



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO
IÓNICO DEL SISTEMA ARSENIATO/CLORURO CON UNA RESINA DE
INTERCAMBIO IÓNICO FUERTE.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

FABIOLA VILICAÑA CRUZ

ASESOR: M. EN I. ARTURO ORTEGA DÍAZ

COASESORA: DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Determinación experimental del equilibrio de intercambio iónico del sistema arseniato/cloruro con una resina de intercambio iónico fuerte

Que presenta la pasante: Fabiola Villicaña Cruz

Con número de cuenta: 407035856 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de Febrero de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
SECRETARIO	M. en I. Arturo Ortega Díaz	
1er. SUPLENTE	I.Q. Guillermo Martínez Morua	
2do. SUPLENTE	M. en C. Gabriel Israel Nava Nabté	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

IHM/mmgm*

DEDICATORIAS

A DIOS

Por el inmenso amor que me tienes, porque en cada etapa de mi vida me has mostrado ese amor incondicional e infinito, porque realmente me siento bendecida por ti y porque cada día logro acercarme más a ti, por la luz que me das a cada paso de mi camino, porque todos y cada uno de mis días he sentido tu presencia omnipotente y porque jamás has estado ausente de mi. Porque durante mi trayecto de vida me has hecho comprender un poco más el sentido y el objetivo de la vida, el reconocimiento de mi persona, la supresión del ego, la maravilla de contar con un cuerpo íntegro que me permite vivir plenamente y de gozar de la presencia de todos los seres que pones en mi camino para que yo pueda medrar. Con serenidad, humildad y reconocimiento simplemente **TE AMO**.

A MIS PADRES

Al amor que me tiene Dios materializado en ustedes: **Mario Villicaña Barrios y Fabiola Cruz Martínez**, mis guías en la vida, mis tesoros inigualables.

A **Mario Villicaña** eres mi ídolo en la vida y mi máximo. ¡Te amo papito! A ti te doy las gracias por las enseñanzas que me diste y fueron mis herramientas más importantes en esta etapa, porque con la parte benévola de tu ser me mostraste el camino, porque con tus ejemplos más que por tus imposiciones aprendí a brillar, porque me aportaste lo necesario y bastante más para concluir mis estudios profesionales.

A **Fabiola Cruz** mi excelente protectora. ¡Te amo mamita! A ti te agradezco tu protección y cuidados incondicionales, tu abnegación de madre por mí y por mis hermanos, hasta ahora eres el pilar más importante de mi vida, compréndelo y recuérdalo siempre por favor. Eres tu mamá de quien aprendí los mejores valores para dirigir mi vida con rectitud, porque todos los días luchas por la vida y por esa perseverancia que tienes que siempre he admirado de ti.

A MIS MEJORES AMIGOS EN LA VIDA: MIS HERMANOS

A mis niños, mis hermanitos, aunque tardaron en llegar a mi vida y yo los esperaba con ahínco desde muchos años atrás, son los mejores hermanos que Dios puso en mí camino, porque con su existencia alegraron mi vida y he pasado mis mejores momentos en compañía de ustedes: **Oscar Villicaña Cruz y Fatima Villicaña Cruz**.

AGRADECIMIENTOS

A MI ASESOR: M. EN I. ARTURO ORTEGA DÍAZ

Por su apoyo y su guía en cada paso que di desde el inicio de este proyecto, por la benevolencia y paciencia que tuvo conmigo, le agradezco por brindarme los conocimientos necesarios para llevar por buen camino esta investigación, por la noble persona que es y porque siempre estuvo pendiente de mi.

A MI COASESORA: DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ

Por la dedicación, ayuda y conocimientos que me brindó en la técnica analítica para la determinación de arsénico, que sin ser yo su alumna siempre me apoyó y gracias a ello pude completar este trabajo.

AL DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ

Por haberme brindado las herramientas necesarias para la elaboración de este trabajo, así como los recursos y cualquier insumo que necesité durante mi experimentación.

AL DR. JULIO BOTELLO POZOS

Por apoyarme con la infraestructura, el equipo, el material necesario y el uso del laboratorio de Química Analítica durante mi experimentación.

A LA M. EN C. ALICIA RODRIGUEZ PÉREZ

Por tus consejos Alice, por compartir muy buenos momentos conmigo durante este trabajo, porque incondicionalmente me apoyaste y por dejarme conocer la linda persona que eres; ¡Gracias!

A TODOS MIS AMIGOS QUE ME ACOMPAÑARON EN ESTA ETAPA

A todos mis amigos que fueron parte de mi vida universitaria y que durante el camino contribuyeron en mi formación profesional, además de todos los momentos, alegrías y vivencias que compartieron conmigo: Adán Santiago, Antonio Mayoral, Jenifer Orozco, Paola Ríos, Yesenia Vidal, Juan Manuel Flores, Gabriela Márquez, Nisael Barreto, Hugo Villicaña, Alfredo García, Demian Torres, Julio Villafranco, Luis Angel Hernández, Miguel Vargas, Araceli Marín, y Jazmín Hernández.

Simbología

Símbolo	Unidad	Descripción del símbolo
A	[Eq/g]	Equivalentes del ión A por gramo de resina.
B	[Eq/g]	Equivalentes del ión B por gramo de resina.
Q	[Eq/g]	Capacidad total en equivalentes de intercambio iónico por gramo de resina.
q_i	[mol/g]	Balance de materia del ión "i" al equilibrio de intercambio iónico por gramo de resina
$X_{Ion\ i}$		Fracción equivalente o iónica del ion "i" en la solución.
Z_i		Carga del ión "i".
Ion_i	[mol/L]	Concentración molar del ion "i".
$\sum_{i=1}^n Z_i Ion_i$	[mol/L]	Sumatoria de las cargas por la concentración molar de las n especies.
$X_{Ion\ i}$		Fracción equivalente o iónica del ión "i" en la resina.
Ion_i	[mol/g]	Moles retenidos por gramo de resina del ión "i".
A		Especie A en la resina.
A		Especie A en solución.
B		Especie B en la resina.
B		Especie B en solución.
K		Constante de equilibrio de intercambio iónico.
α_A^B		Factor de separación.
C_B	[mol/L]	Molaridad de B en la resina.
C_A	[mol/L]	Molaridad de A en la resina.
C_B	[mol/L]	Molaridad de B en la solución.
C_A	[mol/L]	Molaridad de A en la solución.
m_B	[mol/kg]	Molalidad de B en la resina.
m_A	[mol/kg]	Molalidad de A en la resina.
m_B	[mol/kg]	Molalidad de B en la solución.
m_A	[mol/kg]	Molalidad de A en la solución.
K_B^A		Coefficiente de selectividad molar.
nK_B^A		Coefficiente de selectividad en fracciones iónicas.
m	[mol/kg]	Concentración molar.
W	[g]	Solvente contenido en por ciento peso.
ρ	[kg/L]	Densidad.

M_i	[g/mol]	Peso molecular de la especie "i".
Γ_i		Coefficiente de actividad de la especie "i".
λ		Coefficiente de distribución.
T	[K]	Temperatura del sistema.
τ		Transmitancia.
I		Intensidad de la luz después de atravesar la solución que contiene al analito.
I_0		Intensidad de la luz incidente.
l	[cm]	Longitud del paso óptico.
ϵ	[L/(mol*cm)]	Coefficiente de absorción molar.
As		Arsénico
NaBH ₄		Borohidruro de sodio.
KI		Yoduro de potasio.
HCl		Ácido clorhídrico.
AsH ₃		Arsina.
EAA-GH		Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.
M	[mol/L]	Molaridad
N	[Eq/L]	Normalidad
V	[L]	Volumen.
W	[g]	Peso de resina.
A		Absorbancia
ppm		Partes por millón
ppb		Partes por billón
α_i		Fracción de la especie "i"
DVB		Divinilbenceno.
HDPE		Polietileno de alta densidad.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.	10
2	OBJETIVOS.	12
2.1	OBJETIVO GENERAL.	12
2.2	OBJETIVOS PARTICULARES.	12
3	JUSTIFICACIÓN.	13
4	MARCO TEÓRICO.	15
4.1	INTERCAMBIO IÓNICO.	15
4.1.1	<i>Definición de intercambio iónico.</i>	15
4.1.2	<i>Resinas de intercambio iónico.</i>	15
4.1.3	<i>Capacidad de intercambio iónico.</i>	20
4.2	FRACCIÓN EQUIVALENTE.	21
4.3	EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IÓNICO.	21
4.4	ISOTERMA DE INTERCAMBIO IÓNICO.	24
4.5	FACTOR DE SEPARACIÓN.	25
4.6	COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD .	26
4.7	COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN.	28
4.8	COMPORTAMIENTO DE ANIONES POLIPRÓTICOS EN RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO.	28
4.9	DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y GENERACIÓN DE HIDRUROS (EAA-GH)	29
5	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	34
5.1	MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPO.	34
5.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	36
5.2.1	<i>Acondicionamiento de la resina.</i>	36
5.2.2	<i>Capacidad de intercambio de la resina.</i>	37
5.2.3	<i>Equilibrio de intercambio iónico.</i>	38
5.2.4	<i>Determinación de arsénico por el método de Espectroscopía de Absorción Atómica con Generación de Hidruros.</i>	39
6	RESULTADOS.	41
6.1	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.	41
6.2	CONCENTRACIONES AL EQUILIBRIO.	44
6.3	CÁLCULO DE LAS FRACCIONES IÓNICAS EN LA SOLUCIÓN Y EN LA RESINA, PARA LA ELABORACIÓN DE LA ISOTERMA DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO ANIÓNICO EN BASE A LOS DATOS EXPERIMENTALES.	52
6.4	ELABORACIÓN DE LA ISOTERMA DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IÓNICO Y CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IÓNICO EXPERIMENTAL.	55
7	CONCLUSIONES.	64
	ANEXO	66
	REFERENCIAS.	68

Índice de figuras.

Figura 3.1. Localidades donde se reportan daños a la salud debido a las altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de México.	13
Figura 4.1. Esquema de una resina de intercambio iónico en ciclo sodio, en proceso de suavización del agua y durante el paso de regeneración de la capacidad de intercambio de la resina.	22
Figura 4.2. Representación de la isoterma que describe un equilibrio de intercambio iónico, así como su variación de la pendiente respecto a la concentración.	25
Figura 4.3. Representación de la relación del factor de separación según las áreas que describe el último punto experimental.	26
Figura 4.4 Representación del gráfico de absorbancia contra concentración de la muestra.	29
Figura 4.5. Representación de las especies de arseniato en la escala de pH.	30
Figura 4.6. Arreglo del módulo de Generación de Hidruros.	32
Figura 5.1. Procedimiento experimental para el acondicionamiento de la resina.	35
Figura 5.2. Procedimiento experimental para determinar la capacidad de intercambio iónico de la resina.	36
Figura 5.3. Procedimiento experimental para el equilibrio de intercambio iónico de los sistemas en estudio.	37
Figura 5.4. Procedimiento experimental para el análisis de arsénico por medio de Espectroscopía de Absorción Atómica con Generación de Hidruros.	38
Figura 5.5. a) y b) Fotografías del Espectrofotómetro de Absorción Atómica (SpectrAA800) y el generador de hidruros (VGA77) empleados.	39

Índice de tablas.

Tabla 5.1. Material requerido en la experimentación.	33
Tabla 5.2. Reactivos requeridos en la experimentación.	33
Tabla 5.3. Equipo requerido para la experimentación.	34
Tabla 6.1. Resultados de la valoración del filtrado de la solución de NaOH.	40
Tabla 6.2. Valores de la curva de calibración de arsénico.	43
Tabla 6.3. Resultados de los sistemas al equilibrio de concentración inicial 0.00087 N	44
Tabla 6.4. Valores de las especies alfa de arsenato en función del pH de concentración inicial 0.00087 N	48
Tabla 6.5. Concentraciones al equilibrio de las especies de arsenato en ppm, M y N de concentración inicial 0.00087 N	49

Tabla 6.6. Resultados de los sistemas al equilibrio de concentración inicial 0.00065 N	50
Tabla 6.7. Valores de las especies alfa de arsenato en función del pH de concentración inicial 0.00065 N	50
Tabla 6.8. Concentraciones al equilibrio de las especies de arsenato en ppm, M y N de concentración inicial 0.00065 N	51
Tabla 6.9. Fracciones iónicas de las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} en la solución y en la resina al equilibrio de concentración inicial 0.00087 N.	52
Tabla 6.10. Fracciones iónicas de las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} en la solución y en la resina al equilibrio de concentración inicial 0.00065 N.	54
Tabla 6.11. Valores de las constantes de equilibrio de intercambio iónico experimentales de las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de concentración inicial 0.00087 N.	57
Tabla 6.12. Valores teóricos de las fracciones iónicas en solución y en resina para las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de concentración inicial 0.00087 N.	58
Tabla 6.13. Valores de las constantes de equilibrio de intercambio iónico experimentales las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de concentración inicial 0.00065 N.	59
Tabla 6.14. Valores teóricos de las fracciones iónicas en solución y en resina para las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de concentración inicial 0.00065N.	60

Índice de gráficos.

Gráfico 6.1. Valoración potenciométrica del filtrado después de la saturación.	41
Gráfico 6.2. Primer derivada y volumen de punto de equivalencia de la valoración potenciométrica del filtrado después de la saturación.	41
Gráfico 6.3. Segunda derivada y volumen de punto de equivalencia de la valoración potenciométrica del filtrado después de la saturación.	42
Gráfico 6.4. Curva de calibración de arsénico.	43
Gráfico 6.5. Diagrama de distribución de especies H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} en función del pH.	47
Gráfico 6.6. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ a 0.00087 N.	55
Gráfico 6.7. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{HAsO}_4^{2-}$ a 0.00087 N.	56
Gráfico 6.8. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ a 0.00065 N.	58
Gráfico 6.9. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{HAsO}_4^{2-}$ a 0.00065 N.	58

1 Introducción.

La remoción de arsénico en el tratamiento de aguas es imperante ya que las consecuencias a la salud que provoca el consumo de agua contaminada con arsénico están relacionadas a varios tipos de cáncer. El arsénico es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre y por lo tanto está presente en aguas subterráneas y superficiales; sin embargo es más frecuente encontrarlo en las primeras ya que el agua al estar en contacto con el subsuelo por largo tiempo disuelve al metaloide y se generan altas concentraciones de arsénico en el agua. La exposición e ingesta de este elemento en grandes cantidades es altamente tóxico para la mayoría de los seres vivos incluido el ser humano. Las principales afecciones debido al arsénico en el ser humano son:

- Efectos carcinógenos: cáncer de piel, cáncer pulmonar, cáncer de la vejiga, cáncer de próstata.
- Afecciones gastrointestinales.
- Efectos hepáticos y renales.
- Efectos cardiovasculares.
- Afecciones neurológicas.
- Efectos respiratorios.
- Afecciones reproductivas.
- Diabetes.
- Anemia.

Debido a estos daños a la salud, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado que el nivel contaminante máximo (MCL) es de 10 ppb [1] para Europa y Estados Unidos de América principalmente y aceptan un MCL de 50 ppb para Bangladesh, Taiwán y Bengala Oeste de la India, [2], que son los lugares donde se han reportado afecciones más severas a la salud en todo el mundo debido al arsénico.

En lo que respecta a México las concentraciones más altas de arsénico se encuentran en la parte noroeste y central del país, es decir los estados con mayores problemas en la calidad del agua son: Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas [3].

En la actualidad los métodos más usuales para la remoción de arsénico del agua son:

- Coagulación y floculación
- Adsorción (alumina activada).

