005), se preparó un gel de hidróxido de aluminio a partir de aluminio de desecho proveniente de latas empleadas para envasar bebidas. El gel preparado presentó pureza del 99 %  $\pm$  1 %. Posteriormente el gel se empleó para remover el arsénico presente en muestras de agua preparadas de la red de agua potable, libre de arsénico, en el intervalo de concentraciones de arsénico de 0 a 0.6 mg/L. Las muestras contenían arsénico trivalente, arsénico pentavalente o la mezcla de ambos en relación 1:1. El gel removió el arsénico del agua a valores menores de los establecidos como límite permitidos por la Organización Mundial de la Salud (0.010 mg/L).

### 3.1.3. Bioadsorbentes

En estudios realizados por Ghimire *et al.* (2003) se utilizó la celulosa y residuo de naranja revestida con  $\text{Fe}^{3+}$ , los cuales fueron modificados químicamente mediante fosforilación para crear el ambiente quelante apropiado para remoción de As. Los geles de residuos de naranja tuvieron la capacidad de adsorber iones de hierro en el orden de 1.21 mmol/g, comparado con los de celulosa de 0.96 mmol/g, lo que probablemente está relacionado con la presencia de pectina en la cáscara de naranja. La prueba de remoción de As fue efectuada en columna, en ambos casos el  $\text{As}^{3+}$  fue removido bajo condiciones alcalinas, observando que el gel de residuos de naranja mostró mayor capacidad en estas condiciones así como a pH neutro. Los arsenatos, al contrario, se removían a pH ácidos: 2-3 y 2-6 para gel de celulosa y de residuo de naranja, respectivamente.

Biswas *et al.* (2008), reportó que los geles obtenidos de residuos de naranja enriquecidos con iones  $\text{Zr}^{4+}$  presentan una mayor capacidad de remoción de arsenato y arsenito, hasta 88 y 130 mg/g de material, respectivamente. La cinética de biosorción se describe con la ecuación de pseudo segundo orden. El intervalo de pH apropiado para la remoción de  $\text{As}^{5+}$  fue de 2 a 6 y para  $\text{As}^{3+}$  de 9 a 10. La presencia de cloruro, carbonato y sulfato a 0.27 mM no alteraba el proceso de biosorción, mientras que la aplicación de NaOH a 1 M permitía elución de iones de arsénico sin remoción de  $\text{Zr}^{4+}$  y la reutilización del gel en seis ciclos consecutivos.

En el trabajo realizado por Iliná *et al.* (2009), se demostró que los materiales obtenidos a partir de la cáscara y fibra de la cáscara de maracuyá (residuos sólidos de la industria nacional de alimentos), de acuerdo a la técnica propuesta, pueden ser considerados como biosorbentes para los iones de arsenito y arsenato. Se evaluaron también diferentes características del proceso de biosorción/desorción de este metaloide mediante estimación de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua, prueba de lixiviación, así como las condiciones apropiadas para su aplicación (temperatura, pH, el efecto de la presencia de diferentes iones), se demostró que los materiales obtenidos a partir de la cáscara y fibra de la cáscara de maracuyá (residuos sólidos de la industria nacional de alimentos), de acuerdo a la técnica propuesta, pueden ser considerados como biosorbentes para los iones de arsenito y arsenato. Estos materiales permiten una remoción eficiente del arsénico de aguas provenientes de la región Lagunera, Coahuila, México, así como de las aguas artificiales que contienen  $\text{As}^{3+}$  o  $\text{As}^{5+}$ , sin la necesidad de los tratamientos adicionales. Se demostró una mayor capacidad de biosorción del arsénico en los materiales enriquecidos con  $\text{Fe}^{+3}$  que en las matrices químicamente no modificadas.

## 4. METODOLOGÍA

A continuación se describe la metodología que se llevó a cabo para el desarrollo de la investigación.

Como primer paso se eligieron la elección de dos tipos de agua, posteriormente se eligieron tres tipos de adsorbente, se continuó con la caracterización, tanto de los tipos de agua como de los adsorbentes, un paso muy importante fue la extracción de la pectina del maracuyá, ya que se utilizó como soporte y adsorbente natural.

La caracterización de los medios se realizó en los laboratorios del IPICYT (Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología) donde se analizó el área específica y porosidad; el tamaño de partícula; la extracción de la pectina y caracterización del agua natural, se hizo en los laboratorios del IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua)

Una vez caracterizados los medios se procedió a realizar las cinéticas (pseudo segundo-orden (Quek *et al.*, 1998)) e isotermas (Lineal, Langmuir y Freundlich (Weber, 1979)) de remoción de arsénico.

La Figura 4.1 muestra el diagrama de la metodología.

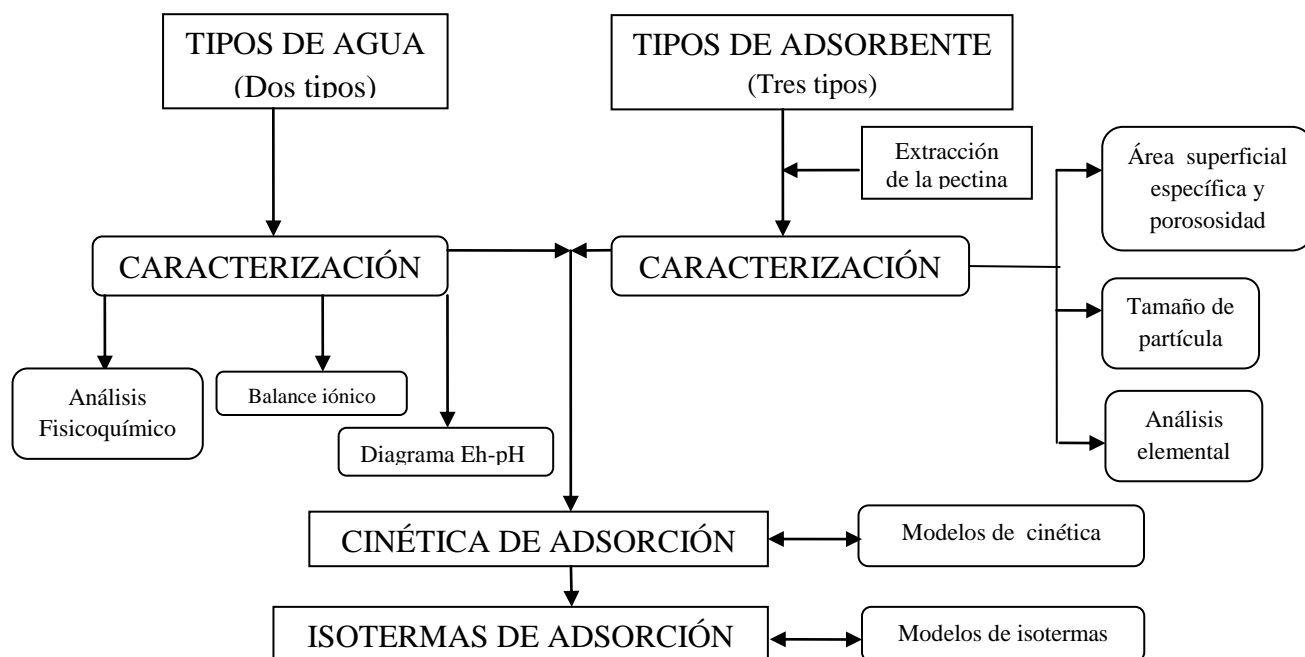


Figura 4.1. Diagrama de la metodología experimental

## 4.1. Tipos de agua

Los experimentos se llevaron a cabo con dos tipos de agua: sintética para estudiar los principales factores que influyen en la remoción de arsénico sobre los adsorbentes estudiados; y una vez establecidas las principales condiciones de remoción de arsénico, se llevaron a cabo pruebas con agua natural.

### 4.1.1. Agua sintética

Se preparó una solución stock con arsenato de sodio heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , con una pureza del 98%, marca Spectrum) con una concentración de 1 g/L, ya que esta concentración es más estable, más fácil de preparar por lo cálculos que se requieren y se pueden hacer las diluciones deseadas.

### 4.1.2. Agua natural

El agua que se utilizó para el presente trabajo proviene del tiro de mina Pájaro Verde, Huautla, municipio de Tlaquiltenango en la región sur del Estado de Morelos, México, que se ubica geográficamente entre los paralelos  $18^\circ 37' 44''$  de latitud norte y los  $90^\circ 09' 37''$  de longitud del meridiano de Greenwich, a una altura media de 911 m sobre el nivel del mar. Limita al norte con Tlatizapán, Ayala y Tepalcingo, al sur con los estados de Guerrero y Puebla al oeste con Zacatepec, Jojutla y Puente de Ixtla; y al este con Tepalcingo (Figura 4.2).

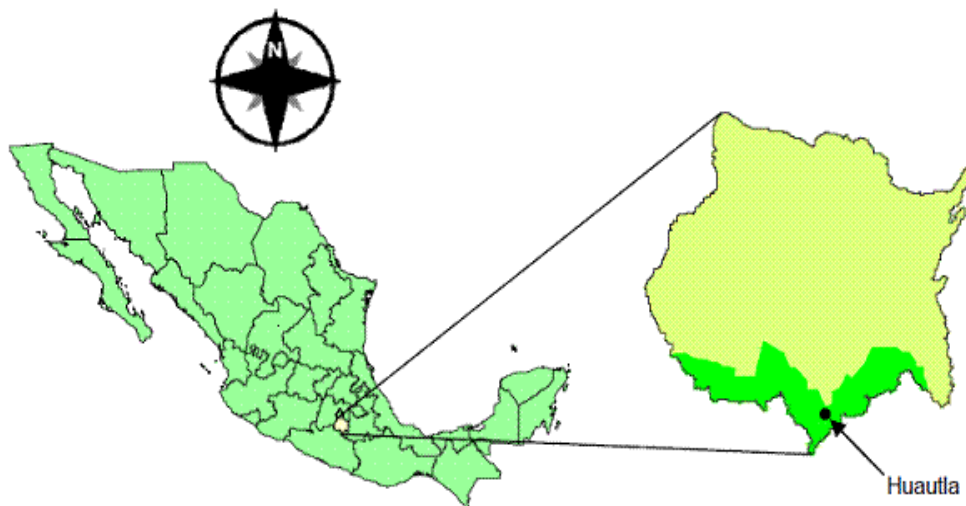


Figura 4.2. Localización de la Sierra de Huautla

## 4.2. Tipos de adsorbentes

Se seleccionaron tres tipos de medio adsorbente comerciales específicos para la remoción de arsénico: dióxido de titanio (DOW), óxido-hidróxido de hierro (Goethita), estos materiales

permiten una remoción eficiente del arsénico de aguas naturales, así como de las aguas artificiales que contienen  $\text{As}^{3+}$  o  $\text{As}^{5+}$ , basados en estudios anteriores realizados por Garrido *et al.*, 2009 y como adsorbente natural el maracuyá (pectina), que fue propuesto para esta investigación, basándose en estudios realizados por Iliná *et al.*, 2009.

#### 4.2.1. Dióxido de Titanio (DOW)

ADSORBSIA™ GTO™ es un óxido de titanio granular con una alta afinidad por arsénico, plomo y otros metales pesados (*The Dow Chemical Company*). Este material único se ha concebido para aplicaciones no regenerativas. La tecnología basada en el óxido de titanio, se ha formulado en un granulado mecánicamente estable para su uso en una amplia gama de aplicaciones de agua potable. Una vez agotado, se retira del recipiente y se sustituye con material nuevo. Se ha demostrado que el material usado en las pruebas de remoción de arsénico cumple con los protocolos TCLP y CA WET. ADSORBSIA™ GTO™ cuenta con certificación NSF7ANSI 61 sin limitaciones.

El Dióxido de Titanio granular (Figura 4.3), tiene como función la eliminación de metales pesados, entre ellos el arsénico.



Figura 4.3. Dióxido de Titanio (DOW)

#### 4.2.2. Óxido-hidróxido de hierro (Goethita)

La Goethita, es una mena común de hierro y uno de los minerales más comunes en la naturaleza. Es un mineral Oxihidróxido de hierro,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ; en general contiene alrededor de un 63% de este metal. Muchas veces se encuentra también hasta un 5% de manganeso. La Goethita se forma como un producto de la meteorización de otros minerales con hierro. También precipita en el agua y se deposita en el fondo de pantanos y de manantiales. Estos depósitos suelen estar asociados con materiales extraños y suelen a ser demasiado impuros para la extracción comercial de hierro.

La Goethita natural, Figura 4.4, tiene como origen las minas de la región de Moa, Cuba, la cual fue proporcionada por el M.I. Manuel Fuentes Díaz.





Figura 4.4. Goethita natural de Cuba

#### 4.2.3. Maracuyá (pectina)

El nombre científico del maracuyá es *Passiflora edulis* de la Familia de las *Passifloraceae*, la planta es originaria de Centroamérica (SAG, 2004).

La composición general de la fruta de maracuyá es la siguiente: cáscara 50-60%, jugo 30-40%, semilla 10-15%, siendo el jugo el producto de mayor importancia.

En México se reporta la existencia de 69 especies del género *Passiflora edulis*, después de Colombia con 135, Brasil con 114, Ecuador con 76 y Perú con 73 (Albert, 1991); mostrando ello el rango de adaptación de dicho género a las condiciones ambientales presentes en nuestro país.

Las especies más importantes, por lo que se refiere a la producción de frutos comestibles, son: *P. edulis*, Sims. (Maracuyá púrpura); *P. edulis*, *Flavicarpa Degener*. (Maracuyá amarillo)

*P. edulis*, Sims (variedad Púrpura (Figura 4.5)): la fruta se presenta en forma de huevo y tiene entre 4-9 cm de largo y de 3.5-7 cm de diámetro, tiene un color característico púrpura profundo. Cuando el fruto se madura la cáscara es de 3-6 cm de grosor, es moderadamente dura y la pulpa puede variar de un color amarillo a naranja. Esta variedad crece y se desarrolla en zonas templadas (SAG, 2004).



Figura 4.5. *Passiflora edulis*, Sims

*P. edulis*, *Flavicarpa Degener* (variedad amarilla (Figura 4.6)): los frutos son redondos u ovoides de 4-8 cm de diámetro, la cáscara es dura y de 3-10 mm de grosor y la pulpa es blanca amarillenta, esponjosa y ácida con semillas de color marrón oscuro (SAG, 2004).



**Figura 4.6.** *Passiflora edulis*, *Flavicarpa Degener*

El trabajo se realizó con la especie *Flavicarpia Degener* (Figura 4.6), ya que fue la que se encuentra en mayor distribución en México.

### **4.3. Caracterización**

Los ensayos y análisis correspondientes para la caracterización del agua y de los medios adsorbentes para este proyecto se realizaron en el laboratorio de potabilización del IMTA y en el laboratorio de ingeniería ambiental de la UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México) campus Morelos y también en el LANBAMA (Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental) del IPICYT.

#### **4.3.1. Caracterización de los tipos de agua**

##### **4.3.1.1. Agua sintética**

Del agua sintética se determinaron los siguientes parámetros: pH, temperatura y arsénico.

##### **4.3.1.2. Agua natural**

Se realizó una caracterización del agua natural tomando en cuenta los siguientes parámetros: temperatura, color, turbiedad, dureza total, pH, potencial redox, sólidos disueltos totales, conductividad eléctrica. Así como las determinaciones de los cationes mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , y  $\text{K}^+$ ) y los aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ) otros parámetros a determinar fueron hierro, sílice y arsénico. Esto con el fin de obtener el balance iónico y así conocer la calidad del agua.

##### **4.3.1.2.1. Análisis físico-químicos**

Los análisis físico-químicos del agua del pozo, se realizaron según las técnicas de las Normas Mexicanas y Standard Methods (APHA *et al.*, 1998) (Tabla 4.1), en el laboratorio

acreditado Ag-177-032/04 de Calidad del Agua del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

**Tabla 4.1. Correlación parámetro metodología**

Parámetro	Metodología	Parámetro	Metodología
<b>Físicos</b>			
<i>Temperatura</i>	IMTA CAPT6-10 (NMX-AA-007-SCFI-2000)	<i>Fluoruros</i>	IMTA CAQAF6-20 (NMX-AA-077-SCFI-2001)
<i>Color</i>	IMTA CAQAF6-43 (NMX-AA-45-SCFI-1981)	<i>Nitratos</i>	IMTA CAQAF6-28 (NMX-AA-079-SCFI-2001)
<i>Turbiedad</i>	IMTA CAQAF6-38 (NMX-AA-038-SCFI-2001)	<i>Cloruros</i>	IMTA CAQAF6-59 (NMX-AA-073-SCFI-2001)
<i>Conductividad</i>	IMTA CAPT6-14 (NMX-AA-093-SCFI-2000)	<i>Sílice</i>	IMTA CAHBAA6-05 (NMX-AA-140-SCFI-2007)
<i>Sólidos disueltos totales</i>	IMTA CAQAF6-35 (NMX-AA-034-SCFI-2001)	<i>Sulfatos</i>	IMTA CAQAF6-37 (NMX-AA-074-SCFI-1981)
		<i>Calcio, Potasio, Sodio, Magnesio, Hierro</i>	IMTA CAHBAA6-03 (NMX-AA-051-SCFI-2001)
<b>Químicos</b>			
<i>pH</i>	IMTA CAQAF6-18 (NMX-AA-008-SCFI-2000)	<i>Arsénico</i>	IMTA CAHBAA6-07 (NOM-127-SSA1-1994)
<i>Potencial redox</i>	IMTA-CAPT6-12	<i>Dureza Total</i>	IMTA CAQAF6-16 (NMX-AA-072-SCFI-2001)

Dada la importancia que tiene el análisis de la concentración de arsénico en el agua a continuación se explica más detalladamente el método que se empleó en su determinación

Se realizó con la técnica de arsenator digital Wagtech, 2005, el cual es un fotómetro de campo que lee la coloración producida en la reacción, tiene una mayor exactitud y precisión que los kits Hach y Merck. El fotómetro se utiliza en los rangos de arsénico total de 0 a 0.1 mg/L, para concentraciones de 0.1 a 0.5 mg/L, se debe hacer la comparación visual en una escala de colores. Este método ha sido seleccionado por la UNICEF para la cuantificación del arsénico, por su fácil manejo en campo, como se puede observar en la Figura 4.7 el fotómetro utilizado.



Figura 4.7. Fotómetro Arsenator.

#### 4.3.1.2.2. Balance iónico

Una vez realizados los análisis químicos, se verificó la precisión de éstos, mediante el cálculo del balance iónico (porcentaje de error), aceptado como máximo un valor de 10%. Se realizó el balance de los principales constituyentes minerales en el agua, sumando los cationes de las sales básicas y los aniones dominantes en el agua, expresados en meq/L. En la Tabla 4.2 hjuise muestran los principales iones.

Tabla 4.2. Principales iones del agua

Cationes	Aniones
Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Cloruros ( $\text{Cl}^-$ )
Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
Sodio ( $\text{Na}^+$ )	Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )
Potasio ( $\text{K}^+$ )	Fluoruros ( $\text{F}^-$ )
	Bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ )

El cálculo del error en el balance de cargas es una practica estándar para evaluar la exactitud del análisis de aguas, se calcula mediante la Ecuación 4.1 (APHA *et al.*, 1992).

$$\% \text{ Balance iónico} = \frac{\text{Cationes, } \frac{\text{meq}}{\text{L}} - \text{Aniones, } \frac{\text{meq}}{\text{L}}}{\text{Cationes, } \frac{\text{meq}}{\text{L}} + \text{Aniones, } \frac{\text{meq}}{\text{L}}} * 100$$

Ecuación 4.1. Balance iónico

El balance iónico indica que la suma de las concentraciones de los cationes debe ser igual a la suma de las concentraciones de los aniones. De manera general, un error de hasta el 10% en el balance de carga se considera aceptable.

Los porcentajes de aniones y cationes, se basan en el total de equivalentes por millón de los iones principales de la muestra. Se utilizó el programa AquaChem, de Waterloo Hydrogeologic,

que evalúa el tipo de agua del tiro de mina, a partir de la calidad del agua de ésta.