- Intercambio iónico.
- Membrana de filtración: Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) e Hiperfiltración u Osmosis inversa (RO).
- Procesos de precipitación: Alumbre, Hierro, suavizante y Hierro con Manganeseo.
- Oxidación con ozono.
- Tratamientos biológicos.
- Tratamiento electroquímico.
- Oxidación solar.

Estos métodos son los que brindan una mayor eficiencia en cuanto a capacidad de remoción y además tienen bajos costos de operación.

En esta investigación se estudia el equilibrio de intercambio iónico por ser una de las técnicas más viables en la remoción de arsénico del agua potable. Se caracteriza el equilibrio de intercambio iónico del sistema y así se obtiene la constante de equilibrio, la cual describe el comportamiento de la remoción de arsénico, siendo ésta específica al sistema empleado, ya que el valor de la constante depende del sistema en equilibrio, la concentración inicial de la solución, la temperatura y la capacidad de la resina de trabajo. Esta constante puede ser utilizada en investigaciones posteriores de mayor amplitud que estén dedicadas a la remoción de arsénico del agua potable como lo es la “electrodeionización” en la que el intercambio iónico forma parte del método de remoción, con la premisa de que la electrodeionización tiene una mayor eficiencia y ventajas respecto al intercambio iónico.

El intercambio iónico en estudio es: Cloruro / Arseniato. Se estudian dos sistemas a temperatura ambiente 298 K a dos concentraciones iniciales conocidas: 0.00087N y 0.00065N, los datos experimentales son tratados de acuerdo al modelo de la ley de acción de masas para obtener la constante de equilibrio de intercambio iónico.

2 Objetivos.

2.1 Objetivo General.

- Caracterizar el equilibrio de intercambio iónico del sistema arseniato / cloruro en una resina de intercambio iónico LEWATIT M500, como parte del proyecto de investigación del proceso de separación de arsénico del agua potable por medio de electrodeionización.

2.2 Objetivos Particulares.

- Diseñar los experimentos que mediante el modelo teórico de la ley de acción de masas, establezcan las condiciones experimentales necesarias para la obtención de la constante de equilibrio de intercambio iónico del sistema arseniato / cloruro y llevarlos a cabo.
- Optimizar el método de cuantificación de arsénico por espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros para la determinación de la concentración de arsénico inicial y en la solución al equilibrio (líquido-sólido), siendo que se trabajara en un intervalo de 5-100 ppb.

3 Justificación.

Las aguas subterráneas cumplen un papel vital para el suministro del agua potable de áreas urbanas y rurales de los países. México, un país rico en recursos naturales, obtiene el agua que consume la población tanto de fuentes superficiales como subterráneas. Los acuíferos se recargan de forma natural en época de lluvias, sin embargo del total de agua captada, aproximadamente el 70% se evapora [4].

El recurso hídrico está sujeto a perder su calidad, ya sea por contaminación natural (disolución de minerales y erosión, entre otros factores) o antropogénica (actividades mineras, agrícolas, e industriales, entre otras actividades del ser humano), y sus efectos a la salud humana son motivo de preocupación a nivel internacional, por lo que se han dictado criterios y normas sobre la calidad del agua.

La detección de la presencia de concentraciones de arsénico mayores al límite permisible en algunos acuíferos ha sido posible por un importante número de estudios técnicos realizados principalmente por CONAGUA y algunas universidades [5], [6]. Estos estudios técnicos han ayudado a identificar tres ambientes hidrogeológicos donde se presentan altas concentraciones de arsénico en el agua subterránea: acuíferos pluviales del norte y centro de México, áreas mineras en distintas partes del país y aguas geotérmicas asociadas a rocas volcánicas relativamente jóvenes del centro de México. Los acuíferos pluviales son de particular interés ya que la mayoría de la población de México vive en sus porciones norte y centro-norte en donde un gran número de habitantes depende del agua subterránea como fuente de abastecimiento. Las aguas subterráneas también son utilizadas para fines agrícolas y la exposición por arsénico a través de la cadena alimenticia representa un riesgo potencial adicional a la salud humana. A diferencia de lo que ocurre en las áreas mineras, los problemas de arsénico en los acuíferos aluviales son difíciles de identificar o anticipar sin la realización de análisis de muestras de agua. Muchos de los acuíferos Cuaternarios de México se encuentran en cuencas cerradas continentales y muestran características hidrogeológicas similares a los acuíferos con alto contenido de arsénico de Argentina y del suroeste de EE.UU. Se ha encontrado arsénico asociado con actividades mineras en algunas áreas montañosas y en cuencas aluviales en ciertas zonas del norte de México.

En México este problema se ha detectado con mayor recurrencia en acuíferos de los estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora, y Zacatecas principalmente, donde se han reportado concentraciones hasta de 1.0 mg/L [7], como se muestra en la figura 3.1.



Figura 3.1. Localidades donde se reportan daños a la salud debido a las altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de México.

A pesar de los daños a la salud reportados en el país a causa del arsénico, actualmente no existe alguna compañía en México que se dedique a fabricar tecnología dedicada a la remoción de arsénico. Al igual, como en otro tipo de industrias, solo se importa la tecnología para la potabilización del agua, siendo que en algunos otros países de América Latina ya están realizando desarrollos tecnológicos para proveerse ellos mismos de sus recursos tecnológicos para la potabilización del agua. Por tal motivo se busca estudiar y cuantificar el equilibrio de intercambio iónico para conocer las mejores condiciones al sistema de intercambio, con el propósito de posteriormente utilizar esta constante de equilibrio de intercambio iónico en otro método de remoción de arsénico como la “electrodeionización” y del cual como parte de esta técnica interviene el “intercambio iónico”. Por tal motivo es importante determinar la constante de equilibrio para poder completar el proceso de electrodeionización en la elaboración de un prototipo que nos permita llegar al límite máximo de concentración de Arsénico en el agua potable recomendado por la OMS.

4 Marco teórico.

4.1 Intercambio iónico [8].

4.1.1 Definición de intercambio iónico.

El Intercambio iónico es una operación que involucra la transferencia de uno o más iones de la fase líquida a la fase sólida por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas.

Los intercambiadores de iones pueden ser:

- Intercambiadores de cationes, que intercambian iones cargados positivamente (cationes).
- Intercambiadores de aniones que intercambian iones con carga negativa (aniones).
- Anfóteros que son capaces de intercambiar cationes y aniones al mismo tiempo.

Aunque es un proceso físico, el intercambio iónico puede explicarse como una reacción reversible implicando cantidades químicamente equivalentes.

Las resinas de intercambio iónico presentan determinada selectividad o afinidad influenciada por las propiedades de las sustancias, los iones intercambiados, la solución en la cual están presentes los iones, la magnitud de la carga y el tamaño de los iones.

4.1.2 Resinas de intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico tienen grupos funcionales de intercambio, algunos de ellos son ácido sulfónico o amonio cuaternario. Las resinas se pueden clasificar de acuerdo a su función: resinas de intercambio catiónico y resinas de intercambio aniónico. Además de estas hay resinas quelantes las cuales atrapan iones formando quelatos y absorbentes sintéticos especiales los cuales no tienen grupos funcionales.

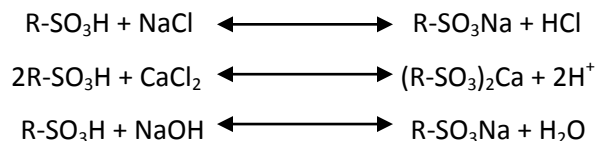
a) Resinas de intercambio catiónico.

Las resinas de intercambio catiónico intercambian iones positivos tales como Na^+ y Ca^+ . Se clasifican en ácido fuerte o ácido débil dependiendo de su acidez.

- Resinas de intercambio catiónico ácido fuerte.

Estas resinas tienen grupos ácido sulfónico (-SO₃H) como grupos de intercambio. Debido a la disociación de estos grupos, son ácidos fuertes como el ácido clorhídrico o sulfúrico.

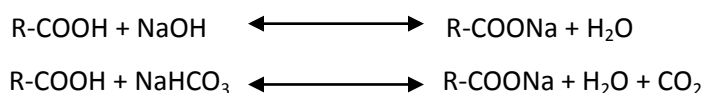
Las reacciones de intercambio iónico son el intercambio de iones contrarios los cuales toman lugar no solo con bases sino también con sales neutras.



Una vez que el ión H⁺ ha sido reemplazado, la resina puede ser regenerada a la forma R-SO₃H con una solución de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

- Resinas de intercambio catiónico ácido débil.

Son resinas con grupos carboxil (-COOH) como grupos de intercambio y muestran acidez débil, ya que el grupo de intercambio es un ácido débil, no se disocia en soluciones ácidas y no hay capacidad de intercambio iónico en esas condiciones. Lo mismo se cumple en sales neutras tales como NaCl o Na₂SO₄, por lo tanto el intercambio iónico se da en bases como NaOH o sales como NaHCO₃ acorde a las reacciones:



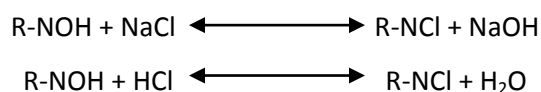
Las resinas de intercambio catiónico ácido débil son caracterizadas por lo fácil que pueden ser regeneradas a la forma H⁺. Aunque por otro lado estas resinas sufren la desventaja de que pueden ser utilizadas en un rango limitado de pH.

b) Resinas de intercambio aniónico.

Las resinas de intercambio aniónico intercambian aniones como Cl⁻ o SO₄²⁻. Estas son clasificadas de acuerdo a la fuerza de su base en resinas de intercambio base fuerte o base débil.

- Resinas de intercambio aniónico base fuerte.

Estas resinas tienen un grupo amonio cuaternario como grupo de intercambio que se disocia en soluciones alcalinas fuertes como NaOH o KOH. El grupo de intercambio amonio cuaternario de estas resinas es también una base fuerte que se disocia no solo en ácidos sino también en soluciones básicas. Si bien los minerales ácidos son absorbidos, la resina puede descomponer las sales neutras.



Por lo tanto pueden captar iones de ácidos débiles como ácido salicílico y ácido carbónico; por lo cual estas tienen propiedades de intercambio iónico sobre el intervalo total de pH. En estas reacciones la resina de intercambio iónico base fuerte está representada por R-NOH

La siguiente reacción está dada para la regeneración de la forma Cl⁻ de una resina de intercambio iónico base fuerte.



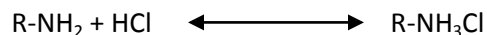
Las resinas de intercambio aniónico base fuerte pueden ser clasificadas en dos tipos:

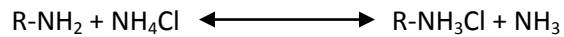
- Tipo I: con un grupo trietilamonio R-N⁻ (CH₃)₃
- Tipo II: con un grupo dimetiletanolamonio R-N⁺ (CH₃)₂. CH₂CH₂OH

- Resinas de intercambio aniónico base débil.

Estas resinas tienen grupos de intercambio de amonio primario y terciario, exhibiendo basicidad débil. Estas resinas pueden tener un grupo de intercambio sencillo o una mezcla de dos o más grupos aminos.

Como el grupo amino es base débil, no se disocia en soluciones alcalinas y no hay intercambio iónico en tales condiciones. Estas resinas no descomponen sales neutras como NaCl o Na₂SO₄, el intercambio iónico toma lugar con ácidos minerales tales como HCl o H₂SO₄, así como también con sales como NH₄Cl.





Algunas resinas de intercambio aniónico de base débil hacen intercambio con H_2CO_3 pero no con ácido salicílico. Como son de base débil, son más fáciles de regenerar ya que no solo se pueden regenerar con NaOH sino también con Na_2CO_3 o NH_3 .

c) Resinas de intercambio iónico porosas.

Estas resinas son resultado de una polimerización de estireno y DVB, lo que les permite una mayor porosidad. La estructura química de estas resinas porosas es idéntica a las resinas de tipo gel, que son manufacturadas por técnicas de polimerización ordinarias, pero en estas la matriz del polímero contiene una gran cantidad de macroporos; tienen por tanto una mayor área superficial que las de tipo gel, las cuales contienen solo microporos. El intercambio iónico en estas resinas se da cuando los iones se difunden en los poros. En estado seco o en solventes no polares, los microporos se encogen y se pierden, así con esta condición, el intercambio iónico solo puede tomar lugar en la superficie de la resina. Debido a esta pequeña área superficial, las resinas de intercambio iónico tipo gel pierden su utilidad práctica cuando se secan o se someten dentro de solventes no polares. En contraste, las resinas de intercambio iónico porosas no pierden sus macroporos en solventes no polares y como tienen una gran área superficial por lo tanto el intercambio iónico se lleva a cabo muy eficientemente.

Existen diferencias muy marcadas entre las resinas de tipo porosa y las de tipo gel como lo son:

- Contenido de humedad. Las resinas de tipo porosa tiene un contenido de humedad más alto por lo el agua en los macroporos está incluida en el volumen activo de la resina.
- Capacidad de intercambio por unidad de volumen aparente. Su capacidad de intercambio por unidad de volumen aparente es menor por el volumen no ocupado en el espacio entre los macroporos.
- Capacidad de intercambio por unidad de peso. Las resinas de tipo porosa tiene ligeramente una mayor capacidad de intercambio por unidad de peso respecto a las resinas de tipo gel.
- Velocidad de intercambio. La velocidad de intercambio es más alta y especialmente en las resinas de matriz polimérica con enlaces cruzados.

- Propiedades decolorantes. Las resinas tienen una gran área superficial activa, por lo que las propiedades decolorantes son aumentadas debido a esto.
- Resistencia a la contaminación orgánica: Gracias a su gran área superficial activa, las resinas de tipo porosa son resistentes a la contaminación orgánica.
- Expansión y contracción fuerte: Los macroporos actúan como un amortiguador contra los cambios de volumen rápidos, por lo que la expansión y la contracción se da de una forma más regular.

La porosidad de las resinas en estado seco se expresa generalmente en términos de área superficial específica (m^2/g de resina seca) o volumen del poro (mL/g de resina seca).

d) Resinas especiales.

Además de las resinas de intercambio iónico las cuales atrapan iones por intercambio iónico, hay también resinas especiales tales como resinas quelantes con grupos funcionales que forman quelatos, adsorbentes sintéticos sin grupos funcionales pero con una gran área superficial y agentes de separación de proteínas.

e) Resinas quelantes.

En estas resinas han sido introducidos grupos funcionales que forman quelatos con iones metálicos que atrapan iones metálicos por este proceso. El grupo quelante es un elemento con dos o más grupos donadores de electrones tales como nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo y funcionan de la misma manera que un agente quelante ordinario. Hay varios tipos de resinas quelantes: N-O, N-N, O-O, S-N y P-N, pero el tipo aminodiacetato $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ y de tipo poliamida $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{H}$ son muy conocidas.

Las resinas quelantes tienen una gran selectividad con respecto a los iones metálicos específicos en comparación con las resinas de intercambio iónico que pueden remover grandes ppm de Ca^{2+} , Mg^{2+} o Sr^{2+} de una salmuera.

f) Adsorbentes sintéticos.

Los adsorbentes sintéticos de la serie HP y la serie SP son insolubles en polímeros de enlaces cruzados tridimensionales con macroporos. Ellos no poseen intercambio iónico u otros grupos

funcionales, por lo tanto tienen una gran área superficial y son capaces de adsorber una variedad de sustancias orgánicas por medio de las fuerzas de Van Der Waals. Estos adsorbentes sintéticos pueden ser clasificados dentro de varios tipos por sus propiedades físicas tales como la composición química de la matriz del polímero, volumen del poro y el área superficial específica. La matriz del polímero puede ser clasificada como del tipo aromático (estireno-DVB) o del tipo acrílico (metacrílico).

g) Durabilidad física y deterioración de las resinas de intercambio iónico.