#### 4.3.1.2.3. Diagrama Eh-pH (Diagrama de Pourbaix)

Muchos compuestos químicos presentan especiación Eh-pH. Por esta razón es útil construir un diagrama bidimensional con estas dos variables que muestren regiones de predominio de alguna especie, se dice dominante ya que un diagrama bidimensional no puede mostrar la concentración de todas las especies, sino sólo cuál es la especie dominante, en el agua cruda y tratada. Se utilizó el programa Medusa Hydra Hydrochemical Data Base, 2004.

### 4.3.2. Acondicionamiento, extracción del medio natural y caracterización de los medios adsorbentes

#### 4.3.2.1. Dióxido de titanio (DOW)

Para poder utilizar este adsorbente se llevó a cabo el siguiente procedimiento, que consiste desde al lavado hasta su tamizado, como se describe:

##### Lavado (Figura 4.8)

1. Se tomó una cantidad de 1000 g del tambo donde está almacenado
2. El lavado se llevó a cabo con 3 L de agua desionizada hasta ya no presentar las impurezas por el lugar de almacenamiento y el traslado, de un color grisáceo que tiene, debe quedar totalmente blanco.

##### Secado (Figura 4.9)

3. Ya lavado se procedió a colocarlo en un refractario y dejarlo en el horno de secado marca Shel lab, modelo 1350 GX a una temperatura de 60° C durante 24 horas.

##### Tamaño de partícula (Figura 4.10)

4. Se utilizó la técnica del análisis granulométrico según la técnica CAPT6-01 utilizada en el IMTA, para dicho análisis se utilizó un tamizador de tambor, para conocer el tamaño de partícula con el cual se trabajó, se utilizó las mallas 20 al 40.

El procedimiento de la técnica de tamizado es el siguiente:

- 4.1 Se colocaron las mallas en el agitador mecánico
- 4.2 Se depositó la muestra de material en el tamiz superior
- 4.3 Se agitaron los tamices en el vibrador mecánico durante un lapso de 10 minutos
- 4.4 Se pesó cada una de las mallas con el material retenido en ellas. La suma de los pesos retenidos debe ser igual al peso total de la muestra inicial

Para empezar se pesó el material ya seco

Peso del vaso vacío: 394.5 g

Peso total: 1208.5 g

Peso del DOW: 814.0 g



**Figura 4.8. Adsorbente DOW lavado**



**Figura 4.9. Proceso de secado del DOW**



**Figura 4.10. Tamizador para llevar a cabo la granulometría**

#### **4.3.2.2. Óxido-hidróxido de hierro (Goethita)**

Debido a que se contaba con medio de Goethita acondicionado anteriormente (lavado y secado) se realizó la determinación del tamaño de partícula.

##### Tamaño de partícula (Figura 4.10)

Nuevamente se utilizó la técnica del análisis granulométrico según la técnica CAPT6-01 utilizada en el IMTA para conocer el tamaño de partícula del Óxido – Hidróxido de Hierro con el que se va a trabajar, se pesa el material obteniendo:

Peso del vaso vacío: 394.5 g

Peso total: 594.5 g

Peso de la Goethita: 200 g

#### **4.3.2.3. Maracuyá (pectina)**

Se hizo la extracción de la pectina de maracuyá especie *Flavicarpia Degener*, para este estudio se consideraron dos métodos (Gaviria y Velásquez 2005): extracción según la técnica convencional de precipitación con alcohol (Miranda, 1993) y el de extracción con arrastre con vapor (Estrada, 1998). A continuación se describe como fueron los procesos.

#### 4.3.2.3.1. *El método de extracción por la técnica convencional (Miranda, 1993)*

##### Despulpado (Figura 4.11)

Se le quitó la pulpa y se dejó la cáscara

##### Separación del albedo (Figura 4.12)

Se calentó agua y se dejó remojando la cáscara para facilitar la separación del albedo. El albedo ya separado se procedió a pesar

Peso del vaso vacío: 534 g

Peso total: 2260 g

Peso del albedo: 1726 g

##### Inactivación de enzimas (Figura 4.13)

Se realizó con el fin de inactivar las enzimas pectinolíticas, además de eliminar suciedades o microorganismos presentes en el albedo de la cáscara y por consiguiente lograr una extracción más efectiva de la pectina.

Una vez que la materia prima se cortó y se lavó, se preparó una solución con concentración de 3000 mg por cada 10 mL de agua empleada, se calentó hasta ebullición y finalmente se filtró.

##### Oxidación (Figura 4.14)

Se procedió a oxidar el albedo resultante con peróxido de hidrógeno al 30%, se deja hasta que alcanzó su decoloración. Una vez que ya no presentó se procedió a filtrar y a separar el albedo. El albedo ya separado se procedió a pesar para tomarlo en cuenta en el siguiente paso.

Peso del vaso vacío: 534 g

Peso total: 2300 g

Peso del albedo: 1766 g

Se puso el albedo en diferentes vasos para que fuera más fácil su decoloración, se dejó por una hora o un poco más, todo depende de que alcance su decoloración.

##### Hidrólisis ácida (Figura 4.15)

Se preparó una solución acuosa, con la misma concentración utilizada en la inactivación de enzimas, que se acidula con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y hexametáfosfato de sodio ( $NaPO_3)_6$ ) hasta el pH 5. El ácido cítrico se usa porque no incrementa tan bruscamente el pH y se puede regular mejor y el hexametáfosfato de sodio se combina porque logra eliminar las grasas y aceites presentes. Se realizó por el método abierto, que consiste en un calentamiento de la solución a temperatura de ebullición por un tiempo aproximado de 80 minutos con agitación constante para evitar la sedimentación y degradación del bagazo.

La solución se preparó con las siguientes proporciones:

100 mL agua desionizada  
12 g de ácido cítrico  
0.6 g de hexametáfosfato de sodio

Se distribuyó en varios vasos, para optimizar el proceso

#### Filtrado (Figura 4.16)

La solución resultante de la hidrólisis se enfrió y se filtró con filtros de tela procurando que el bagazo quede muy seco, tratando de obtener la mayor cantidad del líquido.

Como alternativa para el aprovechamiento del bagazo, se puede utilizar para compostaje o preparación de alimentos para animales.

#### Precipitación (Figura 4.17)

Para la precipitación se utilizó un volumen del 80% de etanol por volumen de solución extraída, esta razón no afecta significativamente el rendimiento de la pectina según lo reportado en la literatura (Devia, 2003), sin embargo, constituye una variable considerable en el análisis económico.

El etanol se agregó a la solución lentamente con agitación constante y se dejó en reposo en embudos de separación durante una hora.

#### Filtrado (Figura 4.18)

Se trasvasó la solución resultante en embudos de separación para lograr separar las fases. Al cabo de una hora de precipitación se formó una solución bifásica. La fase superior se caracteriza por su textura gelatinosa compuesta principalmente de pectina, la fase inferior está constituida por etanol, trazas de pectina y otros compuestos solubles en éste.

El etanol puede ser recuperado fácilmente lográndose hasta un 80% de su volumen por destilación.

#### Secado (Figura 4.19)

La pectina filtrada se secó en un horno marca Shel lab, modelo 1350 GX a 60°C. La temperatura no debe ser mayor, porque por encima de ésta se degrada perdiendo sus propiedades gelificantes y espesantes. El secado puede tardar aproximadamente 24 horas o más, según el volumen a secar.

#### Enriquecimiento con iones Fe (Figura 4.20)

La pectina ya seca se procedió a someterla al proceso de enriquecimiento en un reactor en lotes durante 24 horas, utilizando una solución con una concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  0.03 M con agitación constante.

Para preparar dicha solución se utilizó cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) grado analítico, los cálculos



son los siguientes:

$PM_{FeCl_3} = 270.30 \text{ g/mol}$

Se necesita una solución 0.03 M

$$0.03 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 270.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8.109 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Solamente se van a preparar 250 mL

$$8.109 \frac{\text{g}}{\text{L}} \div 0.250 \text{ L} = 2.02 \text{ g}$$

Secado de la pectina ya enriquecida (Figura 4.21)

Una vez enriquecida la pectina, se metió al horno a una temperatura de 120°C y permaneció hasta que estuvo completamente seca.



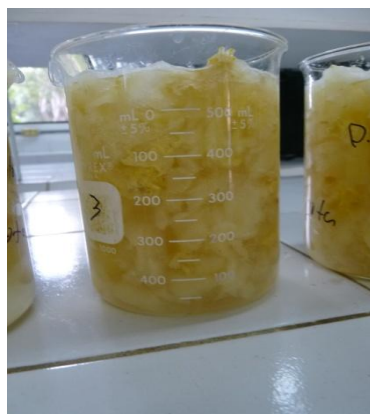
**Figura 4.11. Pulpa de maracuyá**



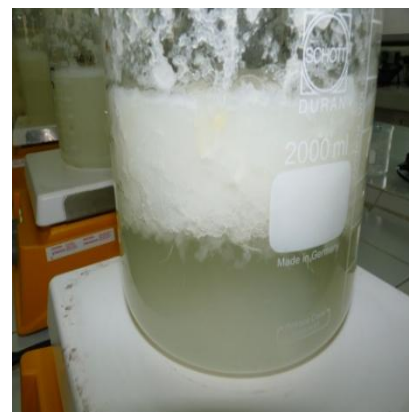
**Figura 4.12. Albedo ya separado**



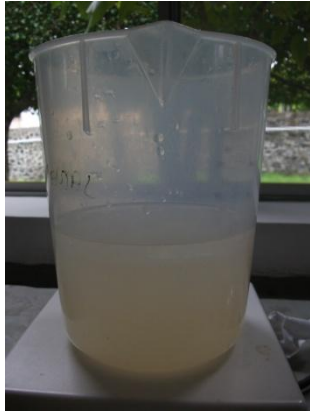
**Figura 4.13. Albedo en proceso de ebullición**



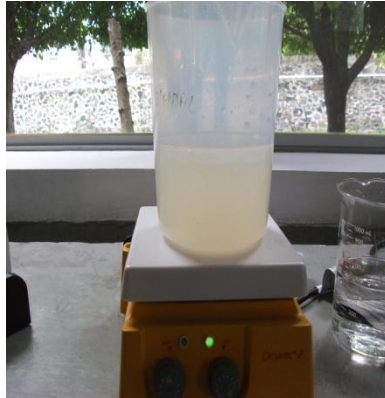
**Figura 4.14. Proceso de oxidación**



**Figura 4.15. Proceso de hidrólisis ácida**



**Figura 4.16. Pectina ya acidulada**



**Figura 4.17. Precipitación ácida**



**Figura 4.18. Proceso de filtrado**



**Figura 4.19. Proceso de secado con la pectina ácida**



**Figura 4.20. Solución de FeCl<sub>3</sub>**



**Figura 4.21. Pectina ácida ya enriquecida y seca**

#### 4.3.2.3.2. *El método de extracción con arrastre de vapor (Estrada, 1998)*

Despulpado (Figura 4.22)

Se le quitó la pulpa dejando la cáscara.

#### Separación del albedo (Figura 4.23)

Se calentó agua y se dejó remojando la cáscara para facilitar la separación del albedo. El albedo ya separado se procedió a pesar.

Peso del vaso vacío: 522.3 g

Peso total: 1973.5 g

Peso del albedo: 1451.2 g

Pesado el albedo se pasa al proceso de inactivación de enzimas por medio de arrastre con vapor.

#### Inactivación de enzimas por arrastre con vapor (Figura 4.24)

Este método busca por medio de arrastre con vapor, eliminar aceites esenciales así como otras impurezas con el fin de obtener un mejor rendimiento. Las etapas de extracción son básicamente las mismas del procedimiento anterior, pero el proceso de inactivación de enzimas, se realiza por medio de un arreglo para arrastre de vapor, calentando hasta ebullición por aproximadamente 2 horas o hasta que no se observe presencia de aceites en la solución obtenida.

#### Oxidación (Figura 4.25)

Se procedió a oxidar el albedo resultante con peróxido de hidrógeno al 30%. El proceso se dejó hasta la decoloración del albedo.

#### Hidrólisis alcalina (Figura 4.26)

La hidrólisis alcalina se realizó a temperatura ambiente durante 24 horas en vasos de precipitados con agitación constante de 100 rpm, utilizando una relación de 100 g de albedo por 20 mL de NaOH 1M. El hidróxido de sodio se usa porque no incrementa tan bruscamente el pH hasta llegar a 11.

Se procedió a pesar el albedo:

Vaso vacío: 523.5 g

Vaso y albedo: 1631.5 g

Peso del albedo: 1108 g

Una vez la pectina alcanzó el pH deseado, se procedió a lavar con agua destilada.

#### Filtrado (Figura 4.27)

La solución resultante de la hidrólisis se filtró procurando dejar casi seco el albedo, tratando de obtener la mayor cantidad del líquido.

#### Precipitación (Figura 4.28)

Para la precipitación se utilizó una mezcla de etanol/acetona 1:1 en una relación del 80% del volumen obtenido de la hidrólisis, con esta relación no afecta significativamente el rendimiento de obtención de pectina.

La mezcla de etanol/acetona se agrega a la solución lentamente con agitación constante y se dejó en reposo durante una hora, se distribuye en embudos de separación.

#### Filtrado (Figura 4.29)

Al cabo de una hora de precipitación se formó una solución bifásica, a diferencia de la hidrólisis ácida, la pectina quedó en la parte inferior del embudo de separación.

En este caso la fase inferior se caracterizó, por su textura gelatinosa compuesta

principalmente de pectina, la fase superior está constituida por etanol/acetona, trazas de pectina y otros compuestos solubles en ésta.

#### Secado (Figura 4.30)

La pectina filtrada se secó a 60°C. La temperatura no debe ser mayor, porque por encima de ésta se degrada perdiendo sus propiedades gelificantes y espesantes. El secado puede tardar aproximadamente 24 horas según el volumen a secar.

#### Enriquecimiento con iones Fe (Figura 4.31)

La pectina ya seca se sometió al proceso de enriquecimiento de  $\text{Fe}^{3+}$  en un reactor en lotes durante 24 horas, utilizando una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  0.03 M con agitación constante.

Para preparar dicha solución se siguen los mismos cálculos del método de la técnica convencional. Se observa un poco más oscura la solución que con la pectina ácida, esto es debido al proceso de hidrólisis.

#### Secado de la pectina ya enriquecida (Figura 4.32)

Ya que esta enriquecida la pectina, se metió al horno a una temperatura de 120°C hasta que esta estuvo completamente seca.



Figura 4.22. Maracuyá sin pulpa



Figura 4.23. Albedo ya separado



Figura 4.24. Montaje de arrastre de vapor



**Figura 4.25. Albedo en proceso de oxidación**



**Figura 4.26. Proceso de hidrólisis alcalina**



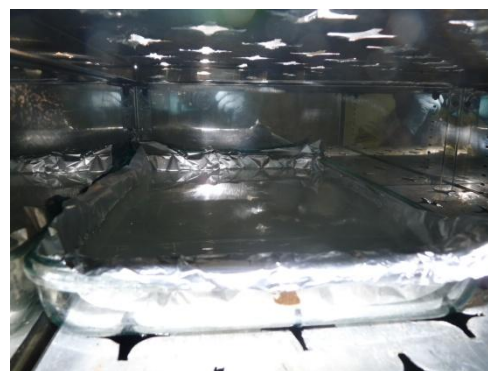
**Figura 4.27. Líquido de pectina alcalina**



**Figura 4.28. Precipitación alcalina**



**Figura 4.29. Embudo de separación**



**Figura 4.30. Proceso de secado con la pectina alcalina**



**Figura 4.31. Pectina alcalina en solución de  $\text{FeCl}_3$**



**Figura 4.32. Pectina alcalina ya enriquecida y seca**

Pese a que se consideraron los métodos mencionados, se llevaron a cabo las siguientes adaptaciones y modificaciones en las técnicas de extracción de pectina:

En la separación del albedo se incrementó la temperatura cercana al punto de ebullición ( $90^{\circ}\text{C}$ ) para facilitar un poco este paso.

Se complementó el trabajo llevando a cabo una hidrólisis alcalina, según el trabajo de Iliná *et al.*, (2009), para obtener dos tipos de pectina y que fueran comparables los resultados. En cuanto a la precipitación de la pectina se modificó con la mezcla acetona/etanol.

El enriquecimiento con iones  $\text{Fe}^{3+}$ , se realizó para los tipos de pectina obtenidos, según el trabajo realizado por Iliná *et al.*, (2009).

#### **4.3.2.4. Análisis elemental**

Los métodos para determinar los elementos presentes en cada uno de los medios adsorbente fueron: ICP-OES y analizador elemental. Se realizó una digestión ácida de la muestra, para que los elementos presentes en ésta se solubilicen, y se determinen por espectrofotometría de emisión óptica acoplado a plasma inductivo, y analizador elemental COSTECH, en el cual se analizó el C y N. La muestra se preparó en una capsula de estaño y se leyó en el analizador elemental el cual está compuesto por 2 columnas, la de la izquierda se encuentra a  $1000^{\circ}\text{C}$  y la de la derecha a  $650^{\circ}\text{C}$ , y el horno a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.3.2.5. Análisis del área superficial y porosidad**

Las muestras se prepararon y analizaron en un analizador de área superficial y porosidad marca Micrometrics modelo ASAP 2020 (No. de serie: 831).

Las muestras fueron previamente degasificadas a una presión de 100 mmHg/s hasta alcanzar los 500 mmHg, posteriormente se programó una rampa de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de temperatura ambiente a  $100^{\circ}\text{C}$ , donde se mantuvo por 360 minutos.

Posteriormente, las muestras se analizaron, para lo cual se dosificó nitrógeno grado Ultra Alta Pureza (99.999 %) a temperatura constante ( $-197.5^{\circ}\text{C}$ ) a 32 presiones parciales diferentes (0.01 a 0.99 mmHg), con el fin de calcular la adsorción de nitrógeno a dichas presiones parciales y posteriormente se realizó la curva de desorción de nitrógeno a 23 presiones parciales diferentes (de 0.98 a 0.1 mmHg). A partir de este análisis se determinaron diferentes parámetros físicos de las muestras, entre las cuales se encuentran: área superficial (BET y Langmuir), área superficial externa (t-plot), diámetro de poro y área acumulativa de poros (BJH), distribución del área de poro, volumen de poro y tamaño de poro.

Debido a que la pectina presenta una baja área superficial y porosidad, se analizó por duplicado, la primera de manera similar a la especificada para la Goethita y la segunda a cinco presiones parciales (0.01, 0.03, 0.06, 0.08 y 0.1 mmHg), el cual es el método más recomendado para este tipo de materiales.

### **4.4. Obtención de las cinéticas e isotermas de adsorción**

Para obtener las cinéticas e isotermas de adsorción se realizaron experimentos por lotes en un equipo de prueba de Jarras marca Phipps & Bird modelo 7790-500 mostrado en la Figura 4.33, con un intervalo de agitación de 0 – 300 rpm.



Figura 4.33. Equipo de Jarras Phipps & and Bird para realizar pruebas en Batch

#### 4.4.1. Cinéticas de adsorción

Se llevaron a cabo seis experimentos para cada adsorbente, se ajustó el pH, con NaOH 1M y con HCl 1N, según el caso; para el DOW de 7.0, según Garrido *et al.* (2010); para la Goethita de 7.5; según el reportado por Min Jang *et al.* (2006) y con respecto a las pectinas se mantuvo el pH de 5.0 y de 11.0, utilizado por Gaviria y Velázquez (2005) e Iliná *et al.* (2009). La temperatura se controló durante todos los experimentos a 25°C, se trabajó con una agitación de 120 rpm, y el tiempo se varió para cada adsorbente. Los pHs, temperatura y condiciones de agitación y tiempo se seleccionaron de acuerdo a la mayor eficiencia reportada por los autores nombrados anteriormente. A partir de la solución sintética con concentración de arsénico de 0.22 mg/L, se puso en cada jarra un litro del agua sintética

En los resultados reportados, se presenta el resultado del experimento que mejor comportamiento tuvo con respecto a la remoción del  $As^{+5}$ , para cada adsorbente.

Según Min Jang, (2006), debido a que existe un límite de alta difusión, la capacidad de adsorción de arsénico se reduce en un 50% cuando se usan materiales de tamaños más grandes de 1-2 mm, por lo que se realizaron los experimentos con un diámetro de partícula de 0.46 mm lo que corresponde a las malla 35 del tamizador para lo cual, se observa en la Tabla 4.3, el arreglo de masas de los adsorbentes que se utilizó en este trabajo:

Tabla 4.3. Relación de masas en las jarras

Número de jarra	Masa (g)*
1	0.2
2	0.4
3	0.6
4	0.8
5	1.0

\*En un Litro de solución

#### 4.4.2. Isotermas de adsorción

Una vez obtenidas las cinéticas, se procedió a elaborar las isotermas respecto a los modelos, Langmuir y Freundlich, descritos en la sección 2.5.6.1. y 2.5.2.2.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización

A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en este trabajo de investigación que consta de los resultados de los análisis físico-químicos del agua natural, el balance iónico, el diagrama de Eh-pH y los análisis elementales de los adsorbentes y los de área superficial y porosidad.

#### 5.1.1. Análisis físico-químicos del agua natural

En la Tabla 5.1, se muestran los valores obtenidos de los parámetros presentes en el agua de la comunidad de Huautla, Morelos que fue recolectada del tiro de la mina Pájaro Verde.

**Tabla 5.1. Caracterización fisicoquímica del agua de Huautla (Garrido *et al.*, 2010)**

Parámetro	Unidades	Agua de Huautla	NOM- 127-SSA1-1994
Físicos			
Temperatura	°C	19.3	-
Conductividad	μS/cm <sup>2</sup>	402	-
Turbiedad	UNT	18	5
Color aparente	U Pt-Co	12	-
Químicos			
pH		7.54	6.5-8.5
Potencial Redox	mV	440.30	-
Dureza Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	171	500
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	246.50	-
Sólidos disueltos totales	mg/L	191	1000
Cl <sup>-</sup>	mg/L	3.00	250
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	<1.03	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	11.15	10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	8.89	400
Fe <sup>1</sup>	mg/L	0.06	0.30
As <sup>1</sup>	mg/L	0.190 – 0.200	0.025
Ca <sup>1</sup>	mg/L	44.08	-
Mg <sup>1</sup>	mg/L	12.47	-
F	mg/L	0.36	150
K <sup>1</sup>	mg/L	2.71	-
Si	mg/L	17.04	-
Na <sup>1</sup>	mg/L	30.90	200.00

<sup>1</sup>: El análisis de espectrofotometría de absorción atómica reporta los elementos sin estado de oxidación.

En la Tabla 5.1 se puede observar que la calidad del agua de Huautla con respecto la Norma NOM- 127-SSA1-1994, excepto para la turbiedad que rebasa tres veces y el arsénico el cuál rebasa el valor límite de la norma ocho veces, por lo que resulta importante tratar el agua de dicho lugar.



### 5.1.2. Balance iónico de cationes y aniones

El resultado del balance iónico muestra un porcentaje de error de 1.6% para el agua de Huautla, Morelos, valor menor al 10%, indicando que los análisis realizados son confiables.

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de los iones totales para realizar el balance iónico.

**Tabla 5.2. Valores de cationes y aniones presentes en el agua**

	mg/L	meq/L
<b>Cationes</b>		
Na <sup>+</sup>	30.9	1.344
K <sup>+</sup>	2.71	0.069
Mg <sup>+2</sup>	12.47	1.026
Ca <sup>+2</sup>	44.08	2.200
<b>Aniones</b>		
Cl <sup>-</sup>	3.00	0.084
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	8.89	0.185
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11.15	0.179
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	246.50	4.040

Suma de aniones = 4.49 (meq/L)

Suma de cationes = 4.64 (meq/L)

$$\% \text{ de Balance iónico} = \frac{4.64 - 4.49}{4.64 + 4.49} * 100 \% = 1.6 \%$$

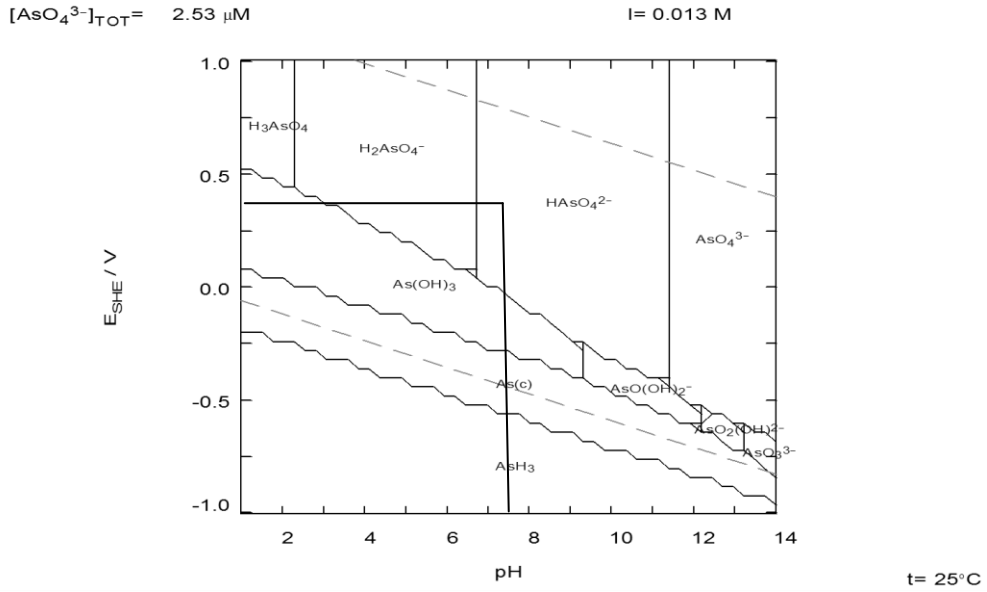
Se obtuvieron los siguientes minerales disueltos presentes en el agua, mediante el software AquaChem, mostrados en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3. Minerales disueltos**

	mg/L	mmol/L
Halita (NaCl)	0.14	0.0024
Carbonatos (CaCO <sub>3</sub> )	49.479	0.4948
Dolomita [CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	94.436	0.513
Anhidrita (CaSO <sub>4</sub> )	12.605	0.093
Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	60.00	0.999
Feldespato (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	261.998	1.00

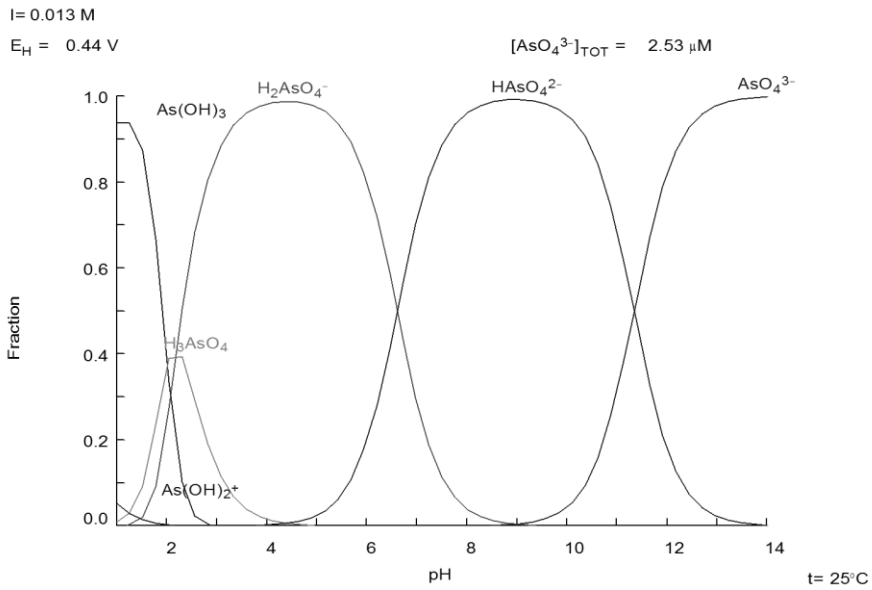
### 5.1.3. Especies químicas de arsénico en el agua natural

El potencial redox (Eh) para el agua cruda fue de 440 mV, para una concentración de 0.19 mg/L y un pH de 7.54, en condiciones oxidativas. Se asume que la especie de arsénico que se encuentra con estas condiciones es el anión HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para el agua cruda. Figura 5.1.



**Figura 5.1. Diagrama Eh-pH del As en el agua natural pH=7.54, Eh=0.44 V**

La Figura 5.2 muestra la fracción de cada una de las especies del arsénico según el pH del agua de estudio, para este caso, la especie más abundante es el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  con mayor proporción (0.88) que la especie  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (0.12).



**Figura 5.2. Distribución de especies químicas de  $\text{As}^{5+}$  pH=7.54, E=0.44 V**

#### 5.1.4. Análisis elemental de los adsorbentes

##### DOW

Para este adsorbente se observó que el 99% de la composición es titanio.

##### Goethita

En la Tabla 5.4 se resumen los resultados del porcentaje en peso de los elementos presentes en el adsorbente. El análisis del mineral indica que los principales elementos presentes en las muestras analizadas son: hierro, oxígeno, carbono, aluminio y silicio. El alto contenido de hierro y carbono, es que se favorece a la remoción del arsénico

Tabla 5.4. Análisis elemental en porcentaje en peso de la Goethita

Elemento*	Porcentaje en peso (%)
Fe	34.04
O	36.68
C	21.14
Al	4.03
Ca	0.02
Si	1.51
Na	-
Cl	-
Mn	0.33
K	-
Mg	0.33
S	0.15

\*Los elementos se reportan sin estado de oxidación

##### Pectina de maracuyá

En la Tabla 5.5 se resumen los resultados del porcentaje en peso de los elementos presentes. El análisis del mineral indica que los principales elementos presentes en las muestras analizadas son: carbono, hidrógeno y hierro. En la Tabla 5.5 también se muestra el peso de cada elemento por tonelada. Nuevamente se observa que gracias al contenido de carbono y hierro presentes, favorecen la adsorción del arsénico.

**Tabla 5.5. Análisis elemental en porcentaje en peso de la pectina de maracuyá**

Elemento*	Porcentaje en peso (%)
C	29.93
N	0.38
P	0.086
S	0.057
H	3.520
Fe	1.075
<b>Gramos por tonelada (g/Ton)</b>	
Na	138
K	217
Ca	263
Mg	52
Mo	13
B	11.811
Al	888.000
Cr	14.520

\*Los elementos se reportan sin estado de oxidación

### 5.1.5. Área superficial y porosidad

Se determinó para los tres adsorbentes el área superficial y tamaño de poro, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6. Análisis de área superficial y porosidad**

	Unidades	DOW	Goethita	Pectina de maracuyá
Área superficial (BET).	(m <sup>2</sup> /g)	229.69	62.7774	0.1441
Diámetro de poro promedio (BJH)	(Å)	69.73	122.118	0.00
Volumen acumulativo de poro entre 17 y 3000 Å	(cm <sup>3</sup> /g)	0.39	0.17	0.00
Área de microporo (t-plot)	(m <sup>2</sup> /g)	0.00	7.6823	0.0157
Volumen de microporo (t-plot)	(cm <sup>3</sup> /g)	0.00	0.003	0.00

Según el diámetro de los poros del medio se clasifican en: microporos  $d < 2$  nm; mesoporos  $2 < d < 50$  nm; y macroporos  $d > 50$  nm. En la Tabla 5.7 se muestra la estructura del poro según el diámetro de poro promedio (método BJH) para los medios adsorbentes en estudio.

**Tabla 5.7. Diámetro de poro de cada adsorbente**

Adsorbente	Diámetro de poro promedio (método BJH)		Estructura de poro
	nm	Å	
DOW	6.973	69.73	Mesoporoso
Goethita	12.212	122.12	Mesoporoso
P. ácida	0	0	No poroso

La adsorción principal tiene lugar en los microporos, los mesoporos son extraordinariamente importantes porque facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber en el interior de las partículas. Lo que demuestra que según lo reportado en la Tabla 5.7, con la Goethita se espera el mejor porcentaje de adsorción de arsénico.

Por otra parte la forma en que se presentan generalmente los iones de As es la hidratada en soluciones acuosas. El arsenato tiene como forma la tetraédrica. El radio del ión arsenato es más pequeño que del ión arsenito:  $\text{As}^{3+}$   $\text{H}_3\text{AsO}_4$ : 4.16 Å,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ : 4.80 Å y  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ : 4.80 Å.  $\text{As}^{5+}$   $\text{HAsO}_4^{2-}$ : 3.97 Å,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ : 4.16 Å (Min Jang, 2006).

Con respecto a la especie más abundante del  $\text{As}^{5+}$  ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), se puede ver que perfectamente el diámetro es lo suficientemente amplio para que el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  sea adsorbido en los poros de los medios DOW y Goethita, aun cuando se presenten otros aniones ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , entre otros) en competencia por los sitios activos. Para la pectina ácida no existe la adsorción en los poros, según lo reportado por la Tabla 5.7 que muestra que es no porosa, por lo tanto se da una adsorción superficial.

## 5.2. Cinéticas de adsorción del agua sintética

En la Tabla 5.8, Tabla 5.9, Tabla 5.10 y Tabla 5.11, se muestran los resultados obtenidos para cada medio a los diferentes tiempos en los que se llevaron a cabo los experimentos de remoción de arsénico.

La Figura 5.3, Figura 5.4, Figura 5.5 y la Figura 5.6 muestran las cinéticas de adsorción de  $\text{As}^{5+}$  que se llevaron a cabo con agua sintética a una concentración inicial de 0.220 mg/L, con diferentes masas para los adsorbentes DOW, Goethita y pectinas acida y alcalina, así como los diferentes tiempos de contacto.

**Tabla 5.8. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de DOW**

Tiempo de contacto (min)	Masa del adsorbente (g)*				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	Concentración de arsénico (mg/L)				
0	0.220	0.220	0.220	0.220	0.220
15	0.160	0.130	0.110	0.100	0.095
30	0.135	0.100	0.080	0.075	0.055
45	0.105	0.085	0.065	0.050	0.045
60	0.085	0.070	0.050	0.040	0.035
90	0.060	0.050	0.040	0.025	0.015
120	0.045	0.035	0.030	0.025	0.015
150	0.045	0.035	0.030	0.025	0.015

\*En un litro de solución

**Tabla 5.9. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de Goethita**

<b>Masa del adsorbente (g)*</b>					
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
<b>Tiempo de contacto (min)</b>	<b>Concentración de arsénico (mg/L)</b>				
0	0.220	0.220	0.220	0.220	0.220
2	0.105	0.070	0.070	0.095	0.040
5	0.070	0.050	0.050	0.060	0.035
10	0.060	0.045	0.035	0.055	0.030
15	0.050	0.035	0.020	0.040	0.015
20	0.035	0.025	0.020	0.015	0.010
30	0.030	0.020	0.015	0.010	0.005

\*En un litro de solución

**Tabla 5.10. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de pectina ácida**

<b>Masa del adsorbente (g)*</b>					
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
<b>Tiempo de contacto (min)</b>	<b>Concentración de arsénico (mg/L)</b>				
0	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
30	0.19	0.18	0.15	0.12	0.09
60	0.18	0.13	0.11	0.09	0.07
90	0.15	0.10	0.09	0.05	0.04
150	0.12	0.08	0.07	0.04	0.02
270	0.12	0.08	0.07	0.04	0.02

\*En un litro de solución

**Tabla 5.11. Resultados de los experimentos realizados para cada masa de pectina alcalina**

<b>Masa del adsorbente (g)*</b>					
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
<b>Tiempo de contacto (min)</b>	<b>Concentración de arsénico (mg/L)</b>				
0	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
35	0.18	0.16	0.14	0.11	0.09
90	0.16	0.15	0.12	0.08	0.07
150	0.14	0.13	0.1	0.06	0.04
270	0.12	0.10	0.08	0.06	0.04

\*En un litro de solución

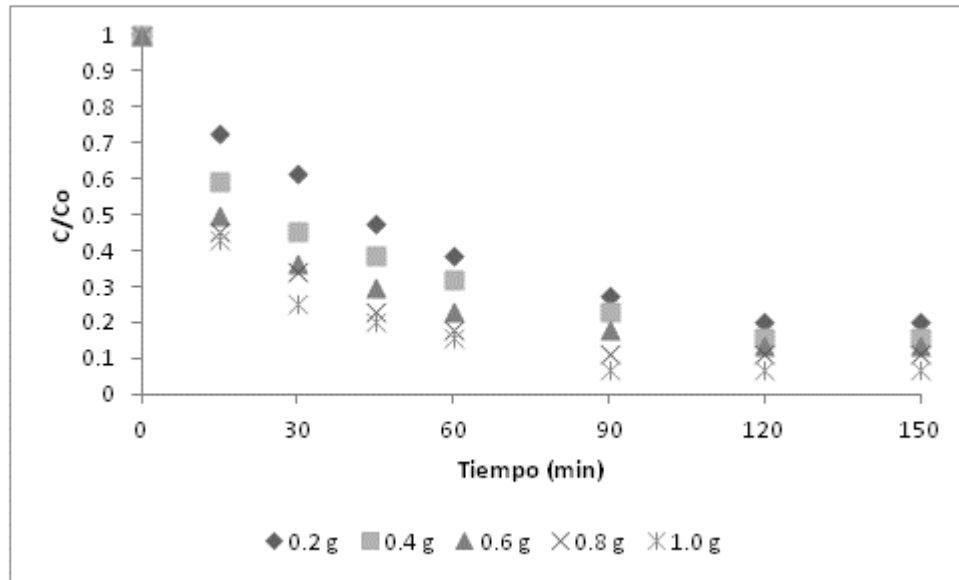


Figura 5.3. Cinéticas de adsorción del DOW para diferentes masas, pH=7.0, T=25°C, Co 0.220 mg/L

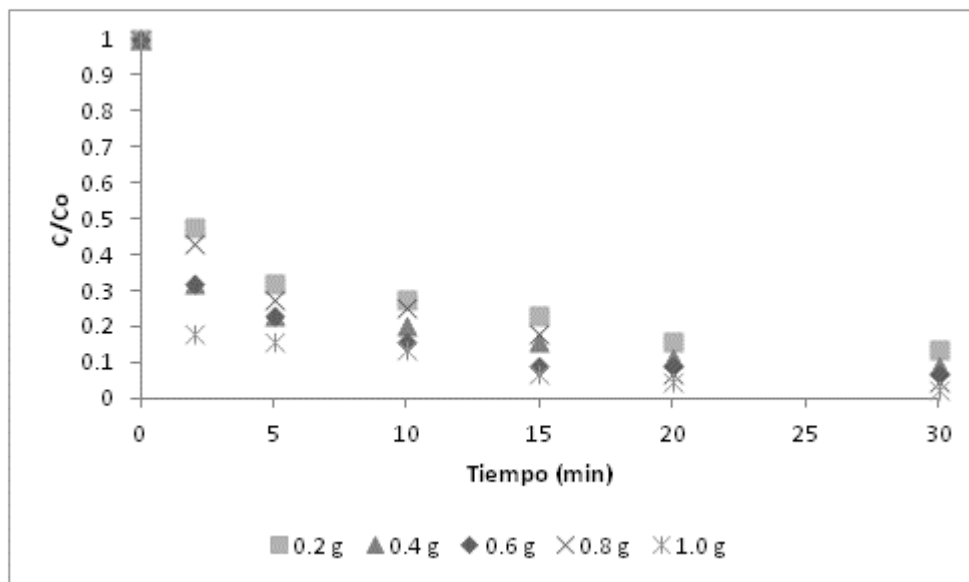


Figura 5.4. Cinéticas de adsorción de la Goethita para diferentes masas, pH=7.5, T=25°C, Co 0.220 mg/L