La desintegración se debe principalmente a la distorsión de la resina la cual acompaña la expansión y contracción. El contenido de humedad de una resina de intercambio iónico fluctúa durante la regeneración, lavado y ciclos de servicio por lo cual su volumen cambia. Si estos cambios ocurren de forma repentina la resina se altera, quiebra y desintegra.

Cuando las resinas de intercambio iónico son usadas durante largos periodos de tiempo la cantidad de fluido que puede tratar disminuye y la calidad también se deteriora. Estos problemas son debido a degeneraciones químicas tales como oxidación de matriz de la resina por agentes oxidantes o descomposición de grupos de intercambio por calor u oxidación. La contaminación de la matriz de la resina es a través de la adsorción de materiales ajenos y a la simple degradación de la misma resina.

4.1.3 Capacidad de intercambio iónico.

Debido a que una resina de intercambio iónico tiene un número definido de grupos funcionales, en una reacción de intercambio iónico se puede considerar que hay una competencia entre los iones por el grupo funcional del material, es decir de la resina. Esta competencia puede ser escrita de la siguiente forma:

$$A + B + \dots = Q \quad (4.1)$$

La ecuación 4.1 define la primera diferencia entre la fase sólida (resina) y la solución donde la concentración total está limitada por la solubilidad de las especies que hay en ella.

Se define como *capacidad de la resina* el valor de la concentración de iones que pueden ser retenidos por una unidad de peso de resina. Suele expresarse como:

$$Q = \frac{\text{mEq de soluto retenidos}}{\text{g resina seca}} \quad (4.2)$$

4.2 Fracción equivalente.

La fracción equivalente X de un ion es la relación de la concentración equivalente del ion entre la suma de la concentración equivalente de todos los iones presentes [9].

$$X_{Ion\ i} = \frac{Z_i\ Ion_i}{\sum_{i=1}^n Z_i\ Ion_i} \quad (4.3)$$

$$0 \leq X_{Ion\ i} \leq 1$$

La fracción equivalente puede calcularse y conocerse también en la resina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_{Ion\ i} = \frac{Z_i\ Ion_i}{\sum_{i=1}^n Z_i\ Ion_i} = \frac{Z_i\ Ion_i}{Q} \quad (4.4)$$

La capacidad de intercambio es un valor fijo que está definido por la naturaleza del material. En el caso de las resinas de intercambio iónico, la fracción equivalente indica qué parte de los grupos funcionales fijos son compensados por el tipo de ion que esté en solución.

La fracción equivalente puede ser calculada para una solución que contiene una mezcla de iones. Sin embargo el valor de la fracción equivalente depende del contenido total de iones en la solución.

4.3 Equilibrio de intercambio iónico.

En el intercambio iónico una fracción de los iones de la especie en solución no es intercambiada en su totalidad por los iones de la especie en la resina, por lo que llega un momento en el que parece

que el intercambio iónico ha concluido. Esto se puede comprobar analizando la concentración de ambas especies en la resina y en la solución, además que en ese momento la concentración de ambos permanece constante. Es decir, el equilibrio de intercambio iónico se establece cuando existen dos intercambios iónicos que tienen lugar simultáneamente a la misma velocidad [10].

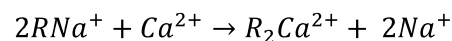
El equilibrio de intercambio iónico se logra cuando un ión de intercambio es reemplazado por un contra-ión contenido en la solución electrolítica. Los iones de intercambio están inicialmente ligados a la superficie de un cuerpo sólido inerte y pasa a la solución y su lugar es ocupado por el contra-ión que queda retenido (temporalmente) en la superficie del polímero o soporte.

Este soporte sólido puede ser una zeolita natural o un polímero sintético, aunque en la actualidad por su mayor capacidad de intercambio y menor costo, casi siempre se emplea una resina sintética. El equilibrio de intercambio iónico se describe de forma general con la siguiente ecuación.



Esta es una reacción reversible, entonces al equilibrio las dos especies están presentes en la solución y en la resina de acuerdo a la capacidad de intercambio de la resina, aunque las resinas siempre presentan selectividad por ciertas especies

Una reacción de intercambio en una resina puede ser representada de la siguiente manera:



R es la fase estacionaria (fase estática) o el soporte (el copolímero de divinilbenceno) y Na^+ y Ca^{+2} son las especies que se intercambian como se ilustra en la figura 4.1.

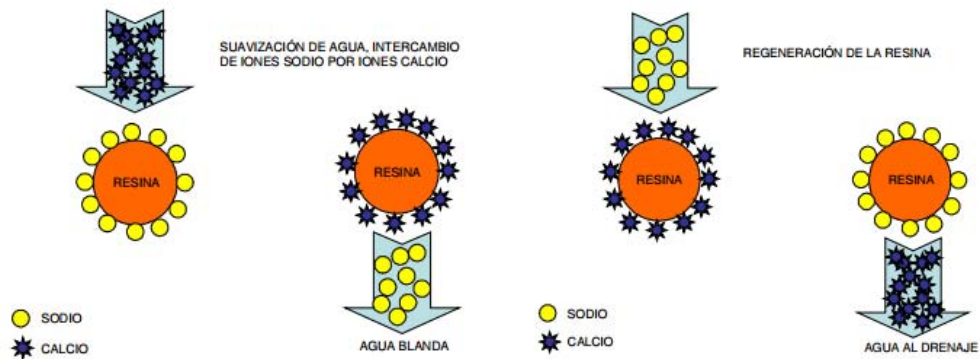
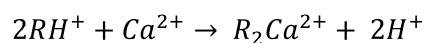


Figura 4.1. Esquema de una resina de intercambio iónico en ciclo sodio, en proceso de suavización del agua y durante el paso de regeneración de la capacidad de intercambio de la resina [9].

En este intercambio iónico, el calcio Ca^{+2} se intercambia por su equivalente que son dos iones sodio, Na^{+} . Químicamente esta reacción es de intercambio o desplazamiento y el grado o extensión en que se lleva a efecto tal reacción depende de factores tales como: temperatura, pH, concentración de la especie en solución y naturaleza del ión [11]. Para la reacción anterior, la constante de equilibrio de intercambio iónico de acuerdo a la ley de acción de masas está dada por:

$$K_1 = \frac{Na^{+ 2} Ca^{2+}}{Ca^{+2} Na^{+ 2}} \quad (4.6)$$

Para una temperatura determinada, la constante de equilibrio K, tiene un valor fijo que depende de la naturaleza del ión que es desplazado y del que se adhiere a la superficie del polímero. Por ejemplo, si sobre la superficie de la resina se tienen iones hidrógeno la reacción sería:



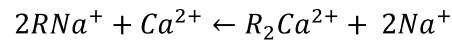
El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_2 = \frac{H^{+ 2} Ca^{2+}}{Ca^{+2} H^{+ 2}} \quad (4.7)$$

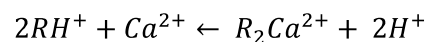
Es evidente que K_1 y K_2 serán diferentes para las dos reacciones anteriores. También, el desplazamiento o sentido de la reacción, de acuerdo al principio de Le Chatellier, dependerá de la

concentración de las especies en solución, y este hecho se aplica para la regeneración de la resina intercambiadora.

Por ejemplo: para regenerar una resina saturada en calcio se revierte el equilibrio incrementando sensiblemente la concentración de sodio y la reacción sería:



En otras palabras, si a una resina saturada en calcio se le agrega una solución de alta concentración de sodio, los iones sodio desplazan el calcio de los sitios activos de la resina y la resina se "regenera". De igual manera, si a una resina saturada en calcio se le agregan iones hidrógeno en alta concentración, los sitios activos son ocupados por hidrógeno y la resina vuelve a su condición original.



En la práctica, los iones que se adhieren a los sitios activos de la resina son de muy diferente tipo y pueden ser removidos total o parcialmente durante el proceso de regeneración.

La cinética o velocidad con que se efectúa la reacción de intercambio se ha observado que es sumamente rápida y ocurre en segundos cuando el catión o el anión tienen contacto con el grupo funcional de la resina. Esta alta velocidad de reacción se debe a que no es necesario romper enlaces químicos para que proceda la reacción. La velocidad de intercambio está en función de la movilidad del ión o su facilidad a difundirse en la estructura de la resina.

La estructura tipo gel de la resina y el grado de porosidad obtenido en el proceso de polimerización, es lo que determina la eficiencia de la resina en su capacidad de intercambiar iones con el agua en su contacto.

4.4 Isoterma de intercambio iónico [12].

El equilibrio de intercambio iónico puede ser caracterizado por la isoterma de intercambio iónico. Esta isoterma es una representación gráfica de un experimento en particular con sus condiciones experimentales particulares y a una temperatura específica.

Cada punto de la isoterma de equilibrio corresponde a un conjunto de condiciones experimentales específicas, como lo son: concentración de la solución, masa de resina de intercambio, etc. Los valores específicos del factor de separación, el coeficiente de selectividad o el coeficiente de distribución describen al equilibrio de intercambio iónico y por lo tanto estos parámetros varían dependiendo de las características específicas de cada experimento.

La *isoterma de equilibrio* de intercambio iónico muestra que la composición iónica en la resina de intercambio es función de la concentración del ión en la solución y las condiciones del experimento. Existen diferentes formas de expresar la concentración al equilibrio en la isoterma de dicho equilibrio, sin embargo como regla se utiliza la fracción iónica equivalente tanto en la resina como en la solución para la representación al equilibrio de la isoterma.

Un diagrama en dos dimensiones de la fracción iónica de la especie A en la resina X_A y la fracción iónica de la especie A en la solución X_A muestra el equilibrio para una concentración inicial de la especie A dada como se muestra en la figura 4.2. Se observa además que mientras más diluida sea una solución inicial de la especie A, la isoterma presenta una mayor selectividad a la especie A. El punto de origen y el punto final de una isoterma podrían no corresponder al 0 y 1 respectivamente verificándolo en el diagrama. Por otra parte la selectividad de un ión le proporciona a la isoterma de equilibrio una curvatura, tal desviación depende del valor de la selectividad de los iones de la especie A y de su concentración [7].

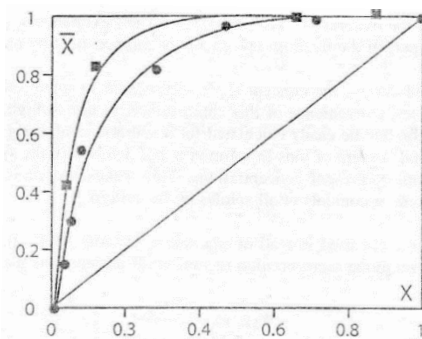


Figura 4.2. Representación de las isoterma que describen un equilibrio de intercambio iónico, así como su variación de la pendiente respecto a la concentración [11].

4.5 Factor de separación [13].

El factor de separación es la preferencia de la resina de intercambio iónico por uno de los dos iones que participan en el intercambio iónico. Este valor es sumamente utilizado en aplicaciones

prácticas, por ejemplo para cálculos del comportamiento de columnas de resinas de intercambio iónico.

$$\alpha_A^B = \frac{m_B m_A}{m_A m_B} = \frac{C_B C_A}{C_A C_B} = \frac{X_B X_A}{X_A X_B} \quad (4.8)$$

El factor de separación es la razón de la concentración al equilibrio de las dos especies de intercambio en la resina y en la solución. Si el valor del factor de separación es mayor a 1 implica una preferencia por el ión B, en cambio si el valor del factor es menor a 1 se tiene una preferencia por el ión A. Cabe mencionar que el valor de este factor no repercute en el orden de las unidades de la concentración. Existe una relación entre el factor de separación y la isoterma de intercambio iónico, en la figura 4.3 se puede ver que el factor de separación es la razón de las áreas rectangulares que se encuentran por encima y por debajo del último punto experimental. Desde luego este factor no es siempre constante ya que depende de la concentración total de la solución, la temperatura y la fracción equivalente del sistema en equilibrio.

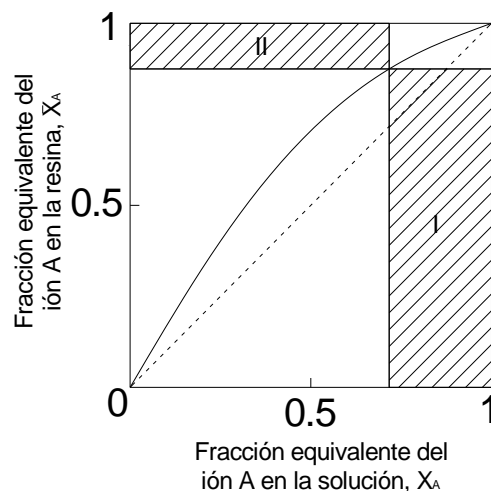


Figura 4.3. Representación de la relación del factor de separación según las áreas que describe el último punto experimental [11].

4.6 Coeficiente de selectividad [12].

En lugar del factor de separación, el coeficiente de selectividad puede utilizarse para describir el equilibrio de intercambio iónico; es más utilizado para realizar estudios teóricos. El coeficiente de selectividad molal es definida por:

$$K_B^A = \frac{m_A^{z_B} m_B^{z_A}}{m_B^{z_A} m_A^{z_B}} \quad (4.9)$$

También se puede utilizar los términos en molaridad o fracciones iónicas equivalentes en lugar de las molalidades.

$$K_B^{\prime A} = \frac{C_A^{z_B} C_B^{z_A}}{C_B^{z_A} C_A^{z_B}} \quad (4.10)$$

$$nK_B^A = \frac{x_A^{z_B} x_B^{z_A}}{x_B^{z_A} x_A^{z_B}} \quad (4.11)$$

$K_B^{\prime A}$; es el coeficiente de selectividad molar.

nK_B^A ; es el coeficiente de selectividad en fracciones iónicas.

Las ecuaciones anteriores son obtenidas de la ley de acción de masas aplicada al equilibrio de intercambio iónico; aunque cabe mencionar que en estos términos no se consideran los coeficientes de actividad. Por tal motivo se puede observar que los coeficientes de selectividad no son constantes ya que dependen de las condiciones experimentales.

Para los equilibrios de intercambio iónico donde las cargas de las especies son iguales es decir; $z_A = z_B$ los coeficientes de selectividad molal, molar y en fracciones iónicas son iguales y están relacionados con el factor de separación.

$$\text{Si } z_A = z_B; K_B^A = K_B^{\prime A} = nK_B^A = \alpha_B^A \quad (4.12)$$

Para equilibrios en donde las cargas de las especies son desiguales el valor del coeficiente de selectividad depende de los términos de la concentración de la ecuación que se esté utilizando; la relación general es:

$$\alpha_B^A \quad z_A = K_B^A \frac{m_A^{z_A - z_B}}{m_A} = K_B^{\prime A} \frac{C_A^{z_A - z_B}}{C_A} = nK_B^A \frac{x_A^{z_A - z_B}}{x_A} \quad (4.13)$$

La relación que mantienen los coeficientes K_B^A y $K_B^{\prime A}$ está definida por la siguiente ecuación.

$$K_B^{\prime A} = K_B^A \frac{mC}{mC} \frac{z_A - z_B}{z_A - z_B} = K_B^A \frac{100\rho}{W\rho \left(1 + \sum_i m_i M_i / 1000\right)^{z_A - z_B}} \quad (4.14)$$

Para obtener el valor real del coeficiente de selectividad en la ecuación se incluyen los coeficientes de actividad de las especies que intervienen en el sistema en solución; por lo tanto con base en este ajuste el coeficiente de selectividad molal lo define la siguiente ecuación.

$$K_B^A = \frac{m_A^{z_B} \alpha_B^{z_A}}{m_B^{z_A} \alpha_A^{z_B}} = K_B^A \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}} \quad (4.15)$$

Existe una diferencia esencial entre el factor de separación y el coeficiente de selectividad y es que el coeficiente de selectividad considera las valencias iónicas de los exponentes. Por tal motivo el coeficiente de selectividad es más constante en sus valores en sistemas en los que las condiciones experimentales son diferentes, tal como cuando se varía la concentración total de la solución.