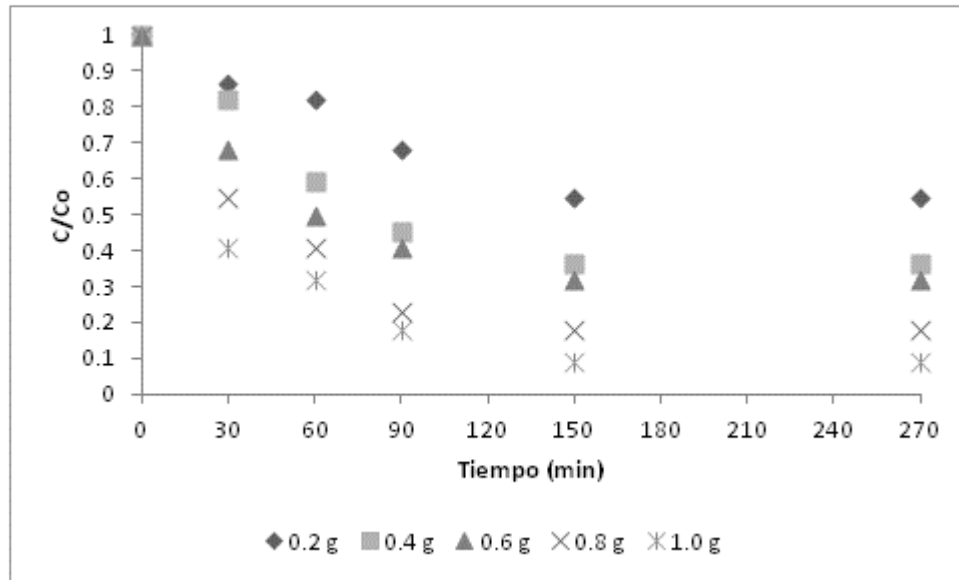


Figura 5.5. Cinéticas de adsorción de la pectina ácida para diferentes masas, pH=5.0, T=25°C, Co 0.220 mg/L

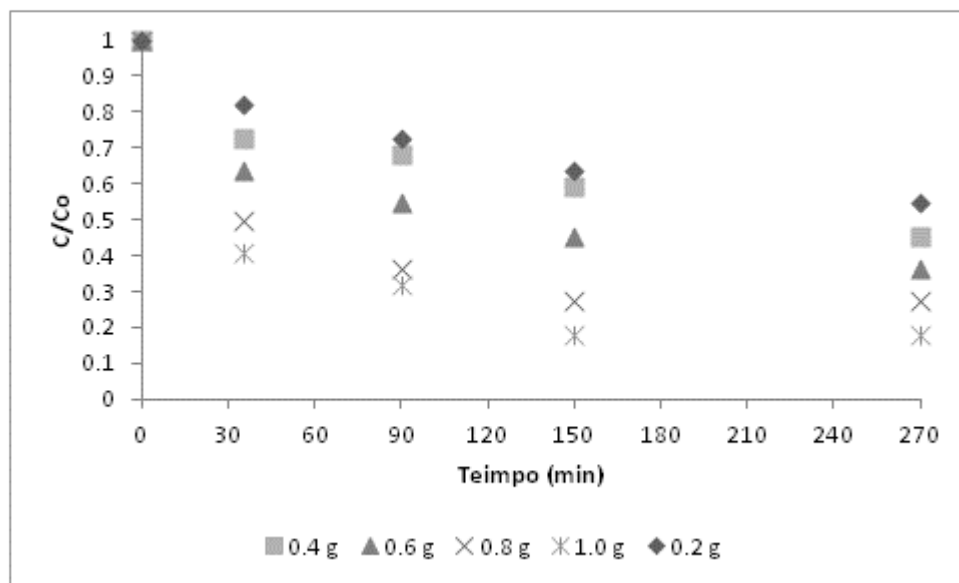


Figura 5.6. Cinéticas de adsorción de la pectina alcalina para diferentes masas, pH=11, T=25°C, Co 0.220 mg/L

Un análisis cualitativo de estas graficas permite determinar que la Goethita fue la que presentó una mayor velocidad de adsorción de  $As^{5+}$  en un tiempo de contacto menor 15 min para la masa de 1 g ( $As: 0.015 \text{ mg/L}$ ), a partir de este tiempo disminuye la velocidad de adsorción significativamente hasta alcanzar el equilibrio, Figura 5.4. La Goethita es la que presenta un mayor porcentaje en peso de los elementos Fe, O y Al, (Tabla 5.4 ), presentándose una mayor atracción electrostática entre éstos y el arsénico, la cual depende fuertemente del pH de la solución 7.5.



Para el DOW se presentó una mayor velocidad de adsorción de  $As^{5+}$  en un tiempo de contacto de 90 min para la masa de 1 g ( $As$ : 0.015 mg/L), a partir de este tiempo disminuye la velocidad de adsorción considerablemente hasta alcanzar el equilibrio.

Para las pectinas ácida y alcalina, se presentó una mayor velocidad de adsorción de  $As^{+5}$  en un tiempo de contacto de 150 min ( $As_{\text{pectina ácida}}$ : 0.020 mg/L y  $As_{\text{pectina alcalina}}$ : 0.040 mg/L) para la masa de 1 g, a partir de este tiempo disminuye la velocidad de adsorción considerablemente hasta alcanzar el equilibrio.

Para cuantificar los cambios de la adsorción de cada adsorbente con respecto al tiempo para llevar a cabo la remoción del arsénico, se requiere de un modelo cinético apropiado, a continuación se presenta la Ecuación 5.1 que es la cinética de pseudo-segundo-orden utilizada por la similitud que muestra los resultados obtenidos en el trabajo reportado por Quek, *et al.* (1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

**Ecuación 5.1. Pseudo-segundo orden**

donde  $k_{ad}$  es la constante de velocidad de adsorción (g/mg min)

La tasa inicial de adsorción,  $\bar{h}$  (mg/g min),  $t \rightarrow 0$ :

$$\bar{h} = k_{ad}q_e^2$$

**Ecuación 5.2. Tasa inicial**

La tasa inicial de adsorción ( $\bar{h}$ ), la capacidad de adsorción al equilibrio ( $q_e$ ) y constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ( $k_{ad}$ ) se pueden determinar con base en el valor de la pendiente y la ordenada al origen por  $t/q_t$  contra el tiempo, como se muestra en la Figura 5.7, Figura 5.8, Figura 5.9 y la Figura 5.10.

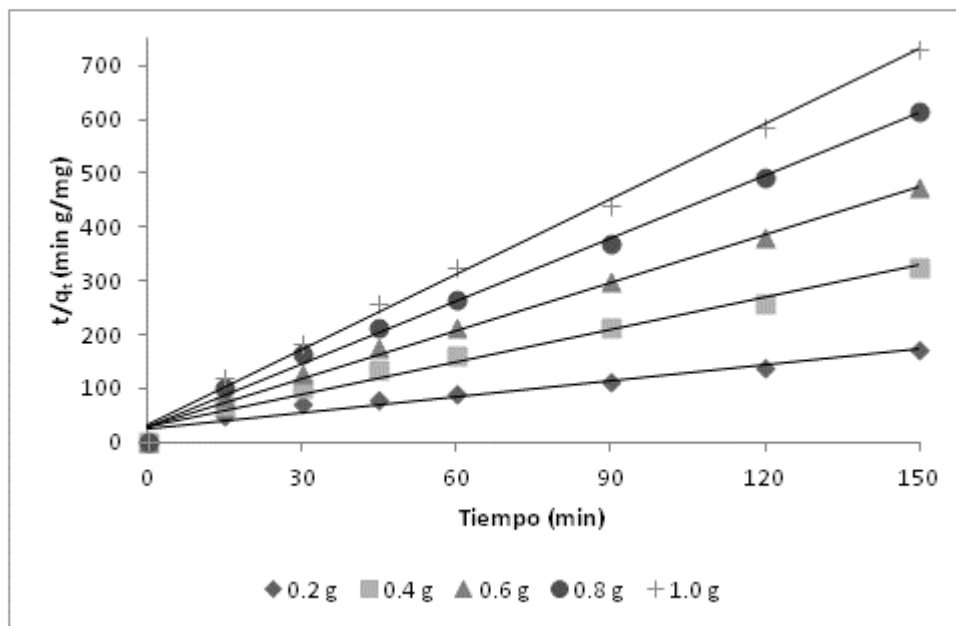


Figura 5.7. Cinética pseudo-segundo orden del DOW para diferentes masas, pH=7.0, T=25°C

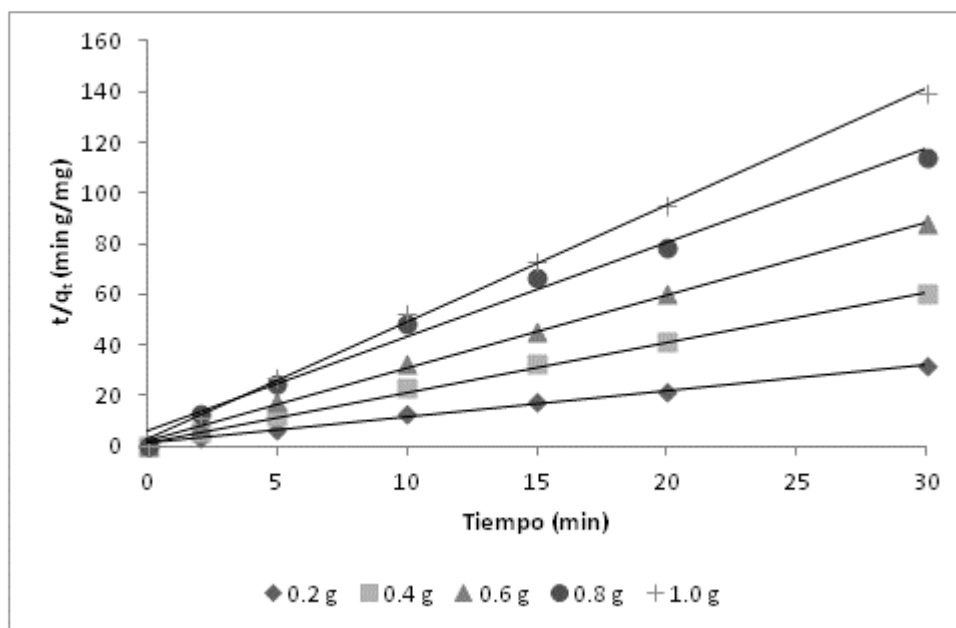


Figura 5.8. Cinética pseudo-segundo orden de la Goethita para diferentes masas, pH=7.5, T=25°C

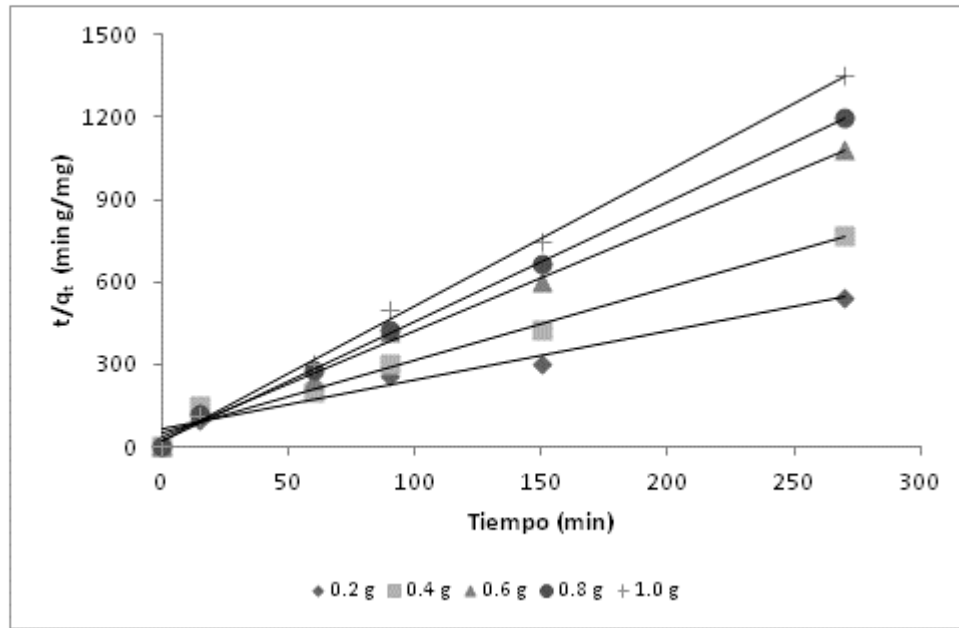


Figura 5.9. Cinética pseudo-segundo orden de la pectina ácida para diferentes masas, pH=5.0, T=25°C

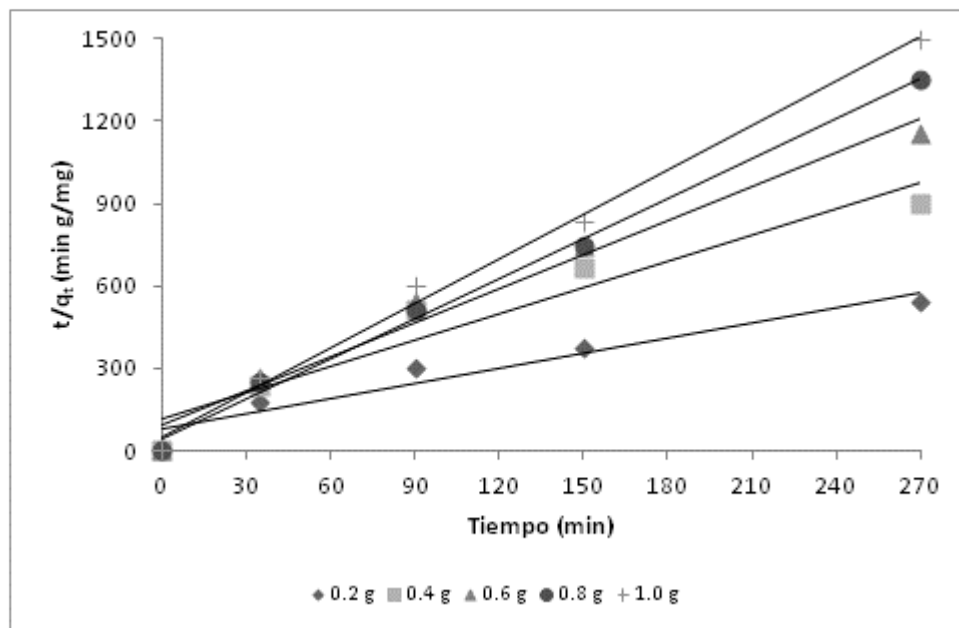


Figura 5.10. Cinética pseudo-segundo orden de la pectina alcalina para diferentes masas, pH=11, T=25°C

En la Tabla 5.12, Tabla 5.13, Tabla 5.14 y la Tabla 5.15 se presenta las ecuaciones obtenidas para cada adsorbente a las diferentes masas con las que se trabajó.

**Tabla 5.12. Ecuaciones obtenidas para cada masa de DOW**

Masa	Ecuación	Coefficiente de determinación
0.2	$y = 0.9789x + 26.193$	$R^2 = 0.9426$
0.4	$y = 1.9962x + 29.687$	$R^2 = 0.9812$
0.6	$y = 2.9972x + 27.553$	$R^2 = 0.9930$
0.8	$y = 3.9002x + 28.972$	$R^2 = 0.9946$
1.0	$y = 4.6543x + 33.212$	$R^2 = 0.9951$

**Tabla 5.13. Ecuaciones obtenidas para cada masa de Goethita**

Masa	Ecuación	Coefficiente de determinación
0.2	$y = 1.0305x + 1.2842$	$R^2 = 0.9948$
0.4	$y = 1.981x + 1.5679$	$R^2 = 0.9974$
0.6	$y = 2.8825x + 2.0748$	$R^2 = 0.9985$
0.8	$y = 3.721x + 5.7382$	$R^2 = 0.9893$
1.0	$y = 4.6168x + 2.8769$	$R^2 = 0.9981$

**Tabla 5.14. Ecuaciones obtenidas para cada masa de pectina ácida**

Masa	Ecuación	Coefficiente de determinación
0.2	$y = 1.7954x + 61.977$	$R^2 = 0.9464$
0.4	$y = 2.6537x + 49.601$	$R^2 = 0.9813$
0.6	$y = 3.8752x + 33.739$	$R^2 = 0.9944$
0.8	$y = 4.3458x + 24.139$	$R^2 = 0.9982$
1.0	$y = 5.2112x + 12.89$	$R^2 = 0.9987$

**Tabla 5.15. Ecuaciones obtenidas para cada masa de pectina alcalina**

Masa	Ecuación	Coefficiente de determinación
0.2	$y = 1.8461x + 76.776$	$R^2 = 0.9280$
0.4	$y = 3.2038x + 113.65$	$R^2 = 0.9263$
0.6	$y = 4.1343x + 91.293$	$R^2 = 0.9761$
0.8	$y = 4.8432x + 45.861$	$R^2 = 0.9921$
1.0	$y = 5.3915x + 52.837$	$R^2 = 0.9938$

Se presentan en la Tabla 5.16 las constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden para la remoción de  $As^{5+}$  para los adsorbentes, DOW, Goethita y pectina ácida y alcalina. El tamaño de partícula para todos los adsorbentes fue de 0.46 mm.

**Tabla 5.16. Constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden para la remoción de  $As^{5+}$  con los adsorbentes en estudio a 25°C**

Parámetros	Unidades	Tipo de adsorbente			
		DOW	Goethita	Pectina ácida	Pectina alcalina
Masa*	(g)	1.0	1.0	1.0	1.0
pH		7.0	7.5	5.0	11.0
$q_e$	(mg/g)	0.214	0.216	0.192	0.185
$k_{ad}$	(g/mg min)	0.652	7.409	2.107	0.550
h	(mg/g min)	0.030	0.348	0.078	0.019

\*En un litro de solución

Se observa que para todos los adsorbentes a una masa de 1.0 g se obtiene las mayores constantes de velocidad aplicando la ecuación de pseudo-segundo orden. Esto debido a que a mayor cantidad de adsorbente, se logra una mejor adsorción de arsénico.

Específicamente la Goethita y DOW son los adsorbentes que tienen una mayor capacidad de adsorción de  $As^{5+}$  en el equilibrio ( $q_e$ ) de 0.216 y 0.214 mg/g, respectivamente. Sin embargo la constante de velocidad de adsorción ( $k_{ad}$ ), para la Goethita (7.409 g/mg.min) es aproximadamente 11.4 veces mayor que para el DOW (0.652 g/mg.min). De igual manera se ve reflejado en la tasa inicial de adsorción ( $h$ ) para la Goethita de 11.6 veces, lo cual coincide con la cinética de adsorción para la Goethita en los 15 primeros minutos de tiempo de contacto con el agua que contiene  $As^{5+}$ .

Con respecto a los adsorbentes de pectina, la ácida es la que presenta una constante de velocidad de adsorción ( $k_{ad}$ ) 3.5 veces menor con respecto a la de la Goethita.

En la Tabla 5.17 se muestra la comparación con otros medios estudiados en cuestión a la remoción de  $As^{5+}$  con respecto a las cinéticas obtenidas en este trabajo, según estudios realizados por varios investigadores. Lo que se observó es que los materiales de estudio respecto a la constante de velocidad de adsorción ( $k_{ad}$ ) y también en lo que se refiere a los tiempos de contacto, se obtienen mejores resultados respecto a los demás medios estudiados

Se aprecia, con respecto a los tiempos de contacto del medio con la solución, que hay una variación entre 30 min a 50 h; en lo que se refiere al pH de trabajo para una eficaz remoción del  $As^{5+}$ , los medios que contienen óxidos-hidróxidos de hierro se mantienen las soluciones en pHs entre 6.5 a 7.6; en lo que respecta a constante de velocidad de adsorción de arsénico,  $k_{ad}$ , se observa que la Goethita 7.409 g/mg.min es significativamente superior (1482 – 222 veces) que las velocidades de los otros adsorbentes en comparación, para un tiempo de contacto de 30 min.

**Tabla 5.17. Datos de cinéticas de adsorción de arsénico obtenidas con diferentes medios adsorbentes.**

Adsorbente	Tipo de agua	Tiempo de contacto	C <sub>o</sub> rango (mg/L)	pH	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>ad</sub> (g/mg.min)	h (mg/g.min)	Referencia
DOW	S	150 min	0.220	7.0	0.214	0.652	0.030	Presente trabajo
Goethita	S	30 min	0.220	7.5	0.217	7.409	0.348	Presente trabajo
P. alcalina	S	270 min	0.220	11.0	0.185	0.550	0.020	Presente trabajo
P. ácida	S	270 min	0.220	5.0	0.192	2.107	0.080	Presente trabajo
Hidróxido de hierro granular (GFH)	N	6 h	0.100	7.6	1.0	0.0333	-	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2003)
Diatomea recubierta con O-Fe 25%	S	50 h	9.964	6.5	10.86	-	0.023	Min Jang, (2006)
Diatomea con Hidróxido de hierro (HFO)	S	50 h	9.964	6.5	0.225	-	0.00066	Min Jang <i>et al.</i> (2006)
Óxido de Fe-Mn magnético	S	24 h	1 – 60	7.0	27.86	0.016	12.67	Liu Guiqiu <i>et al.</i> (2008)
Alúmina mesoporosa	S	5-40 h	749.2	5.0	-	0.015	167	Younghum <i>et al.</i> (2004)
Alúmina (AAFS-50)	S	50 h	9.964	6.5	3.52	-	0.00211	Min Jang <i>et al.</i> (2006)
Nódulos polimetálicos marinos	S	30 min	0.240	6.0	-	0.005	0.265	Maity <i>et al.</i> (2005)
Alga <i>Colopomenia sinuosa</i>	S	30 min	2 -100	5.0	-	0.005	13.1072	Abtahi <i>et al.</i> (2012)
P. de maracuyá HQFMO	S	24 h	19.82	7.0	0.83	-	-	Iliná <i>et al.</i> (2009)
P. de maracuyá Fe.HQFMO	S	24 h	1-60	5.0	2.66	-	-	Iliná <i>et al.</i> (2009)
P. de maracuyá HQFMO	N	24 h	2.03 3.25	8.44 7.76	2.02 3.23	-	-	Iliná <i>et al.</i> (2009)
P. de maracuyá Fe.HQFMO	N	24 h	2.03 3.25	8.44 7.76	2.02 3.23	-	-	Iliná <i>et al.</i> (2009)

S = sintética, N= natural

(HQFMO = Hidrólisis de la Fibra de Maracuyá Oxidada), (Fe.HQFMO = Hidrólisis de la Fibra de Maracuyá Oxidada ya enriquecidos con Fe<sup>+3</sup>).

### 5.3. Isotermas de adsorción del arsénico en agua sintética

Después de llevar a cabo los experimentos de cinética se procedió a obtener las isotermas de adsorción para cada uno de los adsorbentes.

Con los datos obtenidos para las cinéticas se procedió a calcular las concentraciones al equilibrio de cada adsorbente para cada masa, Tabla 5.18, Tabla 5.19, Tabla 5.20 y la Tabla 5.21:

**Tabla 5.18. Valores en equilibrio del DOW**

Masa (g)*	Concentraciones al equilibrio (mg/L)
0.2	0.045
0.4	0.035
0.6	0.030
0.8	0.025
1.0	0.015

**Tabla 5.19. Valores en equilibrio de la Goethita**

Masa (g)*	Concentración al equilibrio (mg/L)
0.2	0.030
0.4	0.020
0.6	0.015
0.8	0.010
1	0.005

**Tabla 5.20. Valores en equilibrio de la pectina ácida**

Masa (g)*	Concentración al equilibrio (mg/L)
0.2	0.120
0.4	0.080
0.6	0.074
0.8	0.040
1	0.030

**Tabla 5.21. Valores en equilibrio de la pectina alcalina**

Masa (g)*	Concentración al equilibrio (mg/L)
0.2	0.120
0.4	0.100
0.6	0.080
0.8	0.060
1	0.040

\*En un Litro de solución

Con ayuda de las concentraciones al equilibrio, se construyeron la Tabla 5.22, Tabla 5.23, Tabla 5.24 y la Tabla 5.25 que es para la construcción de las isotermas de adsorción de cada adsorbente.

**Tabla 5.22. Datos de las isotermas del DOW**

Ce (mg/L)	Co-Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce/qe
0.045	0.1750	0.875			22.22	1.143	0.051
0.035	0.1850	0.463	-0.335	-1.456	28.57	2.162	0.076
0.03	0.1900	0.317	-0.499	-1.523	33.33	3.158	0.095
0.025	0.1950	0.244	-0.613	-1.602	40.00	4.103	0.103
0.015	0.2050	0.205	-0.688	-1.824	66.67	4.878	0.073

**Tabla 5.23. Datos de las isotermas de la Goethita**

Ce (mg/L)	Co-Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce/qe
0.03	0.1900	0.950	-0.022	-1.523	33.33	1.053	0.032
0.02	0.2000	0.500	-0.301	-1.699	50.00	2.000	0.040
0.015	0.2050	0.342	-0.466	-1.824	66.67	2.927	0.044
0.01	0.2100	0.263	-0.581	-2.000	100.00	3.810	0.038
0.005	0.2150	0.215	-0.668	-2.301			0.023

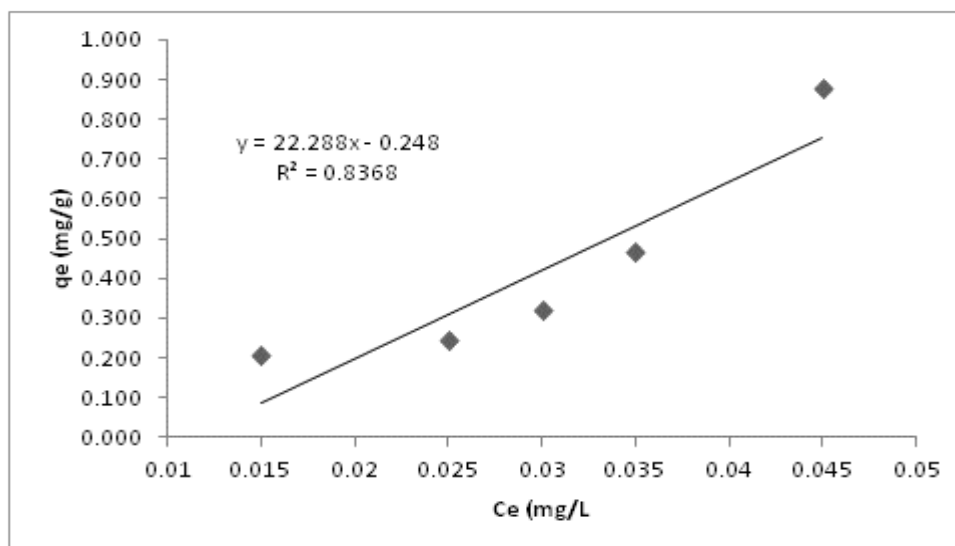
**Tabla 5.24. Datos de las isotermas de la pectina ácida**

Ce (mg/L)	Co-Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce/qe
0.12	0.1000	0.500	-0.301	-0.921	8.33	2.000	0.240
0.08	0.1400	0.350	-0.456	-1.097	12.50	2.857	0.229
0.04	0.1800	0.225	-0.648	-1.398	25.00	4.444	0.178
0.03	0.1900	0.190	-0.721	-1.523	33.33	5.263	0.158

**Tabla 5.25. Datos de las isotermas de la pectina alcalina**

Ce (mg/L)	Co-Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce/qe
0.12	0.1000	0.500	-0.301	-0.921	8.33	2.000	0.240
0.1	0.1200	0.300	-0.523	-1.000	10.00	3.333	0.333
0.08	0.1400	0.233	-0.632	-1.097	12.50	4.286	0.343
0.06	0.1600	0.200	-0.699	-1.222	16.67	5.000	0.300
0.04	0.1800	0.180	-0.745	-1.398	25.00	5.556	0.222

Con los datos obtenidos experimentalmente, se procede a realizar las isotermas de adsorción lineal, de Langmuir y de Freundlich para cada adsorbente (Figura 5.11 a la Figura 5.22):



**Figura 5.11. Isoterma lineal para As<sup>5+</sup> del adsorbente DOW**



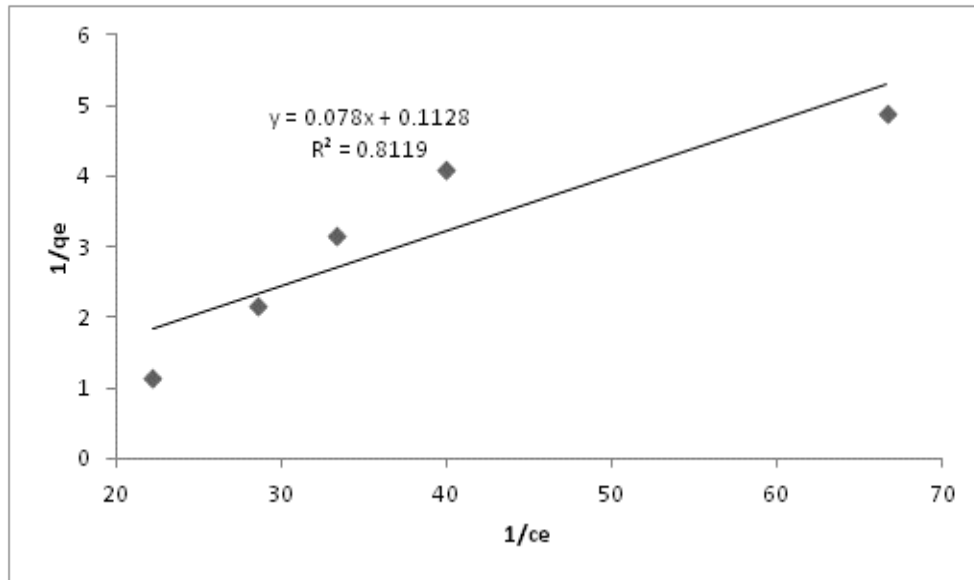


Figura 5.12. Isoterma linealizada de Langmuir para  $As^{5+}$  del adsorbente DOW

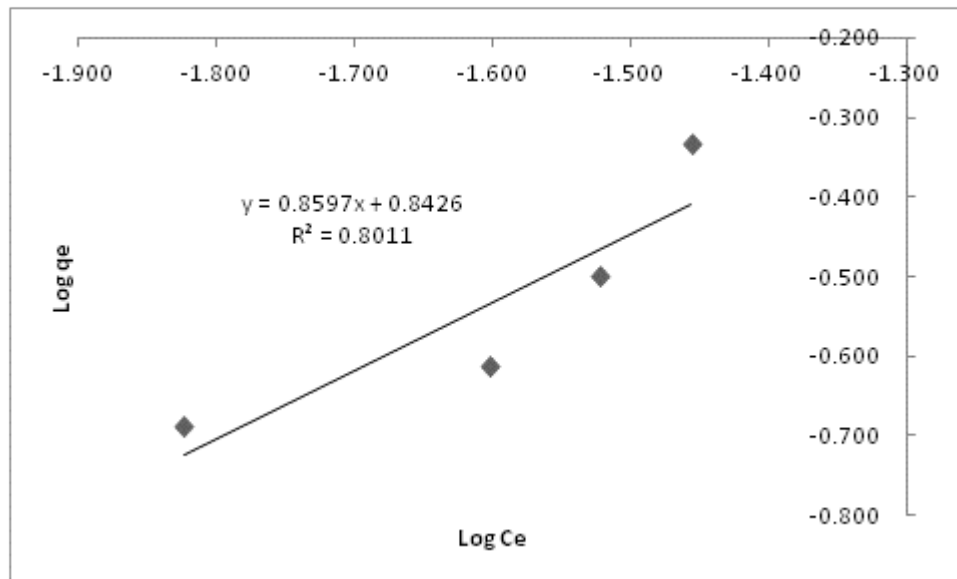


Figura 5.13. Isoterma linealizada de Freundlich para  $As^{5+}$  del adsorbente DOW

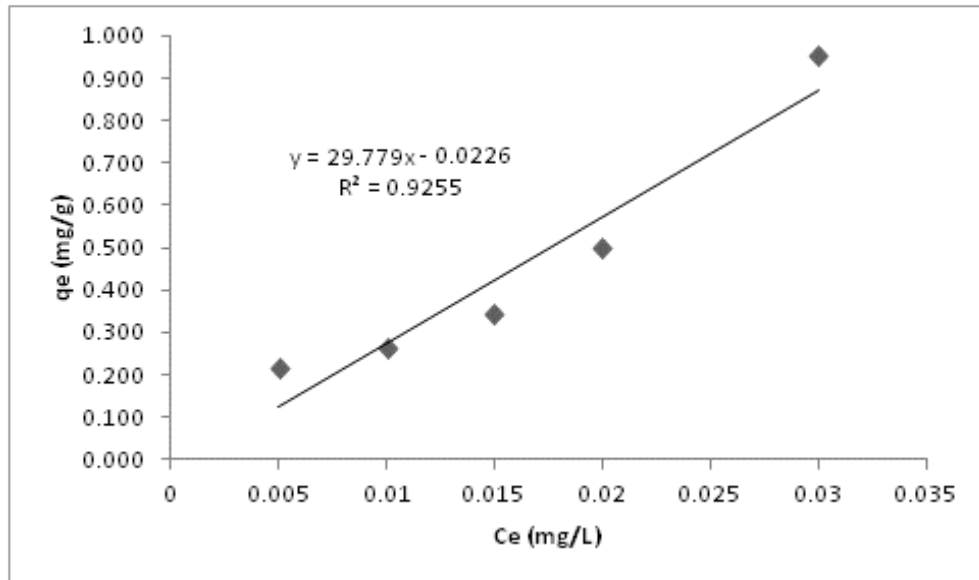


Figura 5.14. Isotherma lineal para  $As^{5+}$  del adsorbente del adsorbente Goethita

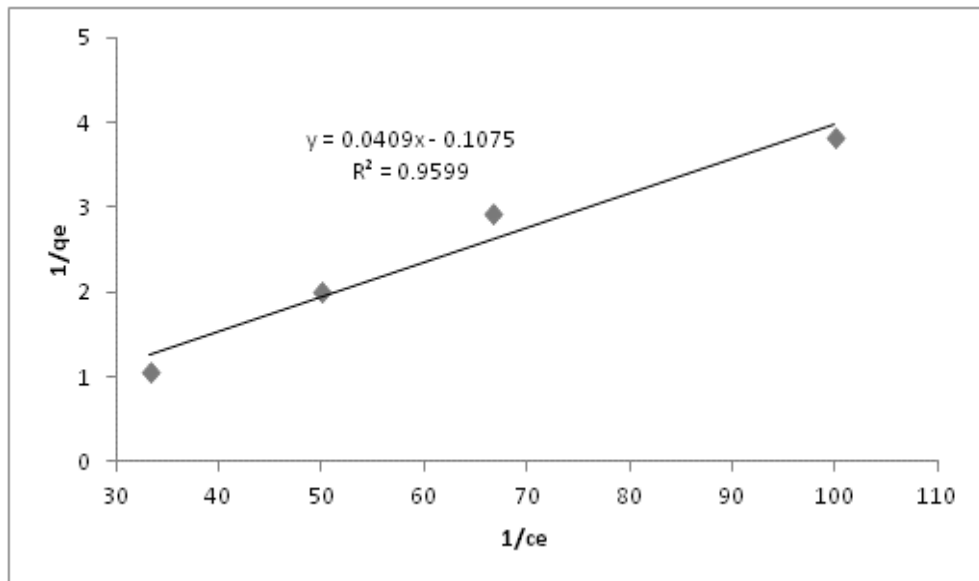


Figura 5.15. Isotherma linealizada de Langmuir para  $As^{5+}$  del adsorbente Goethita

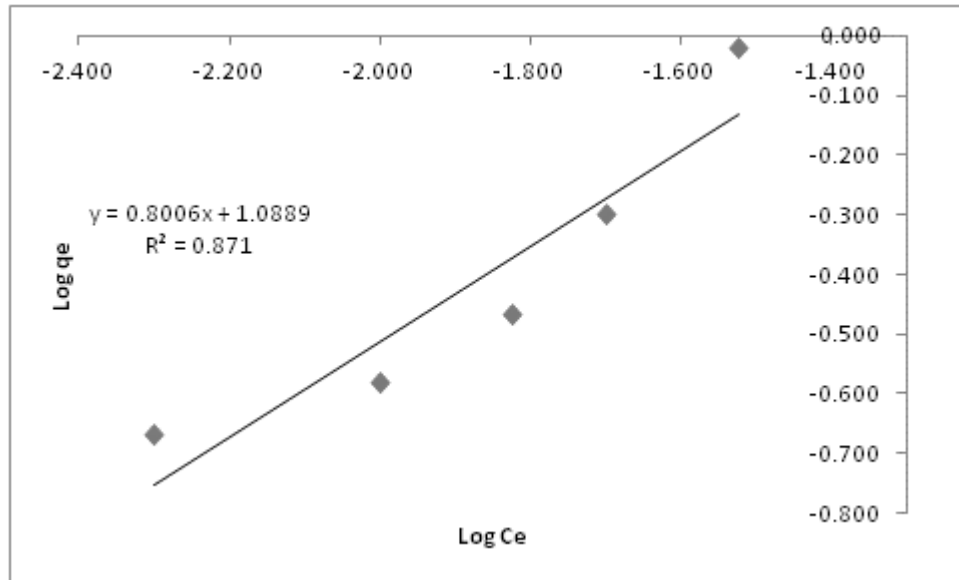


Figura 5.16. Isotherma linealizada de Freundlich para  $As^{5+}$  del adsorbente Goethita

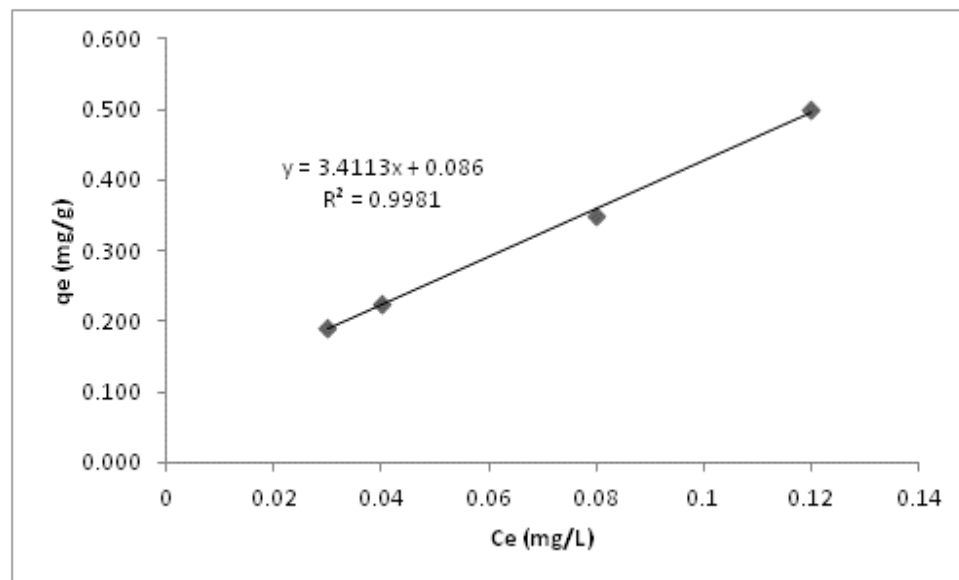


Figura 5.17. Isotherma lineal para  $As^{5+}$  del adsorbente pectina ácida

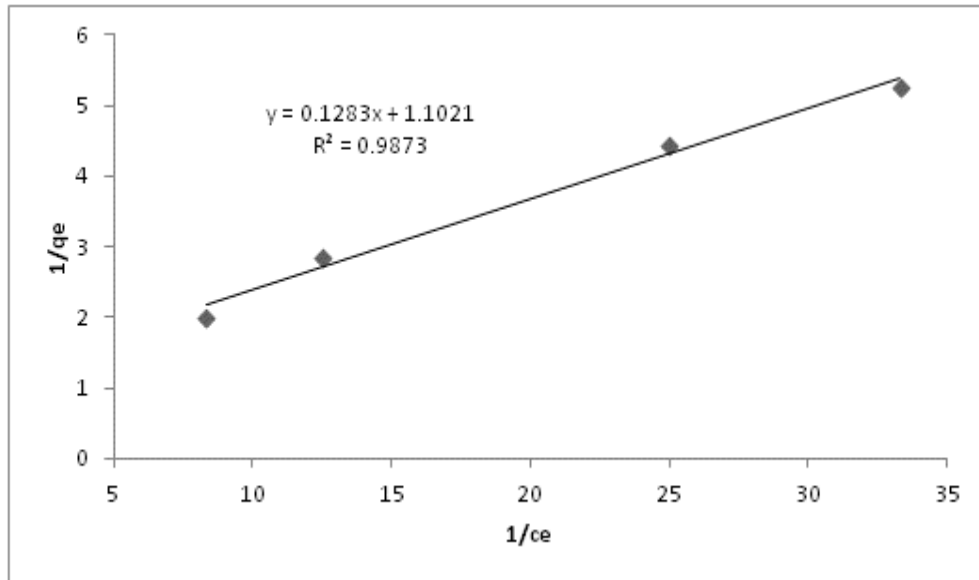


Figura 5.18. Isotherma linealizada de Langmuir para  $As^{5+}$  del adsorbente pectina ácida