4.7 Coeficiente de Distribución [12].

Existen aplicaciones prácticas donde es preferible expresar el equilibrio en términos del coeficiente de distribución de los iones de intercambio. Los coeficientes de distribución molal y molar son definidos por las siguientes ecuaciones.

$$\lambda = \frac{m_i}{m_i} = \frac{x_i m}{x_i m} \quad (4.16)$$

y

$$\lambda' = \frac{C_i}{C_i} = \frac{x_i C}{x_i C} \quad (4.17)$$

Estos coeficientes incrementan cuando hay una dilución en el sistema ya que disminuye el valor de m y C respectivamente.

4.8 Comportamiento de aniones polipróticos en resina de intercambio iónico [14].

En el proceso de intercambio iónico hay aniones que compiten por los sitios activos de las resinas de intercambio. Para el caso de especies aniónicas como el arseniato hay una competencia de las especies de arseniato por los sitios activos de la resina aniónica. En estudios anteriores, observaron que al equilibrio hay una disminución del pH de la solución, estos cambios de pH tuvieron lugar cuando se utilizaban resinas aniónicas de base fuerte de cloro (Cl⁻), debido a este fenómeno se realizaron diversas investigaciones con arseniato y resinas aniónicas base fuerte en forma cloro (Cl⁻). Se encontró y demostró que las resinas presentan una preferencia por las

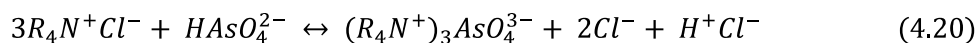
especies divalentes de arseniato (HASO_4^{2-}). Además existe un hecho peculiar en el intercambio del arseniato, ya que se observó que la resina tiene la capacidad de expulsar un protón de la molécula de arseniato debido a la geometría de la molécula y la geometría del sitio activo de la resina. Por otra parte se observó en dichos experimentos que la resina también tiene la habilidad de reorientar los grupos funcionales de sus sitios activos para que se lleve a cabo el intercambio con los iones polivalentes.

Las reacciones propuestas para explicar y detallar la disminución observada del pH se presentan a continuación:

- Conversión de arseniato monovalente a arseniato divalente con la producción de HCl en la resina.



- Conversión de arseniato divalente a arseniato trivalente con la producción de HCl en la resina.



Con base en estas reacciones se puede observar que este fenómeno se produce en la misma resina y debido a la geometría de los sitios activos de la resina, es decir, el grupo funcional de intercambio tiene preferencia por la especie divalente sobre la especie monovalente.

4.9 Determinación de arsénico por espectrofotometría de absorción atómica y generación de hidruros (EAA-GH)

La espectrofotometría de absorción atómica mide la cantidad de luz que es absorbida por los átomos del analito a la longitud de onda resonante.

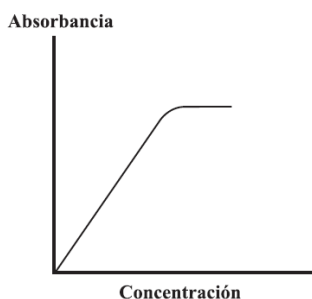


Figura 4.4 Representación del gráfico de absorbancia contra concentración de la muestra.

La luz que se absorbe sigue la ley de Lambert-Beer como se observa en la figura 4.4 propone que la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra, esta luz incidente es emitida por una lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodo. De acuerdo a las siguientes ecuaciones simplificadas se determina la absorbancia:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad (4.21)$$

$$\%A = 100 - \% \tau \quad (4.22)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.23)$$

$$A = \epsilon C_B l \quad (4.24)$$

Características de las lámparas usadas normalmente.

- Lámpara de cátodo hueco: la fuente de luz se llena con un gas inerte como Ne o Ar a baja presión (10-15 torr), el cual es ionizado en el ánodo. Los iones de Ne cargados positivamente son atraídos por las cargas negativas del cátodo, que está formado por el elemento de interés y, al chocar con el mismo, expulsan a los átomos y los excitan. Al regresar los átomos a su estado basal, producen el espectro de emisión del elemento a analizar.
- Lámpara de descarga sin electrodo: produce las líneas espectrales por excitación de radiofrecuencia del gas inerte que ioniza al metal. Este tipo de lámparas se usa para compuestos más volátiles o materiales no conductores. La intensidad de la luz emitida es 10 a 100 veces mayor que la lámpara de cátodo hueco, pero menos estable. El uso de estas lámparas disminuye los límites de detección del As.

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar en el orden de partes por billón (ppb) o ultratrazas a elementos como As, Se, Sn, Sb, Ge, Bi y Te, que tienen la propiedad de formar el hidruro correspondiente. La muestra disuelta en ácido se mezcla con un agente reductor, tal como borohidruro de sodio (NaBH₄).

Esta reacción produce hidrógeno atómico que reacciona con el As, Se, Sn, Pb, Sb, Ge, Bi y Te en la solución para formar hidruros volátiles. El borohidruro de sodio es el reductor más utilizado [15].

En este sistema de atomización el objetivo principal es formar hidruros y compuestos en estado basal extremadamente volátiles a temperatura ambiente. Para la formación del hidruro es de vital importancia el estado de oxidación ya que los analitos deben de estar en su estado de oxidación óptimo para la formación de su hidruro correspondiente [16].

Se debe promover la reacción de reducción adicionando KI al 1% y HCl 10 M porque se debe asegurar que el arsénico pase de su máximo estado de oxidación es decir como As (V) a su estado óptimo de oxidación es decir As (III) [17-18].

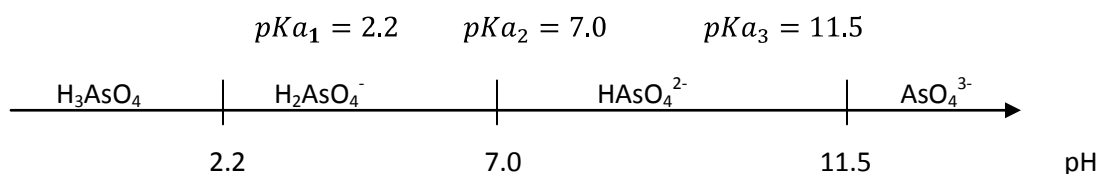
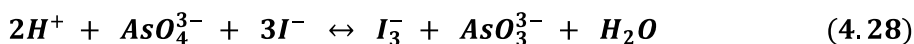
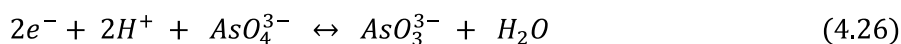
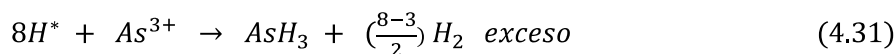
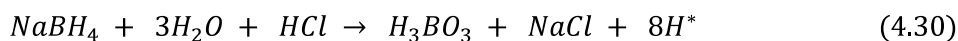


Figura 4.5. Representación de las especies de arseniato en la escala de pH.

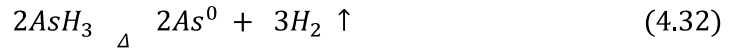
A pH= 7.18 se tiene el siguiente equilibrio de disociación:



Una vez que el arseniato se encuentra en su máximo estado de oxidación, en el reactor del modulo generador de hidruros se produce la arsina, debido a la reacción del borohidruro en medio ácido, las reacciones propuestas para la generación de la arsina son las siguientes:



Los hidruros volátiles como la arsina (AsH_3) son arrastrados por un gas portador como nitrógeno a una celda de cuarzo, que es calentada por una flama de aire-acetileno a una temperatura optima para producir la atomización del analito [19]. Cuando los gases pasan a través de esta celda, ocurre una descomposición térmica, y se liberan los átomos del elemento.



La espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros y sistema de inyección en flujo (EAA-GH) es un procedimiento muy utilizado para la cuantificación del arsénico, ya que permite el análisis de menor cantidad de muestra, disminuye la producción de residuos y de arsina (cuya toxicidad es elevada) y posibilita también la automatización de la técnica.

El sistema EAA-GH es una técnica analítica que se basa en la manipulación física y química de una zona que contiene la muestra dispersa formada por la inyección de la misma en un gas portador, en este caso el nitrógeno.

Un arreglo del módulo de Generación de Hidruros típico consta de una bomba (peristáltica), un controlador de flujo de gas portador y un sistema de tuberías o mangueras [20], según se observa en la Figura 4.6.

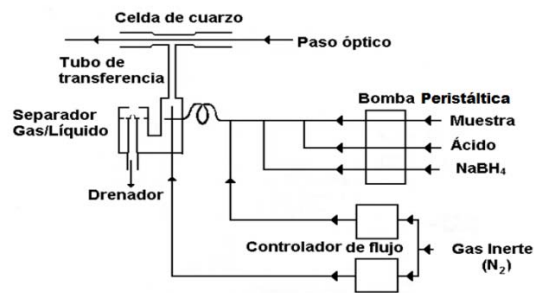


Figura 4.6. Arreglo del módulo de Generación de Hidruros.

La bomba se utiliza para impulsar la muestra, la solución ácida (HCl 10 M) y la solución reductora (NaBH₄ al 0.6% w/v y NaOH al 0.5% w/v) al reactor por medio de mangueras. Estas soluciones tienen los siguientes flujos: a) Muestra 8 mL/min; b) Canal ácido 1 mL/min y c) Canal reductor 1 mL/min. Cabe mencionar que el arsénico ha sido reducido previamente a As (III) con el KI al 1%; las 3 soluciones (muestra, ácido y reductor) entran al reactor donde se genera la arsina, reacción que es apreciable debido a la efervescencia del borohidruro con las muestras de arsénico, el hidruro producido se transporta hacia el detector con el gas portador (N₂), es decir, a la celda de cuarzo donde atomizan y se convierte en arsénico atómico basal (As⁰). La luz emitida por la lámpara de cátodo hueco pasa a través de la celda de cuarzo donde es atomizada la arsina, la absorción crece a medida que se producen los átomos de arsénico en la celda.

En el detector se recibe la intensidad la luz que la concentración de la muestra ha dejado pasar y la absorbancia registrada en la computadora con ayuda del software es directamente proporcional a la concentración del analito. Al utilizar el sistema EAA-GH es muy importante tener en cuenta que la sensibilidad depende de la cantidad de muestra inyectada, del tiempo permitido para la reacción, del flujo de nitrógeno y de las condiciones de la superficie de la celda de cuarzo [21].

5 Metodología experimental.

5.1 Material, reactivos y equipo.

Tabla 5.1. Material requerido en la experimentación.

M A T E R I A L	
Vaso de precipitado 50 mL	Bureta 10 mL
Vaso de precipitado 100 mL	Agitador magnético
Vaso de precipitado 150 mL	Vidrio de reloj
Matraz aforado 10 mL	Embudo de vidrio
Matraz aforado 150mL	Espátula
Matraz aforado 500 mL	Microespátula
Matraz aforado 1000 mL	Propipeta
Matraz erlenmeyer 250 mL	Piseta
Pipeta volumétrica 5 mL	Par de guantes
Pipeta volumétrica 10 mL	Papel filtro
Micropipeta 10-100 μ L	
Micropipeta 500-5000 μ L	

Tabla 5.2. Reactivos requeridos en la experimentación.

R E A C T I V O S
NaOH, escamas 97% de pureza, J.T. Baker México.
HCl, R.A. 36.5-38 % de pureza, J.T. Baker México.
HNO ₃ , R.A. 68.4 % de pureza, J.T. Baker México.
Resina aniónica Lewatit M-500
KI, R.A. 99% de pureza, PROQUIFIN
NaBH ₄ , R.A. 98% de pureza, ALDRICH
Na ₂ HAsO ₄ 7H ₂ O, 99% de pureza, J.T. Baker México.
Solución STD Arsénico 1000 ppm
Agua desionizada 18.2 Ω cm, Meyer.

Tabla 5.3. Equipo requerido para la experimentación.

E Q U I P O
Balanza analítica, Mettler Toledo PB303-S, Máx:310g (± 10 mg) Mín:0.02 g (± 1 mg)
Agitador múltiple
Estufa
Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN SpectrAA 800 con generador de Hidruros modelo VGA 77 y Lámpara de cátodo hueco Varian No. Serie 5C958

5.2 Procedimiento experimental.

5.2.1 Acondicionamiento de la resina.

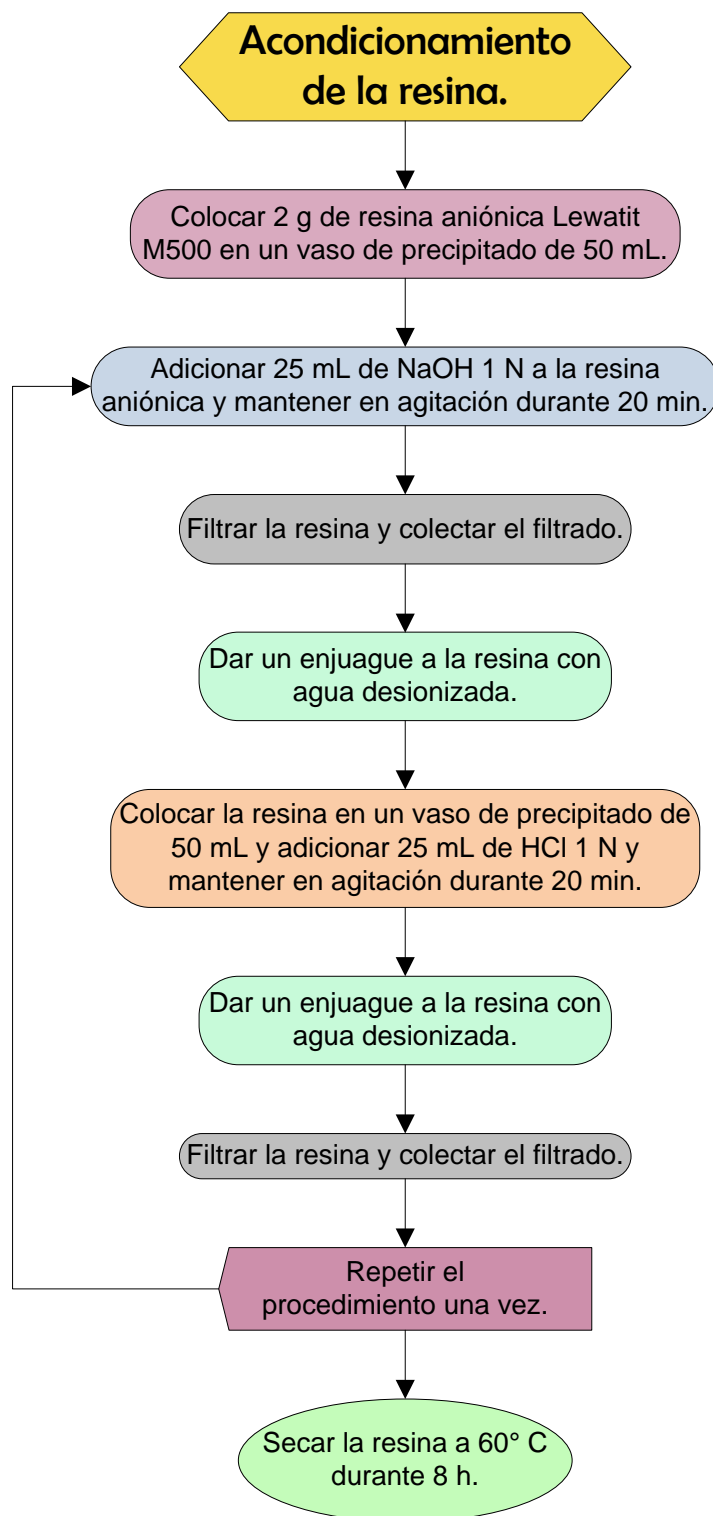


Figura 5.1. Procedimiento experimental para el acondicionamiento de la resina.