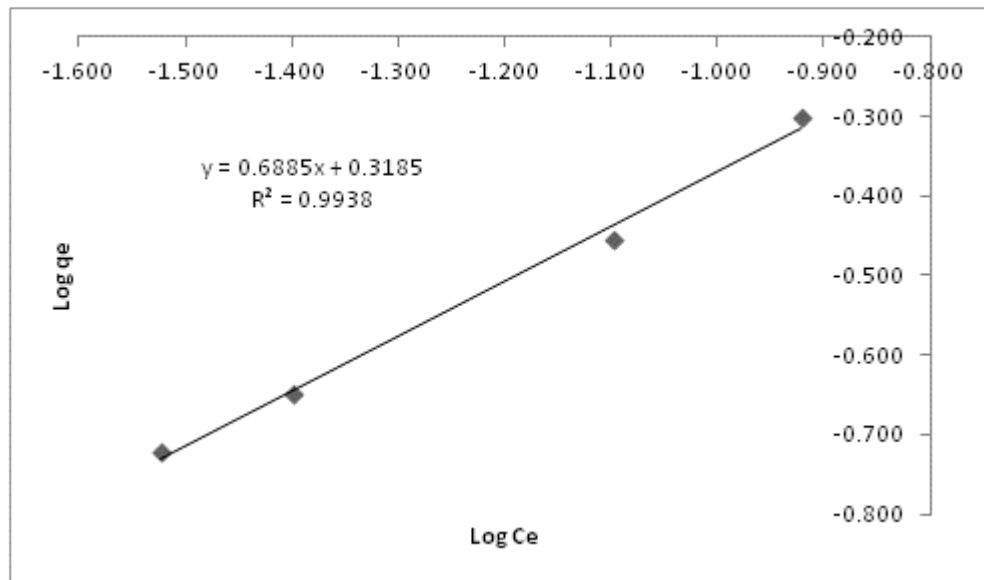


Figura 5.19. Isotherma linealizada de Freundlich para  $As^{5+}$  del adsorbente pectina ácida

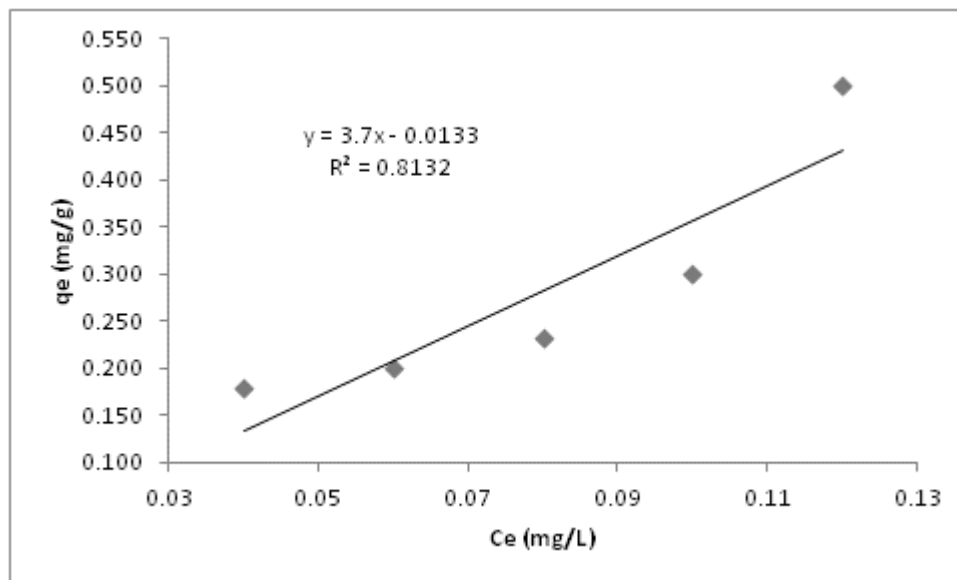


Figura 5.20. Isotherma lineal para  $As^{5+}$  del adsorbente pectina alcalina

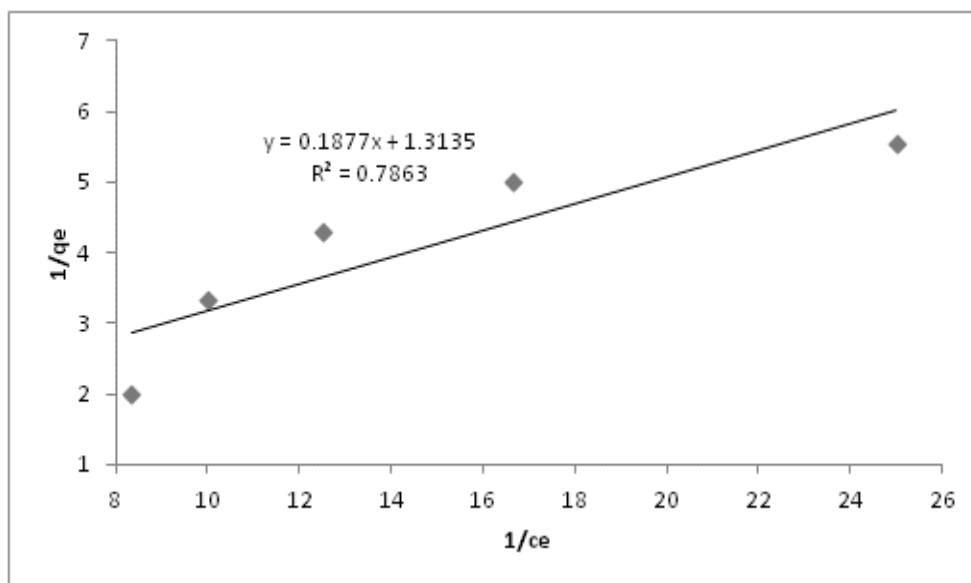


Figura 5.21. Isotherma linealizada de Langmuir para  $As^{5+}$  del adsorbente pectina alcalina

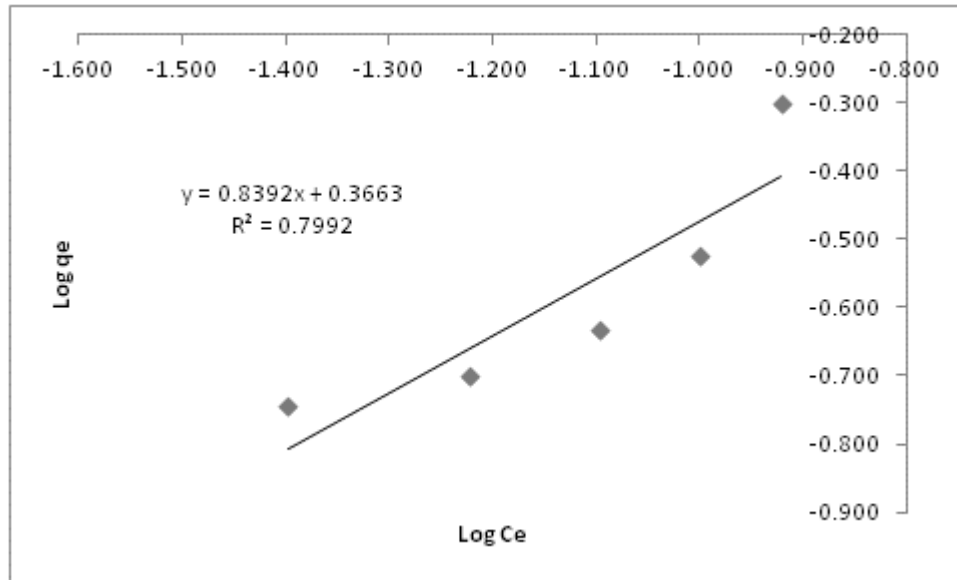


Figura 5.22. Isotherma linealizada de Freundlich para  $As^{5+}$  del adsorbente pectina alcalina

Una vez ajustados los datos experimentales obtenidos en equilibrio, a las isothermas lineal, Langmuir y Freundlich, para cada medio se obtuvieron las constantes de adsorción, (Tabla 5.26, Tabla 5.29 y la Tabla 5.31). En la Tabla 5.27, Tabla 5.28 y la Tabla 5.30 se aprecia las ecuaciones de las isothermas para cada adsorbente en estudio.

Tabla 5.26. Constantes de las isothermas de adsorción lineal para los diferentes adsorbentes

Parámetros	Tipo de adsorbente			
	DOW	Goethita	Pectina ácida	Pectina alcalina
K	22.288	29.779	3.4113	3.70

Tabla 5.27. Ecuaciones obtenidas para el modelo lineal

	Tipo de adsorbente			
	DOW	Goethita	P. ácida	P. alcalina
Ecuación	$q_e = 22.288C$	$q_e = 29.779C$	$q_e = 3.411C$	$q_e = 3.70C$
Coefficiente de determinación	$R^2 = 0.8368$	$R^2 = 0.9255$	$R^2 = 0.9269$	$R^2 = 0.8132$

Tabla 5.28. Constantes de las isothermas de adsorción por Langmuir para los diferentes adsorbentes

Parámetros	Tipo de adsorbente			
	DOW	Goethita	Pectina ácida	Pectina alcalina
$q_m$	8.87	9.30	0.91	0.76
b	1.45	2.63	8.59	7.0

**Tabla 5.29. Ecuaciones obtenidas para el modelo de Langmuir**

	Tipo de adsorbente			
	DOW	Goethita	P. ácida	P. alcalina
Ecuación	$q_c = \frac{12.86C}{1 + 1.45C}$	$q_c = \frac{24.45C}{1 + 2.63C}$	$q_c = \frac{7.81C}{1 + 8.59C}$	$q_c = \frac{5.32C}{1 + 7.0C}$
Coefficiente de determinación	R <sup>2</sup> = 0.8119	R <sup>2</sup> = 0.9599	R <sup>2</sup> = 0.8596	R <sup>2</sup> = 0.7863

**Tabla 5.30. Constantes de las isotermas de adsorción por Freundlich para los diferentes adsorbentes**

Parámetros	Tipo de adsorbente			
	DOW	Goethita	Pectina ácida	Pectina alcalina
K <sub>F</sub>	6.96	12.27	2.08	2.32
n	1.16	1.25	1.45	1.19

**Tabla 5.31. Ecuaciones obtenidas para el modelo de Freundlich**

	Tipo de adsorbente			
	DOW	Goethita	P. ácida	P. alcalina
Ecuación	$q_e = 6.96C^{0.86}$	$q_e = 12.27C^{0.80}$	$q_e = 2.08C^{0.68}$	$q_e = 2.32C^{0.84}$
Coefficiente de determinación	R <sup>2</sup> = 0.8011	R <sup>2</sup> = 0.871	R <sup>2</sup> = 0.8844	R <sup>2</sup> = 0.7992

Con respecto a los resultados, se observa que la capacidad de adsorción se representa mejor mediante el modelo de isoterma de Freundlich, en lo que respecta al mejor adsorbente es la Goethita así como el DOW, con unas capacidades de adsorción (K<sub>F</sub>) mayor, 12.27 y 6.96 respectivamente.

El procedimiento de optimización requiere la selección en función del error con el fin de evaluar el ajuste de la isoterma de los datos experimentales al equilibrio (Kapoor y Yang, 1989). La Tabla 5.32 muestra el porcentaje de error obtenido de las isotermas de los adsorbentes en estudio.

**Tabla 5.32. Comparación de la  $q_{\text{modelo}}$  con la  $q_{\text{teórica}}$  de los diferentes adsorbentes en estudio**

<b>DOW</b>					
<b>Ce</b>	<b>Langmuir</b>			<b>Freundlich</b>	
	<b>q modelo (mg/g<sub>adsorbente</sub>)</b>	<b>q teórica (mg/g<sub>adsorbente</sub>)</b>	<b>Error (%)</b>	<b>q teórica (mg/g<sub>adsorbente</sub>)</b>	<b>Error (%)</b>
0.045	0.875	0.541	0.380	0.483	0.45
0.035	0.463	0.427	0.080	0.389	0.16
0.030	0.317	0.368	-0.160	0.341	-0.08
0.025	0.244	0.309	-0.270	0.291	-0.20
0.015	0.244	0.188	0.080	0.188	0.08
			$\Sigma = 0.110$		
<b>Goethita</b>					
0.030	0.950	0.6799	0.284	0.740	0.220
0.020	0.500	0.4646	0.071	0.535	-0.071
0.015	0.342	0.3528	-0.0326	0.425	-0.245
0.010	0.263	0.2382	0.092	0.307	-0.171
0.005	0.215	0.1207	0.438	0.176	0.178
			$\Sigma = 0.854$		
<b>Pectina ácida</b>					
0.120	0.500	0.460	0.078	0.483	0.032
0.080	0.350	0.369	-0.055	0.365	-0.045
0.040	0.225	0.232	-0.031	0.227	-0.008
0.030	0.190	0.185	0.021	0.186	0.019
			$\Sigma = -0.099$		
<b>Pectina alcalina</b>					
0.120	0.500	0.347	0.304	0.392	0.215
0.100	0.300	0.313	-0.044	0.336	-0.121
0.080	0.233	0.273	-0.171	0.279	-0.196
0.060	0.200	0.225	-0.125	0.219	-0.096
0.040	0.180	0.166	0.074	0.156	0.133
			$\Sigma = 0.038$		

Se puede observar que las sumatorias de los errores son menores a 1%, por lo que se concluye que los datos obtenidos son confiables.

### ***Coefficiente de difusión de poro***

El coeficiente de difusión de poro (D) para el transporte entre partículas de  $\text{As}^{5+}$  se ha calculado mediante la siguiente ecuación, asumiendo una geometría esférica para las partículas del adsorbente.

$$t_{1/2} = 0.003 \frac{r_0^2}{D}$$

**Ecuación 5.3. Tiempo medio de adsorción**

donde  $t_{1/2}$  es el tiempo del 50% de adsorción (s) y  $r_0$  es el radio medio de la partícula usada en el estudio (cm) (0.46 mm = 0.046 cm) y D es el coeficiente de difusión  $\text{cm}^2/\text{s}$



$$D = \frac{0.003 \frac{0.046 \text{ cm}^2}{2}}{15 \text{ min} \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}} = 1.763 * 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s} \quad \text{DOW}$$

$$D = \frac{0.003 \frac{0.046 \text{ cm}^2}{2}}{2 \text{ min} \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}} = 1.323 * 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s} \quad \text{Goethita}$$

Los valores calculados de D se obtienen  $1.763 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $1.323 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  para una concentración inicial de 0.220 mg/L, para el DOW y para la Goethita, respectivamente. Poots *et al.* (1976) considera que el mecanismo de adsorción es controlado por difusión a través de los poros cuando el coeficiente de difusión de poro se encuentra en el rango de  $10^{-9}$  a  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ , por lo que el mecanismo de adsorción de los adsorbentes en estudio es de tipo superficial.

Como se mencionó anteriormente, la adsorción principal tiene lugar en los microporos, los mesoporos son extraordinariamente importantes, porque facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber en el interior de las partículas, en este caso la Goethita tiene el valor más alto de área de microporo (t-plot), de  $7.6823 \text{ m}^2/\text{g}$ , seguida por la pectina ácida de  $0.0157 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que para el DOW no se encontraron microporos, según el análisis que se realizó de su estructura, por lo que se explica que siendo el adsorbente con mayor área superficial,  $229,69 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se obtiene una capacidad de adsorción ( $K_F$ ) de 6.96, menor que para la Goethita, 12.27 según el modelo de Freundlich.

Por otra parte, la adsorción que se presenta en la superficie de los adsorbentes Goethita y la pectina extraída del maracuyá y enriquecida con iones  $\text{Fe}^{+3}$  (creando un ambiente quelante), está asociada en parte con el intercambio iónico de los grupos carboxilo u otros iones que se encuentran en interacción con iones  $\text{Fe}^{+3}$ , que poseen ambos medios a diferencia del DOW.

Se puede observar en la Tabla 5.33, que respecto a otras investigaciones con diferentes adsorbente, para el modelo de Freundlich, el trabajo realizado por Petrushevski *et al.*, (2002) con una capacidad de adsorción,  $K_F$ , de 44.73, para arena recubierta de hierro, es 3.6 veces mayor que el de la Goethita  $K_F$  12.27.

En lo que respecta a la isoterma de Langmuir, se tiene al bioadsorbente de molibdato recubierto de quitosan, y quitosan con las mayores capacidades máximas de adsorción, ( $q_m$ ) de  $211.2 \text{ mg/g}$  y  $197.6 \text{ mg/g}$  respectivamente. Sin embargo la Goethita tiene una de las mayores  $q_m$ , de  $9.30 \text{ mg/g}$  respecto a los adsorbentes minerales que contienen óxidos-hidróxidos de hierro.

Tabla 5.33. Constantes de Isotermas obtenidas con diferentes medios adsorbentes

Adsorbente	Tipo de agua	Co rango (mg/L)	pH	Langmuir		Freundlich		Referencia
				$q_m$ (mg/g)	K (L/mg)	$K_F$	n	
DOW	S	0.220	7.0	8.87	1.45	6.96	1.16	Presente trabajo
Goethita	S	0.220	7.5	9.30	2.63	12.27	1.25	Presente trabajo
P. alcalina	S	0.220	11.0	0.76	8.59	2.32	1.19	Presente trabajo
P. ácida	S	0.220	5.0	0.91	7.0	2.08	1.45	Presente trabajo
Dióxido de Titanio (DOW)	N	0.080	7.5	-	-	6.0996	0.930	Garrido <i>et al.</i> (2010)
Arena recubierta de óxido de hierro (IOCS)	N	0.325	7.4	0.183	-	1.36	1.26	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2001)
Ferrihidrita (FH)	-	-	-	0.285	-	0.47	0.63	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2001)
Mineral Ferruginoso de Mn (FMO)	S	0.19	6.3	15.38	0.9519	7.87	1.28	Chakravarty <i>et al.</i> (2002)
Arena recubierta de hierro (ICS)	N	1.49	6.80	-	-	44.73	1.72	Petrusevski <i>et al.</i> (2002)
Óxido férrico hidratado cristalino (CHFO)	S	50		25.0	0.017	-	-	Biswa <i>et al.</i> (2003)
Hidróxido de hierro granular (GHF)	S	0.50	7.6	0.159	-	10.3	0.66	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2003)
Alúmina mesoporosa	S	74.92	5.0	121	-	-	-	Younghum <i>et al.</i> (2004)
Zeolita pretratada		0.05 – 1.0	5.0 – 9.0	-	-	2.017	1.42	Mejia <i>et al.</i> (2009)
Nódulos polimetálicos marinos	S	0.240	6.0	-	-	11.50	1.17	Maity <i>et al.</i> (2005)
Alga <i>Colopomenia sinuosa</i>	S	2 – 100	5.0	-	-	4.8	1.6	Abtahi <i>et al.</i> (2008)
Chitosan	S	5–10–20	3.0	197.6	0.11	-	-	Laurent <i>et al.</i> (2002)
Perlas de molibdato recubiertas con Chitosan (MICB)	S	5-10-20	3.0	211.2	0.12	-	-	Laurent <i>et al.</i> (2002)
Perlas de molibdato coaguladas con Chitosan (MCCB)	S	5-10-20	6.0	108.9	0.07	-	-	Laurent <i>et al.</i> (2002)

S: sintética; N: natural

Una vez hecho el análisis de las cinéticas e isotermas de adsorción para el agua sintética, se observó que como adsorbente mineral, la Goethita presentó los mejores resultados y en cuanto a bioadsorbente, fue la pectina ácida la que dio los mejores resultados por lo que seleccionaron estos dos adsorbentes para realizar las pruebas de remoción de  $As^{5+}$  con agua natural.

## 5.4. Cinéticas de adsorción de arsénico en agua natural

Como anteriormente se mencionó, los adsorbentes utilizados fueron óxido-hidróxido de hierro (Goethita) y la pectina ácida, se procedió a realizar las cinéticas con la masa de 1.0 g, la cual presentó los mejores resultados en la remoción de arsénico en agua sintética. Se realizaron las pruebas por duplicado.

En la Tabla 5.34, Tabla 5.35, Figura 5.23 y Figura 5.24 se reportan los datos experimentales obtenidos de remoción de arsénico para el agua natural con cada adsorbente.

**Tabla 5.34. Resultados de la cinética de adsorción de As<sup>5+</sup> en Goethita**

Masa del adsorbente (g)*	
1.0	
Tiempo de contacto (min)	Concentración de arsénico (mg/L)
0	0.190
2	0.065
5	0.051
10	0.047
15	0.036
20	0.023
30	0.003
40	0.002
50	0.001
60	0.001

\*En un litro de solución

**Tabla 5.35. Resultados de la cinética de adsorción de As<sup>5+</sup> en pectina ácida**

Masa del adsorbente (g)*	
1.0	
Tiempo de contacto (min)	Concentración de arsénico (mg/L)
0	0.194
30	0.126
60	0.083
90	0.049
150	0.029
270	0.008
330	0.006
390	0.005

\*En un litro de solución

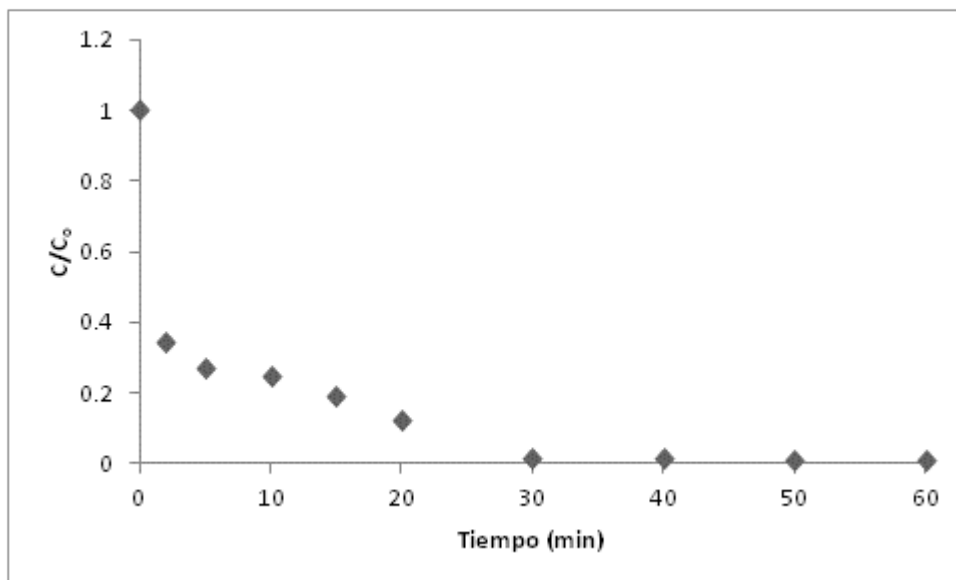


Figura 5.23. Cinética de adsorción de  $As^{5+}$  en Goethita, pH=7.5, T=25°C

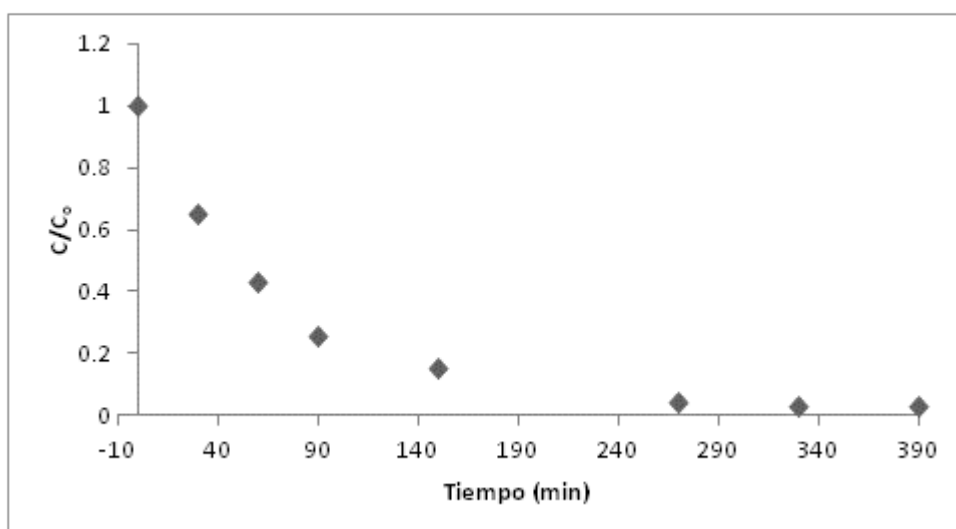


Figura 5.24. Cinética de adsorción de  $As^{5+}$  en pectina ácida, pH=5.0, T=25°C

Se observa en la Tabla 5.34 y Figura 5.23 que la velocidad de adsorción es mayor hasta los 15 min de prueba (concentración de  $As^{5+}$  0.051 mg/L), a partir de este tiempo disminuye la velocidad de adsorción de la Goethita hasta llegar al equilibrio, sin embargo la concentración de arsénico en el agua de Huautla rebasa el límite permisible de la NOM-127-SSA1-1994, por lo que hasta el minuto 20 se considera que el arsénico con el valor indicado en la norma oficial de 0.025 mg/L (remoción del  $As^{5+}$  87.89%).

En cuanto a la pectina ácida, la velocidad de adsorción es mayor hasta los 90 min de prueba (concentración de  $As^{5+}$  0.049 mg/L), a partir de este tiempo disminuye la velocidad de adsorción de la Goethita hasta llegar al equilibrio, sin embargo la concentración de arsénico en el agua de Huautla rebasa el límite permisible de la NOM-127-SSA1-1994, por lo que hasta el minuto 150 a 270 se considera que el arsénico con el valor indicado en la norma oficial de 0.025

mg/L, (remoción del  $\text{As}^{5+}$  85.05%).

Se procede de la misma forma que con el agua sintética, a cuantificar los cambios de la remoción de arsénico en el tiempo, y como ya se mencionó anteriormente, se utiliza la Ecuación 5.1 y se obtiene la Figura 5.25 para la Goethita y la Figura 5.26 para la pectina ácida.

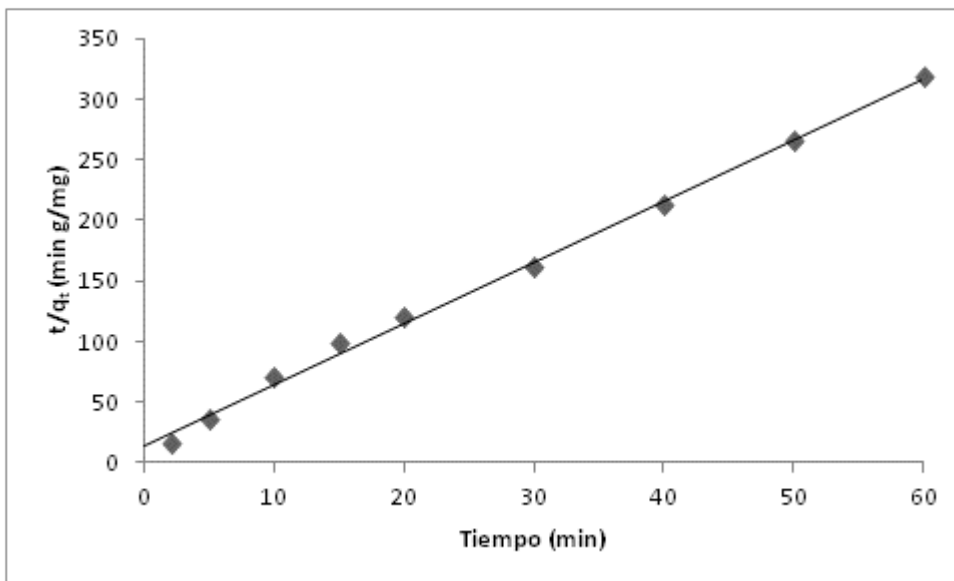


Figura 5.25. Cinética pseudo-segundo orden de la Goethita, pH=7.5, T=25°C

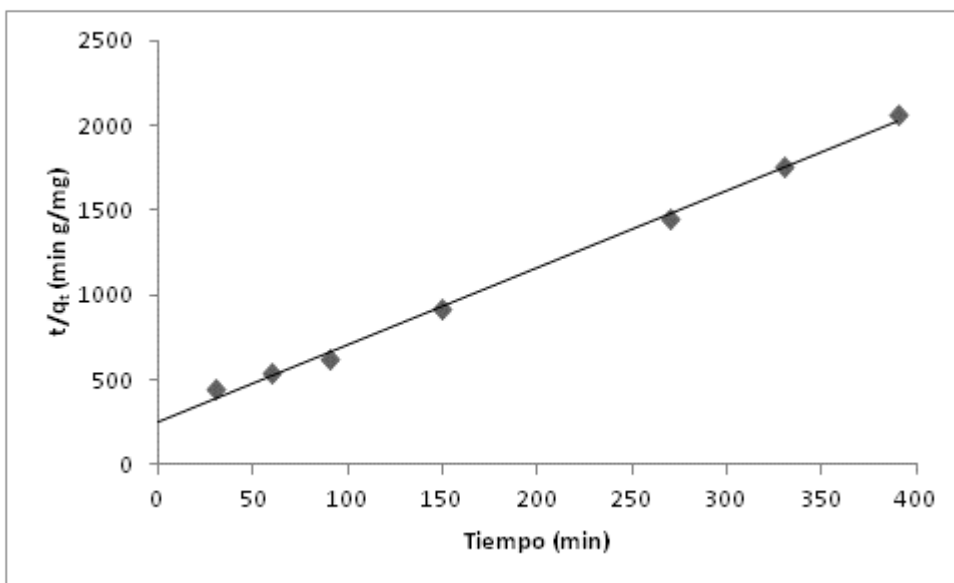


Figura 5.26. Cinética pseudo-segundo orden de la pectina ácida, pH=5.0, T=25°C

En la Tabla 5.36 se presentan las ecuaciones obtenidas para cada adsorbente con una masa de 1.0 g/L.

**Tabla 5.36. Ecuaciones obtenidas para los adsorbentes en estudio**

Adsorbente	Masa*	Ecuación	Coefficiente de determinación
Goethita	1.0 g	$y = 5.0536x + 13.71$	$R^2 = 0.9974$
Pectina acida	1.0 g	$y = 4.5501x + 253.69$	$R^2 = 0.997$

\*En un litro de solución

Se presenta en la Tabla 5.37 los parámetros obtenidos de las cinéticas de pseudo-segundo orden para el agua natural de los diferentes adsorbentes:

**Tabla 5.37. Constantes de velocidad de las cinéticas de pseudo-segundo orden de los adsorbentes en estudio**

Parámetros	Unidades	Tipo de adsorbente	
		Goethita	Pectina acida
Masa*	(g)	1.0	1.0
$q_e$	(mg/g)	0.198	0.220
$K_{ad}$	(g/mg min)	1.863	0.082
$h$	(mg/g min)	0.073	0.004

\*En un litro de solución

Se puede observar que la  $k_{ad}$  de la Goethita es 22.71 veces mayor que de la pectina ácida. Comparando la  $k_{ad}$  del primer adsorbente obtenido en agua sintética (7.409 g/mg min) con el valor en el agua natural (1.863 g/mg min), se aprecia una diferencia muy significativa debido a las interferencias de aniones como:  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  (Garrido *et al.*, 2006) en la adsorción del  $As^{5+}$  por los sitios activos de adsorción. De igual manera, se presenta para la pectina ácida que disminuye la  $k_{ad}$  de 2.107 (agua sintética) a 0.082 g/mg min (agua de Huautla). Sin embargo la interferencia de estos aniones se presenta a partir de concentraciones mayores a 0.1 M. Según la Tabla 5.2 se aprecia que las concentraciones de estos aniones no rebasan este valor, pero sí en conjunto compiten en la adsorción con el  $As^{5+}$ .

## 6. CONCLUSIONES

- Se realizó la remoción de arsénico por medio de los tres adsorbentes utilizados, resultando con la Goethita 0.015 mg/L, con el DOW 0.015 mg/L y con la pectina ácida 0.020 mg/L, cumpliendo así con el límite máximo permisible por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994 de 0.025 mg/L.
- Se produjo el adsorbente natural, logrando mejores resultados en cuanto a tiempos de contacto (una disminución de 24 horas a cuatro horas y media), que los reportados por Iliná *et al.*, (2009).
- Los datos experimentales obtenidos en las cinéticas de adsorción de arsénico, se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden, según Quek, *et al.*, (1998). De los modelos evaluados a partir de las isotermas de adsorción, los datos se ajustan mejor al modelo de Freundlich  $1/n < 1$ .
- El adsorbente óxido-hidróxido de hierro (Goethita) con respecto a las cinéticas, presenta una mayor constante de velocidad de adsorción de arsénico,  $k_{ad}$ , 7.409 g/mg min, en agua sintética y 1.863 g/mg min para el agua natural; con respecto a las isotermas, presenta una constante de capacidad de adsorción,  $K_F$  12.27, valor solamente superado al reportado por Petrusovski *et al.*, (2002), de 44.55.
- Respecto al análisis del área superficial y porosidad, el mecanismo de adsorción del  $As^{5+}$  en los adsorbentes es superficial.

## 7. REFERENCIAS

- Abtahi M., Mesdaghinia A., Saeedi R., Nazmara S.** Biosorption of  $As^{3+}$  and  $As^{5+}$  from aqueous solutions by brown macroalga *Colopomenia sinuosa* biomass: kinetic and equilibrium studies, Environmental research. 2012.
- Adamson, A. W.**, Physical Chemistry of Surfaces, (2a edición), Interscience Publishers, Inc., New York, 1967.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, *CERCLA Priority List of Hazardous Substances*. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>. 2005
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, *How can arsenic affect my health*, in *ToxFAQs™ for Arsenic*. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts2.html>. 2005
- Ahmed A.**, An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. Bangladesh University of Engineering and Technology. 2001.
- Albert de Escobar, L.** La sistemática y evolución de las Passifloras. En: Primer Simposio Internacional de Passifloras. pp. 51-54. 1991
- Amy G., Edwards M., Brandhuber P., McNeill L., Benjamin M., Vagliasindi F., Carlson K., & Chwirka J.** Arsenic treatability options and evaluation of residuals management issues. 1999.
- APHA, AWWA, WEF.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Clesverli L.S., Eaton A.D. y A.E. Greenberg. 1992
- APHA, AWWA, WEF.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition, Washington. USA. 1998.
- AquaChem.** The most complete system for water quality data analysis, plotting, reporting and modeling. Copyrights 1998-2003, Waterloo Hydrogeologic, Inc.
- Armienta M.A., Micete, S., Flores-Valverde, E.** Feasibility of arsenic removal from contaminated water using indigenous limestone. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group. London, UK. Vol. 1, pp 505-510. 2009.
- Armienta, M.A. y Ramiro. R.** Metales y metaloides. Estudio de caso: contaminación por arsénico en el agua subterránea de Zimapán, Hidalgo; Problemática ambiental y enfoque metodológico, en El agua en México vista desde la academia, B. Jiménez and L. Marín, Editors., Academia Mexicana de Ciencias: México D.F., pp. 79-98. 2004.
- Armienta M.A., R. Rodríguez, Cruz. O.** Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapan, Mexico. Bull Environ Contam Toxicol, Vol 59 No. 4, pp. 583-9. 1997.
- Biswa R. M., Sushanta D., Soumen D., Uday C. G.** Removal of Arsenic from Groundwater using Crystalline Hydrous Ferric Oxide (CHFO), Water Quality Research Journal of Canada Vol. 38 No. 1, pp 193 – 210. 2003.
- Biswas B.K., Inoue J.C., Inoue K., Ghimire K.N., Harada H., Ohto K. y Kawakita H.** Adsorptive removal of As (V) and As (III) from water by a Zr (IV)–loaded orange waste gel. J. Hazard. Mater. Vol 154, pp 1066–1074. 2008.
- Brunauer, S., Emmet, P. H. y Teller, E.** “Adsorption of gases in Multimolecular Layers”, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309. 1938.
- Carbonell A.A., Burló F.M. y Matalx J.J.** *Arsénico en el sistema suelo–planta: significado ambiental*. Espagrafic, Alicante, España. 1995.
- Carter, D.E., H.V. Aposhian, and A.J. Gandolfi,** *The metabolism of inorganic arsenic oxides, gallium arsenide, and arsine: a toxicochemical review*. Toxicol Appl Pharmacol, Vol. 193 No.3, pp.



- 309-34. 2003.
- Castro A., Torres L.G. e Iturbe R.** Risk of aquifers contamination in Zacatecas, Mexico, due to mine tailings. *Memories*. 10<sup>th</sup> International Conference on Tailings and Mine Waste. Vail, CO, pp 255–262. 2003.
- Cebrián, M.E., Cebrián ME, Albores A., Aguilar M., Blakely E.** Chronic arsenic poisoning in humans: The case of Mexico, in *Arsenic in the Environment, Part II: Human health and Ecosystem effects*, J.O. Nriagu, Editor. John Wiley & Sons, Inc: New York. 140. 1994.
- Chakravarty S, Dureja V, Bhattacharyya G, Maity S, Bhattacharjee S.** Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. *Water Res.* Vol. 36 No. 3, pp:625-32. 2002.
- Clewell, H.J., Russell S. Thomas, P. Robinan Gentry, Kenny S. Crump, Elaina M. Kenyon, Hisham A. El-Masri, Janice W. Yager.** Research toward the development of a biologically based dose response assessment for inorganic arsenic carcinogenicity: a progress report. *Toxicol Appl Pharmacol.* Vol. 222 No.3, pp. 388-98. 2007.
- Cullen W.R. y Reimer K.J.** Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* Vol. 89, pp 713–764. 1989.
- Crank, J.,** The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Londres. 1965.
- D'Ambrosio C.** Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. *Memorias*. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. pp 1-11. 2005.
- Del Razo, L.M., Arellano, M.A. & Cebrián, M.E.** The oxidation status of arsenic in well water from chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environmental Pollution.* No. 64:143-153. 1990.
- Devia, J.** Proceso para producir pectinas cítricas. En: *Revista Universidad Eafit.* Universidad Eafit. Medellín; pp. 21-29. 2003
- Díaz-Villaseñor, A., Burns A. L., Marcia H., Cebrián M. E., Ostrosky-Wegman P.** Arsenic-induced alteration in the expression of genes related to type 2 diabetes mellitus. *Toxicol Appl Pharmacol.* No. 225 No. 2, pp. 123-133. 2007.
- Dousavá. B., Martaus, A., Kolousek, D., Fuitová, L. y Machovic, V.** Characterization of Fe-treated clays as effective As sorbents. *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.* Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group. London, UK. Vol 1, pp 511-520. 2009.
- Driehaus W.** Arsenic removal – Experience with the GEH® Process in Germany. *Water Science & Techn.: Water Supply.* Vol. 2, pp 275-280. 2002.
- Environmental Protection Agency (EPA).** EPA 40 CFR parts 141 National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and clasifications to complice and New source contaminants monitoring; Propused Rule. Washinton DC. 2001
- Estrada, A.** Pectinas cítricas. Efecto del arrastre de vapor en la extracción y de diferentes métodos de secado. En: *Revista Noos.* Universidad Nacional de Colombia. Manizales; pp. 23-34. 1998
- Ferguson, J. F. y Galvis J.** A review of arsenic cycle in natural waters. *Water Resources,* Vol. 6, pp 1259-1274. 1972.
- Ficker, E., Kuryshev Y. A., Dennis A. T., Obejero-Paz C., Wang L., Hawryluk P., Wible B. A., Brown A. M.** Mechanisms of arsenic-induced prolongation of cardiac repolarization. *Mol Pharmacol,* Vol. 66 No. 1, pp. 33-44. 2004.
- Flores E., Armienta A., Micete S. y Valladares M. R.** Tratamiento de Agua para Consumo Humano con Alto Contenido de Arsénico: Estudio de un Caso en Zimapán Hidalgo-México, *Información Tecnológica* Vol. 20 No. 4, pp. 85-93. 2009.
- Freeman, H. M.** Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. 1<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill. Nueva York, USA.1989.
- Freundlich, H.,** Colloid and capillary chemistry. Methuen and Co., Lyd., Londres. 1926.