5.2.2 Capacidad de intercambio de la resina.

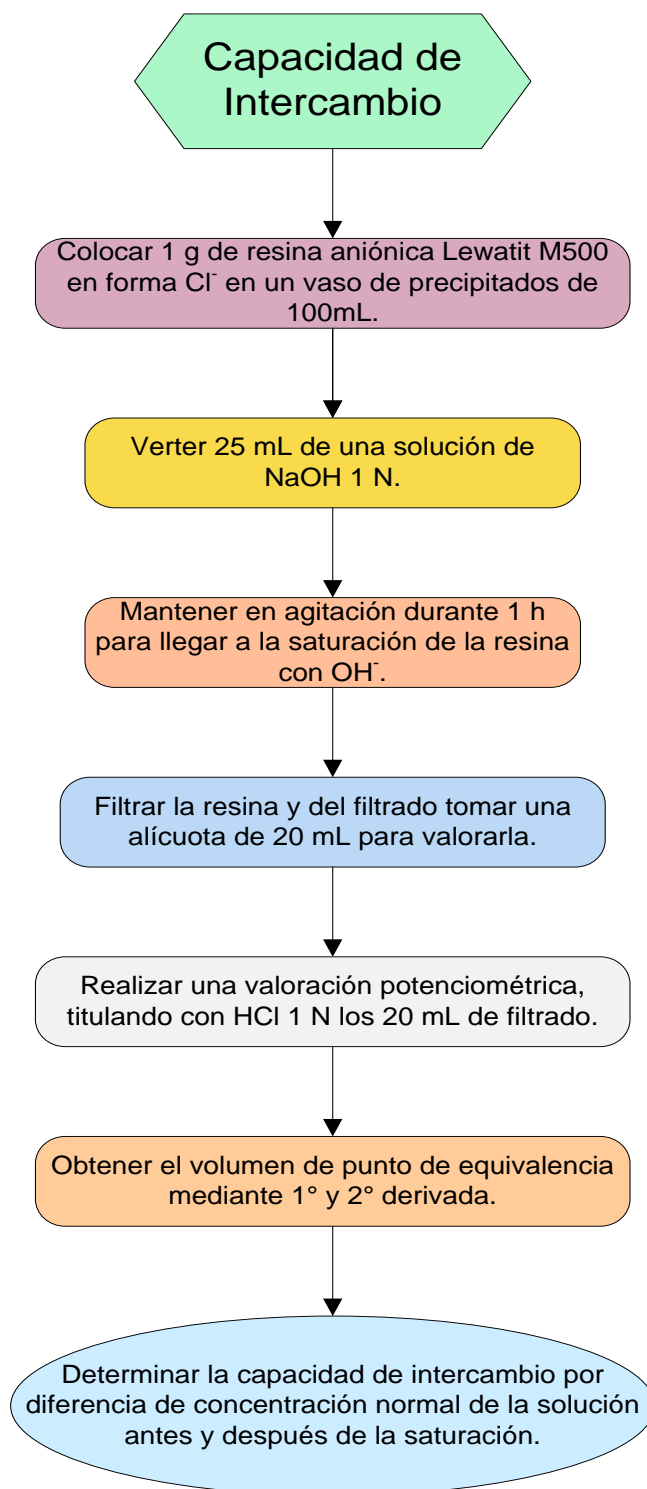


Figura 5.2. Procedimiento experimental para determinar la capacidad de intercambio iónico de la resina.

5.2.3 Equilibrio de intercambio iónico.

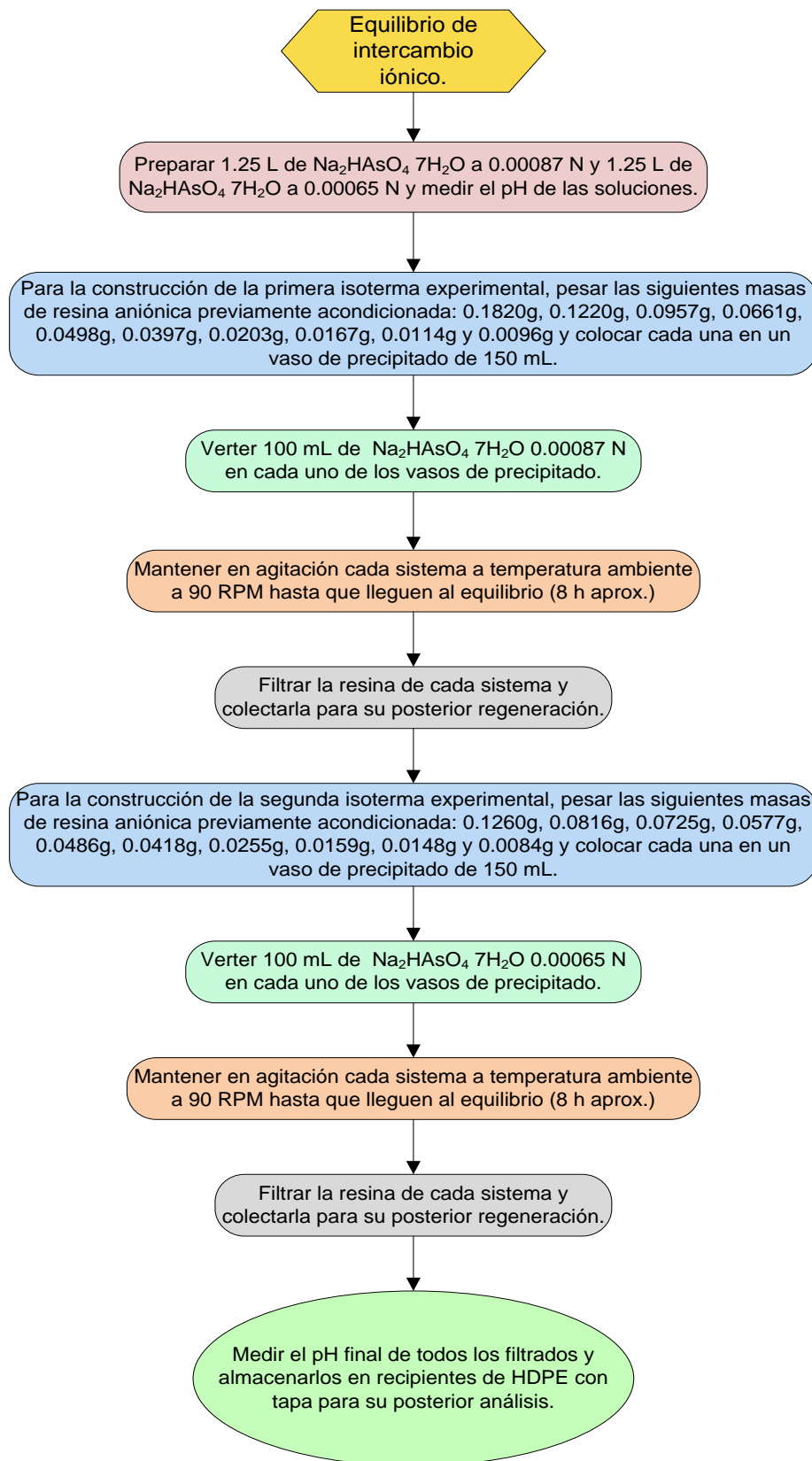


Figura 5.3. Procedimiento experimental para el equilibrio de intercambio iónico de los sistemas en estudio.

5.2.4 Determinación de arsénico por el método de Espectroscopía de Absorción Atómica con Generación de Hidruros.

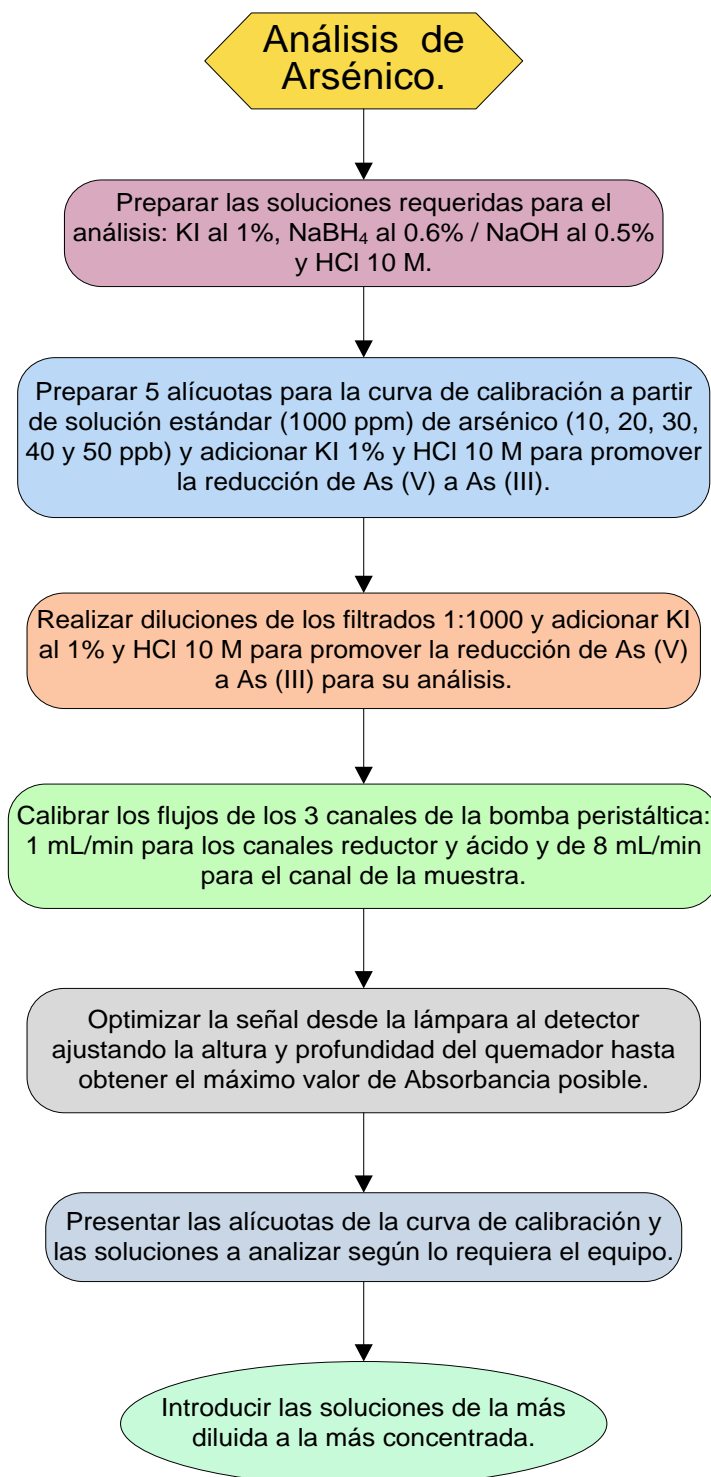


Figura 5.4. Procedimiento experimental para el análisis de arsénico por medio de Espectroscopía de Absorción Atómica con Generación de Hidruros.



Figuras 5.5. a) y b) Fotografías del Espectrofotómetro de Absorción Atómica (SpectrAA800) y el generador de hidruros (VGA77) empleados.

6 Resultados.

6.1 Capacidad de Intercambio iónico.

Resultados de la valoración potenciométrica de NaOH con HCl 1 N, para obtener la capacidad de intercambio iónico de la resina

Tabla 6.1. Resultados de la valoración del filtrado de la solución de NaOH con HCl 1 N.

V (mL)	pH	V (mL)	pH
0.0	13.82	17.0	7.48
1.0	13.82	17.5	3.57
2.0	13.81	18.0	3.01
3.0	13.81	18.5	2.81
4.0	13.8	19.0	2.69
5.0	13.8	20.0	2.55
6.0	13.79	21.0	2.46
7.0	13.77	22.0	2.39
8.0	13.74	23.0	2.34
9.0	13.71	24.0	2.3
10.0	13.67	25.0	2.27
11.0	13.61	26.0	2.24
12.0	13.55	27.0	2.22
13.0	13.45	28.0	2.2
14.0	13.33	29.0	2.19
15.0	13.11	30.0	2.17
15.5	12.98	31.0	2.15
16.0	12.68	32.0	2.14
16.5	11.43		

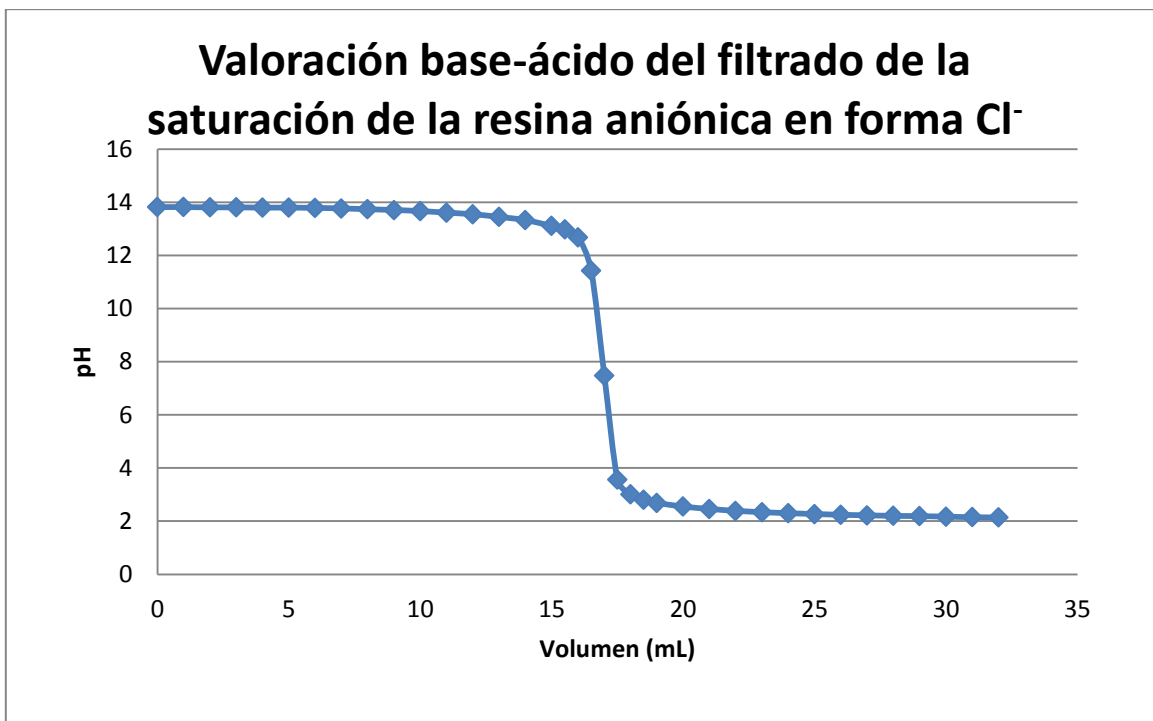


Gráfico 6.1. Valoración potenciométrica del filtrado después de la saturación.

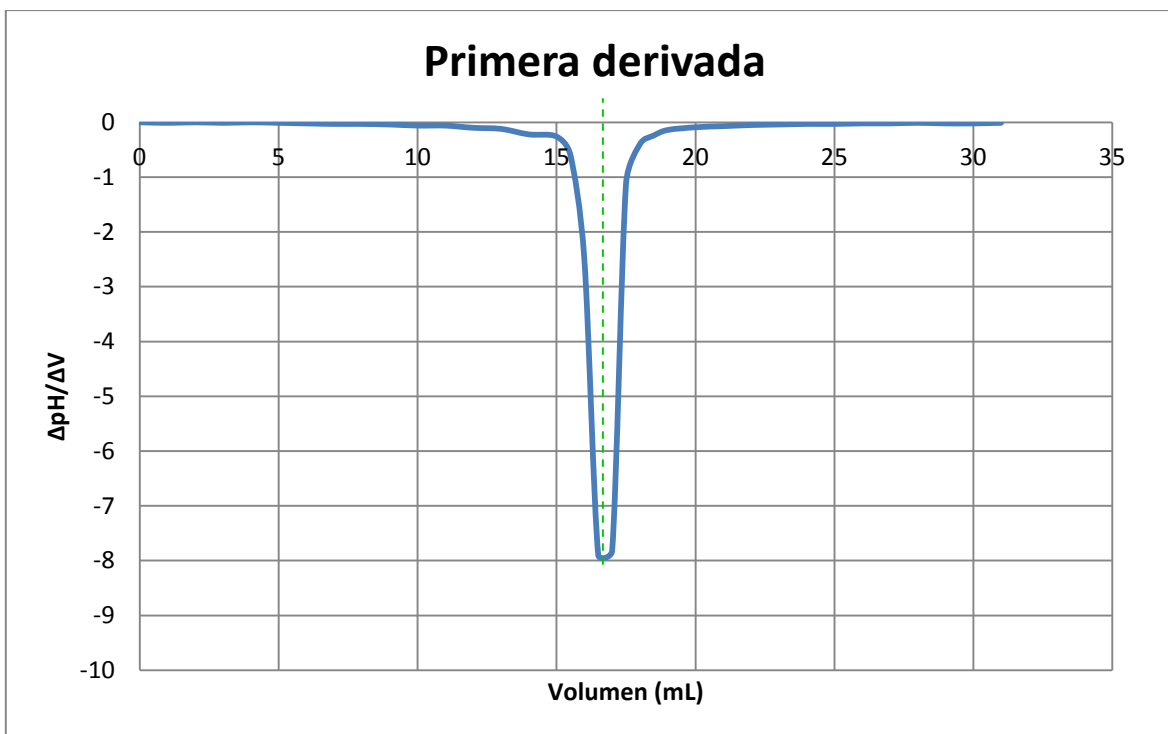


Gráfico 6.2. Primera derivada y volumen de punto de equivalencia de la valoración potenciométrica del filtrado después de la saturación.



Gráfico 6.3. Segunda derivada y volumen de punto de equivalencia de la valoración potenciométrica del filtrado después de la saturación.

Para determinar experimentalmente el valor de la capacidad de intercambio de la resina, se propició una saturación de la resina con NaOH 0.956 N, se mantuvo en agitación hasta llegar a la saturación de la resina (12 h), luego se filtró la solución y posteriormente, 20 mL del filtrado de valoraron potenciométricamente con HCl 1 N; por lo tanto se obtuvo un volumen de punto de equivalencia por medio de la primera y segunda derivada.

$$Volumen\ de\ punto\ de\ equivalencia = 16.7\ mL \quad (6.1)$$

Una vez obtenido el volumen de punto de equivalencia se determina la concentración final de la solución de NaOH (después de haber saturado la resina), como se muestra en las ecuaciones 6.2 y 6.3

$$N_{NaOH}V_{NaOH} = N_{HCl}V_{HCl} \quad (6.2)$$

$$N_{NaOH} = \frac{(1\ eq\ L)(0.0167\ L)}{(0.02\ L)} = 0.835\ N \quad (6.3)$$

Para determinar la capacidad de intercambio, por diferencia de concentraciones, se conoce la cantidad equivalentes contenidos en la solución antes de la saturación y la cantidad de equivalentes contenidos en solución después de la saturación, por lo tanto se obtiene la cantidad de equivalentes retenidos en la resina.

$$\text{Capacidad de intercambio} = \frac{Eq_i - Eq_f}{1 \text{ g}_{\text{resina seca}}} \quad (6.4)$$

$$Eq_i = N_i * V = 0.956 \text{ }^{eq} \text{ L} * 0.02 \text{ L} = 0.01912 \text{ eq} \quad (6.5)$$

$$Eq_f = N_f * V = 0.835 \text{ }^{eq} \text{ L} * 0.02 \text{ L} = 0.0167 \text{ eq} \quad (6.6)$$

Cabe mencionar que la masa de resina utilizada fue 1 gramo, por lo cual esta diferencia de equivalentes corresponde a un gramo de resina saturada.

$$\text{Capacidad de intercambio} = \frac{0.01912 \text{ eq} - 0.0167}{1 \text{ g}_{\text{resina seca}}} = 0.00242 \text{ }^{eq} \text{ g}_{\text{resina seca}} \quad (6.7)$$

6.2 Concentraciones al equilibrio.

La resina de Intercambio aniónico Lewatit M500 se acondiciona inicialmente en forma cloruro (Cl⁻) el cual es reemplazado por los iones de arseniato en la solución (H₂AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻); los equilibrios de intercambio iónico fueron planteados anteriormente en las ecuaciones (4.19) y (4.20), en esta parte de la experimentación se colocaron los sistemas hasta el equilibrio (12 hrs). Y para leer las concentraciones de las soluciones al equilibrio se utilizó la técnica analítica de espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros en el cual se puede podemos cuantificar el arsénico en el orden de partes por billón (ppb).

Para cuantificar las concentraciones al equilibrio e inicial de arsénico se requiere elaborar la curva de calibración por EAA-GH.

Tabla 6.2. Valores de la curva de calibración de arsénico.

Concentración (ppb)	A
10	0.1358
20	0.2163
30	0.3426
40	0.4568
50	0.5236

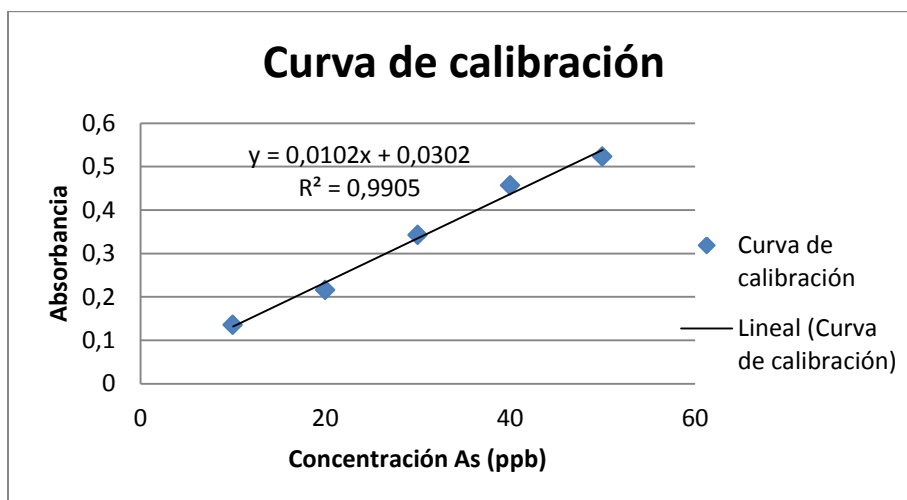


Gráfico 6.4. Curva de calibración de arsénico.

Se realizaron 2 experimentos a diferente concentración inicial de arseniato y en ambos casos estaban contenidas las especies monovalente y divalente en la misma solución, según el pH inicial (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}).

- **Experimento 1. Arseniato monovalente y divalente: 30.4520 ppm de H_2AsO_4^- y 45.7641 ppm de HAsO_4^{2-} .**

Por medio de EAA-GH se obtiene la concentración de arsénico de cada una de las muestras en estado basal, de acuerdo a las ecuaciones 6.8 a 6.10

$$\text{Absorbancia} = 0.0102 * \text{Concentración As } ppb + 0.0302 \quad (6.8)$$

$$\therefore \text{Concentración As } ppb = \frac{\text{Absorbancia} - 0.0302}{0.0102} \quad (6.9)$$

$$\text{Concentración As} = \frac{0.0811 - 0.0302}{0.0102} = 4.9902 \text{ } ppb \quad (6.10)$$

Para poder realizar las mediciones de concentración por medio de EAA-GH se realizó una dilución 1:1000 por lo que se debe considerar ese factor de dilución para conocer la concentración real de arsénico en las soluciones al equilibrio.

$$4.9902 \text{ } ppb * 1000 = 4990.2 \text{ } ppb * \frac{1 \text{ } ppm}{1000 \text{ } ppb} = 4.9902 \text{ } ppm \quad (6.11)$$

Tabla 6.3. Resultados de los sistemas al equilibrio del experimento 1 (concentración inicial 30.4520 ppm de $H_2AsO_4^-$ y 45.7641 ppm de $HAsO_4^{2-}$).

Sistema	A	Concentración ppm As
INICIAL	0.4455	40.7157
1	0.0811	4.9902
2	0.0948	6.3333
3	0.1190	8.7059
4	0.1308	9.8627
5	0.1478	11.5294
6	0.1825	14.9314
7	0.2569	22.2255
8	0.2951	25.9706
9	0.3277	29.1667
10	0.3408	30.4510

Cuando los sistemas alcanzaron el equilibrio se midió el pH de cada sistema y tal como se esperaba hubo una disminución del pH en cada sistema, por este motivo de acuerdo al pH se calcula la fracción de cada especie que puede estar presente en la solución.

El cálculo de la fracción de cada especie de arseniato (α), se tiene que de acuerdo a la Figura 4.5 y a los pK_a 's del arseniato, tenemos los siguientes equilibrios de disociación:

$$pK_{a1} = 2.2 \quad (6.12)$$



$$K_{a1} = \frac{H^+ H_2AsO_4^-}{H_3AsO_4} = 10^{-2.2} \quad (6.14)$$

$$pK_{a2} = 7.0 \quad (6.15)$$



$$K_{a2} = \frac{H^+ HAsO_4^{2-}}{H_2AsO_4^-} = 10^{-7.0} \quad (6.17)$$

$$pK_{a3} = 11.5 \quad (6.18)$$



$$K_{a3} = \frac{H^+ AsO_4^{3-}}{HAsO_4^{2-}} = 10^{-11.5} \quad (6.20)$$

En la concentración total de arseniato están incluidas todas las especies de acuerdo a la siguiente expresión:

$$C_T = H_3AsO_4 + H_2AsO_4^- + HAsO_4^{2-} + AsO_4^{3-} \quad (6.21)$$

Ahora se realiza un desarrollo algebraico para expresar la concentración de cada especie de arseniato en función de la concentración de protones y de la especie sin protón.

$$\begin{aligned} H_3AsO_4 &= H^+ H_2AsO_4^- * 10^{2.2} = H^+ * 10^{2.2} H^+ HAsO_4^{2-} * 10^{7.0} \\ &= H^{+ 2} * 10^{9.2} AsO_4^{3-} H^+ * 10^{11.5} = H^{+ 3} * 10^{20.7} * AsO_4^{3-} \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} H_2AsO_4^- &= H^+ HAsO_4^{2-} * 10^{7.0} = H^+ * 10^{7.0} AsO_4^{3-} H^+ * 10^{11.5} \\ &= H^{+ 2} * 10^{18.5} * AsO_4^{3-} \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$HAsO_4^{2-} = AsO_4^{3-} H^+ * 10^{11.5} \quad (6.24)$$

Ahora se sustituyen las expresiones 6.22, 6.23 y 6.24 en 6.21 para obtener el término de la concentración total de arseniato en función de la concentración de protones y posteriormente se simplifica esta expresión.

$$C_T = H^{+ 3} * 10^{20.7} * AsO_4^{3-} + H^{+ 2} * 10^{18.5} * AsO_4^{3-} + AsO_4^{3-} H^+ * 10^{11.5} + AsO_4^{3-} \quad (6.25)$$

$$C_T = AsO_4^{3-} H^{+ 3} * 10^{20.7} + H^{+ 2} * 10^{18.5} + H^+ * 10^{11.5} + 1 \quad (6.26)$$

Una vez simplificada la ecuación de la concentración total de arseniato, el α o fracción de cada especie se expresa de acuerdo a la concentración de protones respecto de la concentración total,

en función de los protones totales que aporta cada especie, con esto se tienen las siguientes expresiones:

$$\alpha_{H_3AsO_4} = \frac{H_3AsO_4}{C_T} = \frac{H^{+3} * 10^{20.7} * AsO_4^{3-}}{AsO_4^{3-} (H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1)} \quad (6.27)$$

$$\alpha_{H_3AsO_4} = \frac{H^{+3} * 10^{20.7}}{H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1} \quad (6.28)$$

$$\alpha_{H_2AsO_4^-} = \frac{H_2AsO_4^-}{C_T} = \frac{H^{+2} * 10^{18.5} * AsO_4^{3-}}{AsO_4^{3-} (H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1)} \quad (6.29)$$

$$\alpha_{H_2AsO_4^-} = \frac{H^{+2} * 10^{18.5}}{H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1} \quad (6.30)$$

$$\alpha_{HAsO_4^{2-}} = \frac{HAsO_4^{2-}}{C_T} = \frac{AsO_4^{3-} * H^{+} * 10^{11.5}}{AsO_4^{3-} (H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1)} \quad (6.31)$$

$$\alpha_{HAsO_4^{2-}} = \frac{H^{+} * 10^{11.5}}{H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1} \quad (6.32)$$

$$\alpha_{AsO_4^{3-}} = \frac{AsO_4^{3-}}{C_T} = \frac{AsO_4^{3-}}{AsO_4^{3-} (H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1)} \quad (6.33)$$

$$\alpha_{AsO_4^{3-}} = \frac{1}{H^{+3} * 10^{20.7} + H^{+2} * 10^{18.5} + H^{+} * 10^{11.5} + 1} \quad (6.34)$$

$$H^{+} = 10^{-pH} \quad (6.35)$$

Una vez que se establecen las “ α ” de cada especie en función de la concentración de protones, se pueden obtener los valores de todas las especies de arseniato a cualquier valor de la escala de pH, lo cual es representado en el gráfico 6.5

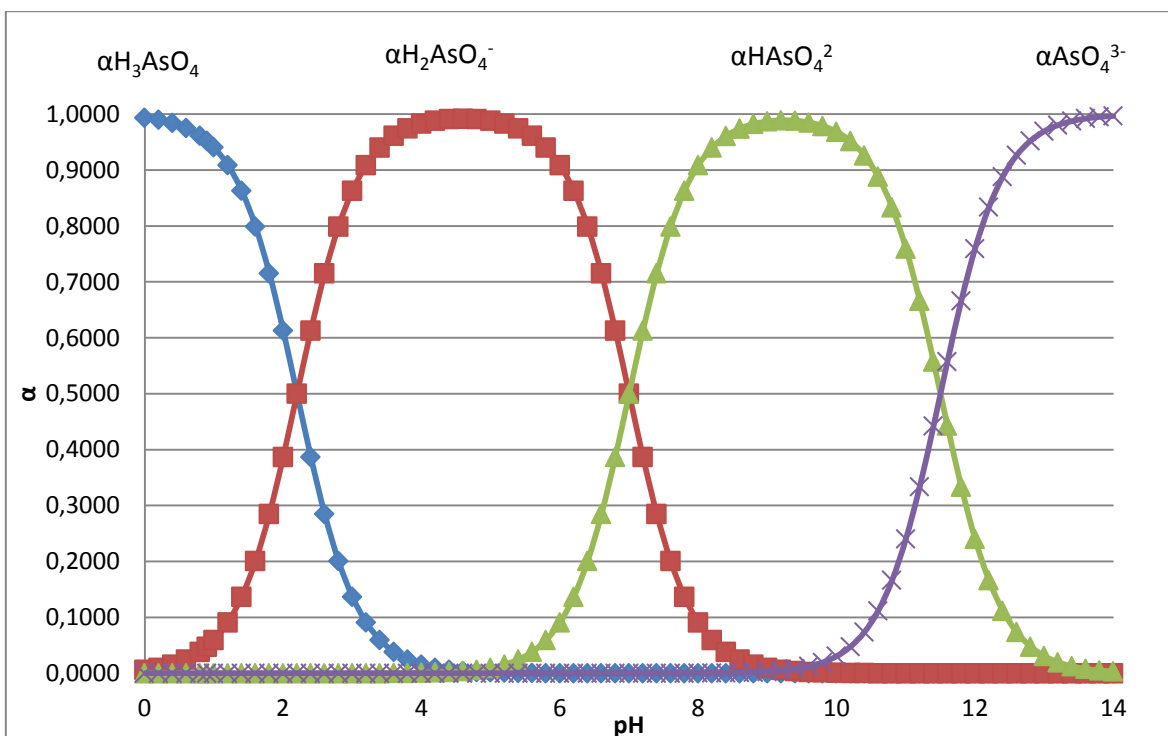


Gráfico 6.5. Diagrama de distribución de especies H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} en función del pH.