- Fuentes Díaz, L.** Arsénico en las incrustaciones en las redes de distribución de agua potable en el norte de México y su desprendimiento. *Agua Latinoamericana*, Vol. 5 No. 2, pp. 15-17. 2005.
- García E.A. y Armienta H.M.** Distribución de arsénico en sedimentos fluviales a lo largo del río Tolimán, Zimapán. *Actas INAGEQ. 6° Congreso Nacional de Geoquímica*. San Luis Potosí, SLP. 23 al 27 de septiembre, 1996. pp. 327-329. 1996.
- García Salcedo, J.J., Sanmiguel-Salazar, M.F., Rivera-Guillén, M.A., Serrano-Gallardo, L.B., Navarro-Silva, J.M.** Evaluación de la concentración de arsénico en agua potable en poblados con Hidroarsenicismo. *Revista Medicina de Torreón*. Vol. 3 No. 3; pp 45-47, 2010.
- Garrido, S., Avilés, M., Pargaru I., De la Paz J., Segura, N.** Pruebas de tratabilidad para remoción de arsénico del agua de suministro municipal de Gómez Palacio, Dgo., utilizando el sistema DesEl. 2006
- Garrido, S., Avilés, M.** Analysis of Technical Information and Evaluation of the Functionality of the Arsenic Removal Plant, Mixco, Guatemala. Final Report TC 0832.3. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Mexico (in Spanish). 2008a.
- Garrido, S., Segura, N., Avilés, M.** Optimization of high arsenic concentration removal in the reject water from capacitive deionization. In: 2nd International Congress Arsenic in the Environment: Arsenic from Nature to Humans, 21-23, Valencia, Spain. 2008b.
- Garrido, S., Avilés, M., Ramírez, A., Calderón, C., Ramírez-Orozco, A., Nieto, A., Shelp, G., Seed, L., Cebrian, M., Vera, E.** Arsenic removal from water of Huautla, Morelos, Mexico using capacitive deionization. In: Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Mukherjee, A.B. (Eds.), *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*. In: Bundschuh, J., Bhattacharya, P. (Eds.), *Arsenic in the Environment*, vol. 1. CRC Press/Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands, pp. 665-676. 2009.
- Garrido, S., Avilés, M., Calderón, C.** Diagnóstico, pruebas de tratabilidad y estudio funcional e hidráulico del sistema de tratamiento lateral de agua de enfriamiento de la central termoeléctrica de Salamanca, Gto. 2010
- Gaviria Cano Nadia Natalia y López Velásquez.** Extracción a escala laboratorio de la pectina del maracuyá y escalado preliminar a planta piloto. Universidad EAFIT, Departamento de Ingeniería de Procesos Medellín, Colombia. 2005.
- Ghimire K.N., Inoue K., Yamaguchi H., Makino K. y Miyajima T.** Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Res.* 37, pp. 4945–4953. 2003.
- Goering, P.L., H V Aposhian, M J Mass, M Cebrián, B D Beck, M P Waalkes.** The enigma of arsenic carcinogenesis: role of metabolism. *Toxicol Sci.* Vol. 49 No. 1 pp. 5-14. 1999.
- Goytia-Acevedo, R.C., Cebrián M.E., y Calderón-Aranda E.S.** Differential effects of arsenic on intracellular free calcium levels and the proliferative response of murine mitogen-stimulated lymphocytes. *Toxicology*. Vol. 189 No. 3, pp. 235-44. 2003.
- Gutierrez-Ávila H., Becerra-Winkler S, Brust-Carmona H, Juárez-Mendoza J, Juárez Patiño J.** Removal of arsenic from water for human consumption in homes in rural communities in the Comarca Lagunera, Mexico. *Salud Pública Mex.*, Vol.31 No. 3 pp. 305-13. 1989.
- Hansen, R. S., Craig, R. P.,** The adsorption of aliphatic alcohols and acids from aqueous solutions by nonporous carbons, *J.Phys. Chem.*, 58, 211. 1954.
- Hernández Pavéz J. O. y Herrera Zeppelin A. L.** Proceso y Sistema para la Eliminación de Arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles de efluentes líquidos

- industriales con altos contenidos en Arsénico y estabilización ambiental de compuestos de Arsénico. 2007.
- Holmes, H. N. y McKelvey, J. B.** The reversal of Traube's rule of adsorption. *J. Phys. Chem.*, Vol. 32, pp 1522-1523. 1928.
- Hughes, M.F.** Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol Lett*, Vol. 133 No. 1 pp. 1-16. 2002.
- Iliná A., Martínez-Hernández J. L., Segura-Ceniceros E. P., Villarreal-Sánchez J. A. y Gregorio-Jáuregui K. M.** Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Rev. Int. Contam. Ambient* Vol.25 No. 4. 2009.
- Jones, F.T.** A broad view of arsenic. *Poult Sci*, Vol. 86 No. 1 pp. 2-14. 2007.
- Kapoor, A., y Yang, R. T.** Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces. *American Institute of Chemical Engineers. Journal*, Vol. 35, pp. 1735-1738.
- Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., Celik, M. S.** *Water Res.* 37, 224-232. 2003.
- Kim, S.J., Zhang, L. and Keane, M.A.** Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite. *Separation Science and Technology*. Vol. 36 No. 7, pp 1509-1525. 2001.
- K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska,** *Pure Appl. Chem.* Vol. 57, p 603. 1985.
- Kumar-Mandal, B., Suzuki, T.** Arsenic round the world: a review. *Talanta*. Vol. 58, pp 201-235. 2002.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T., Nepomuceno, A. L.** Soil selection for arsenic immobilization. *Ouro Preto. REM Revista Escola Minas* 55, 3, 215-221. 2002.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T.** Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research* Vol 38, pp. 2087-2094. 2004.
- Langmuir, I.** The Adsorption of Gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 40, p 136. 1918.
- Laurent D., Thierry V., Guibal E.** Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances, volume 36, Issue Vol. 15, pp 3699-3710. 2002.
- Leal, M.T., S. Gelover,** Evaluación de la calidad del agua subterránea de fuentes de abastecimiento en acuíferos prioritarios de la región Cuencas Centrales del Norte, in *Anuario del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, SEMARNAT* pp. 77-83. 2002.
- Liu, C, Lin, K. & Kuo, Y.** Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Science of Total Environment*, Vol. 313 pp 77-89. 2003.
- Liu G., Zhang H.** The adsorption of arsenic on magnetic iron-magnetic oxide in aqueous medium, *Proceedings of the international multiconference of engineers and computer scientists* Vol II. Hong Kong. 2008.
- Liu, Z., Marco A. Sanchez, Xuan Jiang, Eckhard Boles, Scott M. Landfear, Barry P. Rosen.** Mammalian glucose permease GLUT1 facilitates transport of arsenic trioxide and methylarsonous acid. *Biochem Biophys Res Commun*, 351(2) p. 424-430. 2006.
- Lundelius, E. F.,** Adsorption and solubility. *Kolloid Z.*, Vol. 26, p 145. 1920.
- Mahlknecht J., Steinich B. y Navarro de Leon I.** Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environ. Geol.*, Vol. 45, pp.781-795. 2004.
- Martínez, P. y Rus, E.** Operaciones de separación en ingeniería química. *Métodos de cálculo*, Prentice Hall, Madrid, España. 2004.
- Martínez S. S., Flores Villanueva S., Blass Amador G.** Preparación de un gel a partir de desechos de

- aluminio y su uso en la eliminación de arsénico en agua para consumo humano. Vol. 21 No 4. 2005.
- Mayty, S., Chakravarty S, Bhattacharjee S, B.C. Roy.** A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium, *Water Research*, Vol 39, No 12. P. 2579–2590. 2005.
- MEDUSA HYDRA.** Hydrochemical equilibrium-constant database. Royal Institute of Technology. Estocolmo: Inorganic Chemistry Software. 2004.
- Mejía–Zamudio J. L., Valenzuela–García, S. Aguayo–Salinas R. y Meza–Figuroa D.** Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio, *Rev. Int. Contaminación Ambiental* Vol.25 No.4. 2009.
- Meliker, J.R., Robert L W., Lorraine L. C., Jerome O. N.** Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis. *Environ Health*, Vol. 6: p. 4. 2007.
- Min Jang., Soo-Hong M., Tak-Hyun K., Jae Kwang P.** Removal of arsenite using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite, *Environmental science & technology*, Vol 40, No 5. 2006.
- Miranda, M.E.** Características, producción y utilización de pectinas. *Revista alimentación, equipos y tecnología.* Madrid. 1993.
- Dinesh Mohan, C. U., Pittman Jr.** Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials* Vol. 142 pp. 1–53. 2007
- Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002,** Protección ambiental. Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. *Diario Oficial de la Federación*, 15 de agosto de 2003.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.** (Modificación), Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*, 20 de junio de 2000.
- NMX-AA-007-SCFI-2000** Análisis de agua - determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-007-1980)
- NMX-AA-008-SCFI-2000** Análisis de agua - determinación del pH - método de prueba (cancela a la NMX-AA-008-1980)
- NMX-AA-034-SCFI-2001** Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas Método de prueba (Cancela a las NMX-AA-020-1980 y NMX-AA-034-1981)
- NMX-AA-038-SCFI-2001** Análisis de agua - Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas Método de prueba (Cancela a la NMX-AA-038-1981)
- NMX-AA-45-SCFI-1981** Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-050-1981)
- NMX-AA-051-SCFI-2001** Análisis de agua - determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-051-1981)
- NMX-AA-072-SCFI-2001** Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-072-1981)
- NMX-AA-073-SCFI-2001** Análisis de agua - determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-073-1981)
- NMX-AA-074-SCFI-1981** Análisis de agua - determinación del ion sulfato
- NMX-AA-077-SCFI-2001** Análisis de aguas - determinación de fluoruros en aguas naturales,

- residuales y residuales tratadas (cancela a la NMX-AA-077-1982)
- NMX-AA-079-SCFI-2001** Análisis de aguas - determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-079-1986)
- NMX-AA-093-SCFI-2001** Análisis de agua - determinación de la conductividad electrolítica método de prueba (cancela a la NMX-AA-093-1984)
- NMX-AA-140-SCFI-2007** Potabilización del agua para uso y consumo humano silicato de sodio especificaciones y métodos de prueba
- Organización Mundial de la Salud.** Mitigación de los efectos del arsénico presente en las aguas subterráneas. CONSEJO EJECUTIVO EB118/14.118ª reunión 24 de mayo de 2006.
- Ostrosky-Wegman, P., M.E. Gonsebatt, R. Montero, L. Vega, H. Barba, J. Espinosa, A. Palao, C. Cortinas, G. García-Vargas, L.M. del Razo, M. Cebrián.** Lymphocyte proliferation kinetics and genotoxic findings in a pilot study on individuals chronically exposed to arsenic in Mexico. *Mutat Res.* Vol. 250, pp. 477-82. 1991.
- Ozaki H., Watanabe I., Kuno K.** As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan. *Geochem. J.*, Vol. 38, pp 473–484. 2004.
- Ongley , L. K., Armienta, M. A., Heggeman, K., Lathrop, A., Mango, H., Miller, W., Pickelner, S.** Arsenic removal from contaminated water by the soyatal formation , Zimapán mining district, Mexico- a potential low-cost low-teach remediation system. *Geochemistry: exploration, environment, analysis* Vol. 1, pp 23-31. 2001.
- Peters, S.C. y Blum, J.D.** The source and transport of arsenic in a bedrock aquifer, New Hampshire, USA *Applied Geochemistry.* Vol. 18, pp 1773-1787. 2003
- Petkova-Simeonova, V. M., Rivera-Huerta, M.L., Piña-Soberanis, M.** Removal of Iron and Manganese by Adsorption on Nonconventional Conact Media. Final Report TC-9531. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Morelos, México. 1995.
- Petrusevski, J. B., Shahidullah S. M., Sharma S. K., Schippers J. C.** Adsorbent-based point-of-use system for arsenic removal in rural areas, *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA.*2002.
- Poots V.J.P., Mckay G, Healy JJ.** Removal of acid dye from effluent using naturally occurring adsorbents – II *Peat. Water Res.* Vol. 10, p 1067. 1976.
- Pourbaix M.** Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Pergamon Press, Oxford, Nueva York. 1966.
- Quek, S.Y., Wase, D.A., Forster, C.F.** The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA.* Vol. 24 No. 3, pp 251-256. 1998.
- Ramírez Camperos E., García Garduño J. C.** Procesos y Operaciones Unitarias en Ingeniería Ambiental. Apuntes de clase. Posgrado de Ingeniería Ambiental-UNAM. Campus Morelos, Jiutepec, Mor. México. 2010.
- Rivera L y Piña M.** Remoción de arsénico mediante zeolita recubierta con óxido de hierro. Proyecto TC-2009. IMTA, Jiutepec, Mor., Mexico; 2000.
- Rivera, M.L. and Piña, M.** A pilot study for arsenic removal from water by adsorption in natural zeolite adsorption in presence of iron and manganese. In: A.M. Sancha (ed): Third International Seminar on Evaluation, and Management of Drinking Water Resources contaminated by Arsenic (in Spanish) (proceedings available as CD), Universidad de Chile, 8-11 November 2004, Santiago de Chile, Chile, 2004, available at <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsacd/arsenico/Arsenic2004/theme3/paper3.14.pdf> 2004.
- Rivera M.L. y Piña M.** Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada., (en línea) <http://www.zecat.es/docs/aguaarsenico2.pdf> 30/09/2007. 2005.

- Rodríguez, E.R., Gutiérrez, P.A., Romero, G.J., Velásquez, G.M.** Hidroarsenismo regional endémico en Acámbaro, Guanajuato, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato. 1996.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., Carrillo-Chavez, A.** Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapa´n, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* Vol. 47 No. 1, pp 1-13. 2004.
- Romero F. M., Armienta M. A., Gutiérrez M. E. y Villaseñor G.** Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* Vol. 24, pp 43–54. 2008.
- Rosas I., Belmont R., Armienta A. y Baez A.** Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water Air Soil Poll.* 112, 1–2. 1999.
- Rosen, B.P.** Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Lett.* Vol. 529 No. 1, pp. 86-92. 2002.
- Salazar, A.M., P Ostrosky-Wegman, D Menéndez, E Miranda, A García-Carrancá, E Rojas.** Induction of p53 protein expression by sodium arsenite. *Mutat Res.* Vol. 381 No.2, pp. 259-65. 1997.
- Scareck, O., Bhattacharya, P., Jacks G., Gustafsson, J.P. y Bromssen, M.** Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, Vol. 19 pp:169-180. 2004.
- Secretaría de Agricultura y Ganadería (SAG).** Maracuyá. [Online]. Honduras. Disponible desde Internet: <http://www.sag.gob.hn/dicta/Paginas/maracuya.htm>. 2004.
- Segura-Ceniceros E.P., Ilyina A., Contreras-Esquivel J.C., Rodríguez-Menchaca D., Flores-Espinoza J.C. y Montes-Rodríguez, O.E.** Entrapment of enzymes in natural polymer extracted from residue of food industry: preparation methods, partial characterization and possible application. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2. Khimiya* Vol. 44, pp 84-87. 2003.
- Smedley, P. I. y Kinninburg, D.G.** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. Vol. 17 pp 517-568. 2002.
- Soto E.** Remoción de Metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. Departamento de ingeniería química de la facultad de Ciencias Químicas, UANL. Vol. 7, No 23. 2004.
- Söros C., Bodó E.T., Fodor P. y Morabito R.** The potential of arsenic speciation in mollusks for environmental monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.* Vol. 377, pp 25–31.2003.
- Susuki, M.** Adsorption Engineering. 1ª ed. Editoriales Kodansha y Elsevier. Tokio. 2002.
- Tchounwou, P.B., B. Wilson, y A. Ishaque.** Important considerations in the development of public health advisories for arsenic and arsenic-containing compounds in drinking water. *Rev Environ Health*, Vol. 14 No. 4, pp. 211-29. 1999.
- Thirunavukkarasu OS, Viraraghavan T, Subramanian KS.** Removal of arsenic in drinking water by iron oxide coated sand and ferrihydrite batch studies. *Water Qual. Res. J. Canada* pp 36:55–70. 2001.
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S., Tanjore S.** Organic arsenic removal from drinking water. *Urban Water*. Vol. 4, pp.415–421. 2002.
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S.** Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, *Water SA* Vol. 29 No 2. 2003.
- Treybal, R. E.** Operaciones de transferencia de masa, McGraw-Hill, México. 1980.
- Tseng, C.H.** The potential biological mechanisms of arsenic-induced diabetes mellitus. *Toxicol Appl Pharmacol*, Vol. 197 No. 2, pp. 67-83. 2004.
- Tseng, W.** Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. *Environmental Health Perspectives.* Vol. 19, pp 109-119. 1977.
- US EPA, U.S.** *Arsenic in drinking water.*  
<http://www.epa.gov/safewater/arsenic/basicinformation.html>. 2007

- Vahter, M.E.**, *Arsenic*, in *Biological Monitoring of toxic metals*, F.L. Clarkson T.W., Nordberg G.F., Sager P.R., Editor, Plenum Press: New York. pp 303-321. 1988.
- Véronique L., Christelle L., Véronique D., Bernard S., Jean-Claude B.** Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 123, pp 262-268. 2005.
- Weber, W.J. Jr., Morris, J. C.** Equilibrium and capacities of adsorption on carbon, *J. Sanit. Eng. Div. Amer.Soc.Civ. Eng.*, Vol. 90, No. 3, pp 70-107. 1964a.
- Weber, W.J. Jr., Morris, J. C.** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Amer.Soc.Civ. Eng.*, 89, SA2, 31-59. 1963a; Closure, *Ibid*, SA6, pp 53-55. 1963b.
- Weber, W.** Control de la calidad del agua, procesos fisicoquímicos, ed., reverté 1979.
- Younghun K., Changmook K., Inhee C., Selvaraj R., Jongheop Y.** Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method, *Environmental science & technology*, Vol 38 No 3. 2004
- Yoshida, T., H. Yamauchi, y G. Fan Sun**, Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol Appl Pharmacol.* Vol. 198 No. 3, pp 243-52. 2004.
- Zierold, K.M., L. Knobeloch, y H. Anderson**, Prevalence of chronic diseases in adults exposed to arsenic-contaminated drinking water. *Am J Public Health*, Vol. 94 No. 11, pp. 1936-7. 2004.
- URL-1:** <http://educasitios.educ.ar/grupo205/?q=node/50>.