Se calcula $\alpha_{H_2AsO_4^-}$ y $\alpha_{HAsO_4^{2-}}$ que de acuerdo a los pH's resultantes del equilibrio de cada sistema, señalando que de acuerdo a los pH's obtenidos son estas las dos especies que predominan en el equilibrio de intercambio iónico.

Tabla 6.4. Valores de las especies alfa de arsenato en función del pH del experimento 1 (concentración inicial 30.4520 ppm de $H_2AsO_4^-$ y 45.7641 ppm de $HAsO_4^{2-}$).

Sistema	pH	$\alpha_{H_2AsO_4^-}$	$\alpha_{HAsO_4^{2-}}$
INICIAL	7.18	0.3978	0.6021
1	6.6	0.7152	0.2847
2	6.84	0.5911	0.4089
3	6.94	0.5345	0.4655
4	6.94	0.5345	0.4655
5	6.99	0.5057	0.4942
6	7.05	0.4712	0.5287
7	7.14	0.4201	0.5799
8	7.15	0.4145	0.5855
9	7.18	0.3978	0.6021
10	7.18	0.3978	0.6021

- Cálculo de “ppm”, concentración molar y concentración normal de la especie $H_2AsO_4^-$.

Se multiplican las ppm de arsénico obtenido en el análisis por EAA-GH por su respectiva α para conocer cuantas ppm corresponden a la especie monovalente.

$$4.9902 \text{ ppm As} * \mathbf{0.7152} = 3.5689 \text{ ppm As} = 3.5689 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ As} = 0.0035689 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ As} * \frac{141 \text{ g}_{H_2AsO_4^-}}{75 \text{ g}_{As}}$$

$$= 0.006709 \frac{\text{g}_{H_2AsO_4^-}}{\text{L}} = 6.7097 \text{ ppm}_{H_2AsO_4^-} \quad (6.36)$$

Con estas ppm se determinan la concentración molar y la concentración normal de la especie según las siguientes ecuaciones:

$$0.006709 \frac{\text{g}_{H_2AsO_4^-}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ mol}_{H_2AsO_4^-}}{141 \text{ g}_{H_2AsO_4^-}} = 4.7581 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}_{H_2AsO_4^-} \quad (6.37)$$

$$4.7581 \times 10^{-5} \text{ mol}_{H_2AsO_4^-} * \frac{1 \text{ eq}_{H_2AsO_4^-}}{1 \text{ mol}_{H_2AsO_4^-}} = 4.7581 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{L}}_{H_2AsO_4^-} \quad (6.38)$$

- Cálculo de “ppm”, concentración molar y concentración normal de la especie $HAsO_4^{2-}$.

Se multiplican las ppm de arsénico obtenido en el análisis por EAA-GH por su respectiva α para conocer cuantas ppm corresponden a la especie divalente.

$$4.9902 \text{ ppm As} * \mathbf{0.2848} = 1.4208 \text{ ppm As} = 1.4208 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ As} = 0.0014208 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ As} * \frac{140 \text{ g}_{HAsO_4^{2-}}}{75 \text{ g}_{As}}$$

$$= 0.0026523 \frac{\text{g}_{HAsO_4^{2-}}}{\text{L}} = 2.6523 \text{ ppm}_{HAsO_4^{2-}} \quad (6.39)$$

$$0.0026523 \frac{\text{g}_{HAsO_4^{2-}}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ mol}_{HAsO_4^{2-}}}{140 \text{ g}_{HAsO_4^{2-}}} = 1.8943 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}_{HAsO_4^{2-}} \quad (6.40)$$

$$1.8943 \times 10^{-5} \text{ mol}_{HAsO_4^{2-}} * \frac{2 \text{ eq}_{HAsO_4^{2-}}}{1 \text{ mol}_{HAsO_4^{2-}}} = 3.7887 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{L}}_{HAsO_4^{2-}} \quad (6.41)$$

Tabla 6.5. Concentraciones al equilibrio de especies de arseniato en ppm, Molaridad y Normalidad para experimento 1 (concentración inicial 30.4520 ppm de H_2AsO_4^- y 45.7641 ppm de HAsO_4^{2-}).

Sistema	ppm H_2AsO_4^-	ppm HAsO_4^{2-}	M H_2AsO_4^-	M HAsO_4^{2-}	M Total As	N H_2AsO_4^-	N HAsO_4^{2-}	N Total As
Inicial	30.4520	45.7641	2.16×10^{-4}	3.27×10^{-4}	5.43×10^{-4}	2.16×10^{-4}	6.54×10^{-4}	8.70×10^{-4}
1	6.7100	2.6523	4.76×10^{-5}	1.89×10^{-5}	6.65×10^{-5}	4.76×10^{-5}	3.79×10^{-5}	8.55×10^{-5}
2	7.0376	4.8343	4.99×10^{-5}	3.45×10^{-5}	8.44×10^{-5}	4.99×10^{-5}	6.91×10^{-5}	1.19×10^{-4}
3	8.7477	7.5649	6.20×10^{-5}	5.40×10^{-5}	1.16×10^{-4}	6.20×10^{-5}	1.08×10^{-4}	1.70×10^{-4}
4	9.9102	8.5702	7.03×10^{-5}	6.12×10^{-5}	1.32×10^{-4}	7.03×10^{-5}	1.22×10^{-4}	1.93×10^{-4}
5	10.9622	10.6367	7.77×10^{-5}	7.60×10^{-5}	1.54×10^{-4}	7.77×10^{-5}	1.52×10^{-4}	2.30×10^{-4}
6	13.2281	14.7369	9.38×10^{-5}	1.05×10^{-4}	1.99×10^{-4}	9.38×10^{-5}	2.11×10^{-4}	3.04×10^{-4}
7	17.5529	24.0579	1.24×10^{-4}	1.72×10^{-4}	2.96×10^{-4}	1.24×10^{-4}	3.44×10^{-4}	4.68×10^{-4}
8	20.2373	28.3832	1.44×10^{-4}	2.03×10^{-4}	3.46×10^{-4}	1.44×10^{-4}	4.05×10^{-4}	5.49×10^{-4}
9	21.8143	32.7831	1.55×10^{-4}	2.34×10^{-4}	3.89×10^{-4}	1.55×10^{-4}	4.68×10^{-4}	6.23×10^{-4}
10	22.7748	34.2266	1.62×10^{-4}	2.44×10^{-4}	4.06×10^{-4}	1.62×10^{-4}	4.89×10^{-4}	6.50×10^{-4}

- **Experimento 2. Arseniato monovalente y divalente: 29.2187 ppm de H_2AsO_4^- y 31.0864 ppm de HAsO_4^{2-} .**

Se realizaron los cálculos anteriores para determinar las ppm, la concentración molar y la concentración normal para este segundo experimento.

Se utiliza la curva de calibración elaborada previamente en EAA-GH para obtener las ppm de arsénico al equilibrio, considerando la dilución de 1:1000 que se realizó para que las muestras estuviesen dentro del rango de detección.

- **Tabla 6.6. Resultados de los sistemas al equilibrio del experimento 2 (concentración inicial 29.2187 ppm de H_2AsO_4^- y 31.0864 ppm de HAsO_4^{2-}).**

Sistema	Abs	Concentración ppm As
INICIAL	0.3586	32.1961
1	0.0754	4.4314
2	0.0814	5.0196
3	0.0893	5.7941
4	0.0933	6.1863
5	0.1019	7.0294
6	0.1218	8.9804
7	0.1584	12.5686
8	0.1974	16.3922
9	0.2105	17.6765
10	0.2571	22.2451

Tabla 6.7. Valores de las especies alfa de arsenato en función del pH del experimento 2 (concentración inicial 29.2187 ppm de H_2AsO_4^- y 31.0864 ppm de HAsO_4^{2-}).

Sistema	pH	$\alpha \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\alpha \text{HAsO}_4^{2-}$
INICIAL	7.03	0.4827	0.5172
1	6.58	0.7245	0.2755
2	6.59	0.7199	0.2801
3	6.61	0.7105	0.2895
4	6.67	0.6813	0.3187
5	6.74	0.6453	0.3546
6	6.83	0.5966	0.4034
7	6.89	0.5630	0.4370
8	6.99	0.5057	0.4942
9	6.99	0.5057	0.4942
10	7.01	0.4942	0.5057

Tabla 6.8. Concentraciones al equilibrio de las especies de arsenato en ppm, M y N del experimento 2 (concentración inicial 29.2187 ppm de H_2AsO_4^- y 31.0864 ppm de HAsO_4^{2-}).

Sistema	ppm H_2AsO_4^-	ppm HAsO_4^{2-}	M H_2AsO_4^-	M HAsO_4^{2-}	M Total As	N H_2AsO_4^-	N HAsO_4^{2-}	N Total As
INICIAL	29.2187	31.0864	2.07×10^{-4}	2.22×10^{-4}	4.29×10^{-4}	2.07×10^{-4}	4.44×10^{-4}	6.51×10^{-4}
1	6.0359	2.2785	4.28×10^{-5}	1.63×10^{-5}	5.91×10^{-5}	4.28×10^{-5}	3.26×10^{-5}	7.54×10^{-5}
2	6.7936	2.6243	4.82×10^{-5}	1.87×10^{-5}	6.69×10^{-5}	4.82×10^{-5}	3.75×10^{-5}	8.57×10^{-5}
3	7.7396	3.1306	5.49×10^{-5}	2.24×10^{-5}	7.73×10^{-5}	5.49×10^{-5}	4.47×10^{-5}	9.96×10^{-5}
4	7.9237	3.6799	5.62×10^{-5}	2.63×10^{-5}	8.25×10^{-5}	5.62×10^{-5}	5.26×10^{-5}	1.09×10^{-4}
5	8.5283	4.6534	6.05×10^{-5}	3.32×10^{-5}	9.37×10^{-5}	6.05×10^{-5}	6.65×10^{-5}	1.27×10^{-4}
6	10.0727	6.7617	7.14×10^{-5}	4.83×10^{-5}	1.20×10^{-4}	7.14×10^{-5}	9.66×10^{-5}	1.68×10^{-4}
7	13.3025	10.2528	9.43×10^{-5}	7.32×10^{-5}	1.68×10^{-4}	9.43×10^{-5}	1.46×10^{-4}	2.41×10^{-4}
8	15.5857	15.1229	1.11×10^{-4}	1.08×10^{-4}	2.19×10^{-4}	1.11×10^{-4}	2.16×10^{-4}	3.27×10^{-4}
9	16.8068	16.3077	1.19×10^{-4}	1.16×10^{-4}	2.36×10^{-4}	1.19×10^{-4}	2.33×10^{-4}	3.52×10^{-4}
10	20.6692	21.0006	1.47×10^{-4}	1.50×10^{-4}	2.97×10^{-4}	1.47×10^{-4}	3.00×10^{-4}	4.47×10^{-4}

6.3 Cálculo de las fracciones iónicas en la solución y en la resina, para la elaboración de la isoterma de equilibrio de intercambio aniónico en base a los datos experimentales.

Se calculan las fracciones iónicas al equilibrio de cada especie de arseniato, tanto en la solución como en la resina para ambos experimentos.

- **Experimento 1. Arseniato monovalente y divalente: 30.4520 ppm de $H_2AsO_4^-$ y 45.7641 ppm de $HAsO_4^{2-}$.**
- Cálculo de la fracción iónica en la solución y en la resina de la especie $H_2AsO_4^-$.

La fracción iónica en la solución se determina por la concentración normal de la especie monovalente en la solución, respecto a la concentración normal total de la solución, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$X_{H_2AsO_4^-} = \frac{N_{H_2AsO_4^-}}{N_T} = \frac{4.76 \times 10^{-5} N}{8.70 \times 10^{-4} N} = 0.0547 \quad (6.42)$$

Se realiza un balance de materia en la solución para conocer cuántos moles de la especie monovalente quedaron en la resina, de acuerdo a las ecuaciones 6.43 y 6.44.

$$q_{H_2AsO_4^-} = \frac{V}{W} C_i - C^* \quad (6.43)$$

$$q_{H_2AsO_4^-} = \frac{0.1 L}{0.1820 g} 2.16 \times 10^{-4} M - 4.76 \times 10^{-5} = 9.25 \times 10^{-5} mol/g \quad (6.44)$$

Esta cantidad de moles se transforman a equivalentes, para unificar unidades respecto a la capacidad de intercambio de la resina, como se muestra en las ecuaciones 6.45 y 6.46.

$$q_{H_2AsO_4^-} = 9.25 \times 10^{-5} \frac{mol}{g} * \frac{1 eq}{1 mol} = 9.25 \times 10^{-5} \frac{eq}{g} \quad (6.45)$$

$$X_{H_2AsO_4^-} = \frac{q_{H_2AsO_4^-}}{Q} = \frac{9.25 \times 10^{-5} \frac{eq}{g}}{0.00242 \frac{eq}{g}} = 0.03822 \quad (6.46)$$

- Cálculo de la fracción iónica en la solución y en la resina de la especie $HAsO_4^{2-}$.

Se calcula la fracción iónica en la solución de la especie divalente con su concentración normal en la solución y la concentración normal total de la misma solución.

$$X_{HAsO_4^{2-}} = \frac{N_{HAsO_4^{2-}}}{N_T} = \frac{3.79 \times 10^{-5} N}{8.70 \times 10^{-4} N} = 0.0435 \quad (6.47)$$

Se realiza un balance de materia para la especie divalente en la solución, para conocer cuántos moles de la especie quedaron retenidos en la resina; como se muestra a continuación.

$$q_{HAsO_4^{2-}} = \frac{V}{W} C_i - C^* \quad (6.48)$$

$$q_{HAsO_4^{2-}} = \frac{0.1 L}{0.1820 g} 3.27 \times 10^{-4} M - 1.89 \times 10^{-5} = 1.692 \times 10^{-4} mol/g \quad (6.49)$$

Los moles de especie divalente retenidos por la resina se convierten a equivalentes para unificar las unidades con la capacidad total de la resina.

$$q_{HAsO_4^{2-}} = 1.692 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}} * \frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mol}} = 3.384 \times 10^{-4} \frac{\text{eq}}{\text{g}} \quad (6.50)$$

Se calcula la fracción iónica en la resina de acuerdo a los equivalentes retenidos por la resina y su capacidad total de intercambio, como se muestra a continuación.

$$X_{HAsO_4^{2-}} = \frac{q_{HAsO_4^{2-}}}{Q} = \frac{3.384 \times 10^{-4} \frac{\text{eq}}{\text{g}}}{0.00242 \frac{\text{eq}}{\text{g}}} = 0.1398 \quad (6.51)$$

Tabla 6.9. Fracciones iónicas de las especies $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ en la solución y en la resina al equilibrio. Concentración inicial 0.00087 N.

Sistema	X $H_2AsO_4^-$	X $HAsO_4^{2-}$	q $H_2AsO_4^-$ (mol/g)	q $HAsO_4^{2-}$ (mol/g)	q $H_2AsO_4^-$ (eq/g)	q $HAsO_4^{2-}$ (eq/g)	X $H_2AsO_4^-$	X $HAsO_4^{2-}$
1	0.0547	0.0436	9.25×10^{-5}	1.69×10^{-4}	9.25×10^{-5}	3.38×10^{-4}	0.0382	0.1398
2	0.0574	0.0794	1.36×10^{-4}	2.40×10^{-4}	1.36×10^{-4}	4.79×10^{-4}	0.0562	0.1980
3	0.0713	0.1243	1.61×10^{-4}	2.85×10^{-4}	1.61×10^{-4}	5.70×10^{-4}	0.0665	0.2356
4	0.0808	0.1408	2.20×10^{-4}	4.02×10^{-4}	2.20×10^{-4}	8.04×10^{-4}	0.0911	0.3322
5	0.0894	0.1747	2.78×10^{-4}	5.04×10^{-4}	2.78×10^{-4}	1.01×10^{-3}	0.1147	0.4164
6	0.1079	0.2421	3.08×10^{-4}	5.58×10^{-4}	3.08×10^{-4}	1.12×10^{-3}	0.1271	0.4614
7	0.1431	0.3952	4.51×10^{-4}	7.64×10^{-4}	4.51×10^{-4}	1.53×10^{-3}	0.1862	0.6312
8	0.1650	0.4662	4.34×10^{-4}	7.43×10^{-4}	4.34×10^{-4}	1.49×10^{-3}	0.1793	0.6144
9	0.1779	0.5385	5.37×10^{-4}	8.13×10^{-4}	5.37×10^{-4}	1.63×10^{-3}	0.2221	0.6722
10	0.1857	0.5622	5.67×10^{-4}	8.58×10^{-4}	5.67×10^{-4}	1.72×10^{-3}	0.2344	0.7095

- **Experimento 2. Arseniato monovalente y divalente: 29.2187 ppm de $H_2AsO_4^-$ y 31.0864 ppm de $HAsO_4^{2-}$.**

Se realizan los cálculos anteriores para las fracciones iónicas en la solución y en la resina para el experimento 2 y se muestran los valores obtenidos para cada sistema en la tabla 6.10.

Tabla 6.10. Fracciones iónicas de las especies $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ en la solución y en la resina al equilibrio de concentración inicial 0.00065 N.

Sistema	X $H_2AsO_4^-$	X $HAsO_4^{2-}$	q $H_2AsO_4^-$ (mol/g)	q $HAsO_4^{2-}$ (mol/g)	q $H_2AsO_4^-$ (eq/g)	q $HAsO_4^{2-}$ (eq/g)	\dot{X} $H_2AsO_4^-$	\dot{X} $HAsO_4^{2-}$
1	0.0657	0.0500	1.30×10^{-4}	1.63×10^{-4}	1.30×10^{-4}	3.27×10^{-4}	0.0539	0.1350
2	0.0740	0.0576	1.95×10^{-4}	2.49×10^{-4}	1.95×10^{-4}	4.98×10^{-4}	0.0805	0.2059
3	0.0843	0.0687	2.10×10^{-4}	2.75×10^{-4}	2.10×10^{-4}	5.51×10^{-4}	0.0868	0.2276
4	0.0863	0.0807	2.62×10^{-4}	3.39×10^{-4}	2.62×10^{-4}	6.79×10^{-4}	0.1082	0.2804
5	0.0929	0.1021	3.02×10^{-4}	3.88×10^{-4}	3.02×10^{-4}	7.77×10^{-4}	0.1248	0.3211
6	0.1097	0.1483	3.25×10^{-4}	4.16×10^{-4}	3.25×10^{-4}	8.31×10^{-4}	0.1342	0.3435
7	0.1449	0.2249	4.43×10^{-4}	5.84×10^{-4}	4.43×10^{-4}	1.17×10^{-3}	0.1829	0.4823
8	0.1697	0.3317	6.08×10^{-4}	7.17×10^{-4}	6.08×10^{-4}	1.43×10^{-3}	0.2513	0.5927
9	0.1830	0.3577	5.95×10^{-4}	7.13×10^{-4}	5.95×10^{-4}	1.43×10^{-3}	0.2458	0.5895
10	0.2251	0.4606	7.22×10^{-4}	8.58×10^{-4}	7.22×10^{-4}	1.72×10^{-3}	0.2983	0.7088

6.4 Elaboración de la isoterma de equilibrio de intercambio iónico y cálculo de la constante de equilibrio de intercambio iónico experimental.

En base a los siguientes desarrollos algebraicos se determinan los valores teóricos de las fracciones iónicas en la resina para ambas especies, siendo la fracción iónica en la resina dependiente de la fracción iónica en la solución; además que con estos desarrollos algebraicos se determina el valor de la constante de equilibrio experimental para cada especie y en cada experimento.

- **Experimento 1. Arseniato monovalente y divalente: 30.4520 ppm de $H_2AsO_4^-$ y 45.7641 ppm de $HAsO_4^{2-}$.**
- Desarrollo algebraico para calcular las fracciones iónicas teóricas en la resina y su constante de equilibrio experimental de la especie $H_2AsO_4^-$.

$$Z_{H_2AsO_4^-} = 1 \quad (6.52)$$

$$Z_{Cl^-} = 1 \quad (6.53)$$

$$X_{Cl^-} = 1 - X_{H_2AsO_4^-} \quad (6.54)$$

$$X_{Cl^-} = 1 - X_{H_2AsO_4^-} \quad (6.55)$$

$$K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} = \frac{X_{H_2AsO_4^-} X_{Cl^-}}{X_{H_2AsO_4^-} X_{Cl^-}} \quad (6.56)$$

$$K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} = \frac{X_{H_2AsO_4^-} (1 - X_{H_2AsO_4^-})}{X_{H_2AsO_4^-} (1 - X_{H_2AsO_4^-})} \quad (6.57)$$

$$(X_{H_2AsO_4^-}) (1 - X_{H_2AsO_4^-}) K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} = (X_{H_2AsO_4^-}) (1 - X_{H_2AsO_4^-}) \quad (6.58)$$

$$((X_{H_2AsO_4^-})(K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-})) - ((K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-})(X_{H_2AsO_4^-})(X_{H_2AsO_4^-})) = (X_{H_2AsO_4^-}) (1 - X_{H_2AsO_4^-}) \quad (6.59)$$

$$(X_{H_2AsO_4^-}) K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} = K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} (X_{H_2AsO_4^-} X_{H_2AsO_4^-} + (X_{H_2AsO_4^-}) (1 - X_{H_2AsO_4^-})) \quad (6.60)$$

$$(X_{H_2AsO_4^-})(K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-}) = K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} (X_{H_2AsO_4^-}) + (1 - X_{H_2AsO_4^-}) X_{H_2AsO_4^-} \quad (6.61)$$

$$X_{H_2AsO_4^-} = \frac{X_{H_2AsO_4^-} (K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-})}{K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} (X_{H_2AsO_4^-}) + 1 - X_{H_2AsO_4^-}} = \frac{X_{H_2AsO_4^-} (K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-})}{1 + K_{Cl^-}^{H_2AsO_4^-} - 1 X_{H_2AsO_4^-}} \quad (6.62)$$

- Desarrollo algebraico para calcular las fracciones iónicas teóricas en la resina y su constante de equilibrio experimental de la especie $HAsO_4^{2-}$.

$$Z_{HAsO_4^{2-}} = 2 \quad (6.63)$$

$$Z_{Cl^-} = 1 \quad (6.64)$$

$$X_{Cl^-} = 1 - X_{HAsO_4^{2-}} \quad (6.65)$$

$$X_{Cl^-}^2 = (1 - X_{HAsO_4^{2-}})^2 \quad (6.66)$$

$$X_{Cl^-} = 1 - X_{HAsO_4^{2-}} \quad (6.67)$$

$$X_{Cl^-}^2 = (1 - X_{HAsO_4^{2-}})^2 \quad (6.68)$$

$$K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} = \frac{(X_{HAsO_4^{2-}})(X_{Cl^-}^2)}{(X_{HAsO_4^{2-}})(X_{Cl^-}^2)} \quad (6.69)$$

$$K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} = \frac{(X_{HAsO_4^{2-}}) (1 - X_{HAsO_4^{2-}})^2}{(X_{HAsO_4^{2-}}) (1 - X_{HAsO_4^{2-}})^2} \quad (6.70)$$

$$X_{HAsO_4^{2-}} = \frac{K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} (X_{HAsO_4^{2-}})^2 (1 - X_{HAsO_4^{2-}})}{1 - X_{HAsO_4^{2-}}} = \quad (6.71)$$

$$1 - X_{HAsO_4^{2-}}^2 (X_{HAsO_4^{2-}}) = K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}} (1 - 2X_{HAsO_4^{2-}} + X_{HAsO_4^{2-}}^2) \quad (6.72)$$

$$1 - X_{HAsO_4^{2-}}^2 (X_{HAsO_4^{2-}}) = K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}} - 2 K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}}^2 + K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}}^3 \quad (6.73)$$

$$0 = K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}} - 2 K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}}^2 + 1 - X_{HAsO_4^{2-}}^2 X_B + K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} X_{HAsO_4^{2-}}^3 \quad (6.74)$$

$$X_B = \frac{2 K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} * X_{HAsO_4^{2-}} + 1 - X_{HAsO_4^{2-}}^2 \pm \sqrt{2 K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} * X_{HAsO_4^{2-}} + 1 - X_{HAsO_4^{2-}}^2 - 4 K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} * X_{HAsO_4^{2-}}^2}}{2 K_{Cl^-}^{HAsO_4^{2-}} * X_{HAsO_4^{2-}}} \quad (6.75)$$

Para la especie divalente se llega a una función cuadrática, en donde la expresión de signo negativo de la raíz cuadrada es la que corresponde a la solución e iteración de la isoterma de equilibrio experimental.

Tabla 6.11. Valores de las constantes de equilibrio de intercambio iónico experimentales de las especies $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ de concentración inicial 0.00087 N.

Sistema (A/B)	Concentración N_i	T (K)	K_{AB}
Cl ⁻ / $H_2AsO_4^-$	0.00087	298	1.15
Cl ⁻ / $HAsO_4^{2-}$	0.00087	298	2.99

Se muestran los valores de las fracciones iónicas de las isotermas de equilibrio teóricas para la especie monovalente y divalente y se grafican por separado para mostrar que cada isoterma corresponde a su equilibrio de intercambio iónico por especie y a su vez esta isoterma tiene su propio valor de la constante por especie.

Tabla 6.12. Valores teóricos de las fracciones iónicas en solución y en resina para las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de concentración inicial 0.00087 N.

$X \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\dot{X} \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$X \text{HAsO}_4^{2-}$	$\dot{X} \text{HAsO}_4^{2-}$
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0500	0.0594	0.0436	0.1270
0.0900	0.1061	0.0794	0.2065
0.1300	0.1520	0.1243	0.2877
0.1500	0.1748	0.1408	0.3140
0.2000	0.2308	0.1747	0.3636
0.2500	0.2857	0.2421	0.4485
0.3000	0.3396	0.3952	0.6012
0.4000	0.4444	0.4662	0.6604
0.5000	0.5455	0.5385	0.7156
0.6000	0.6429	0.5622	0.7328
0.7000	0.7368	0.6000	0.7595
0.8000	0.8276	0.6500	0.7933
0.9000	0.9153	0.7500	0.8571
0.9500	0.9580	0.8500	0.9167
1.0000	1.0000	0.9500	0.9730
		1.0000	1.0000

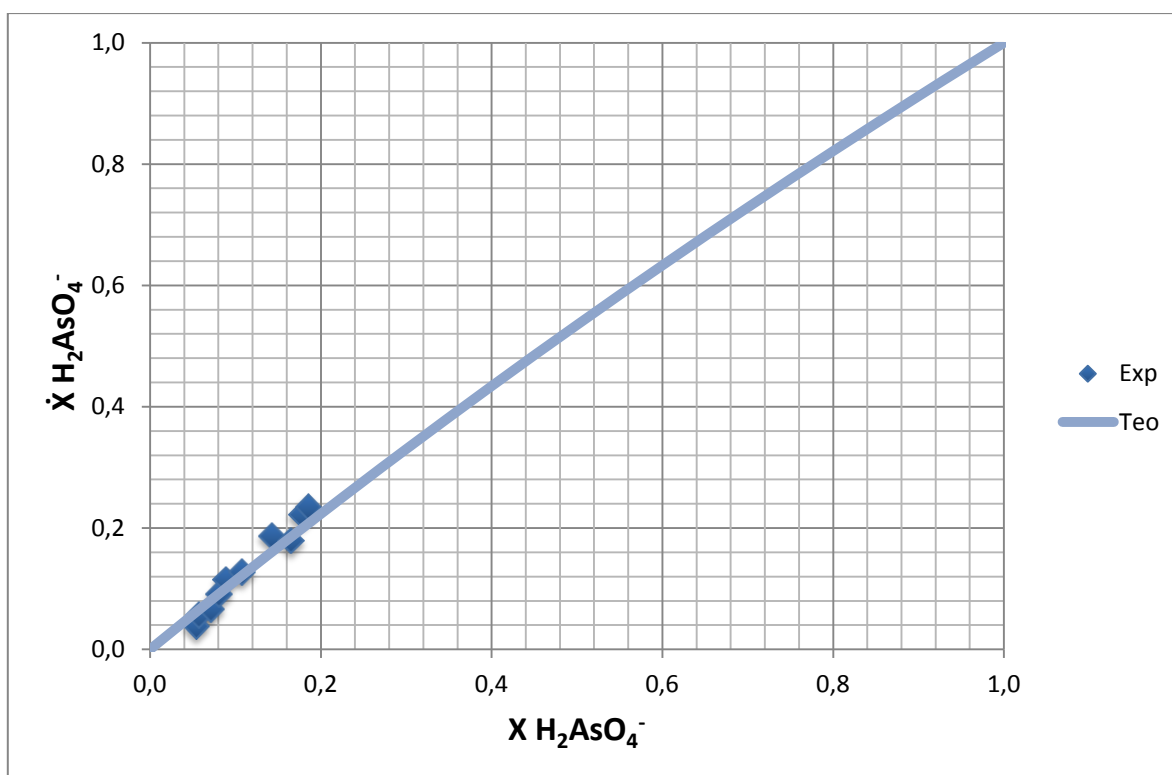


Gráfico 6.6. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ a 0.00087 N.

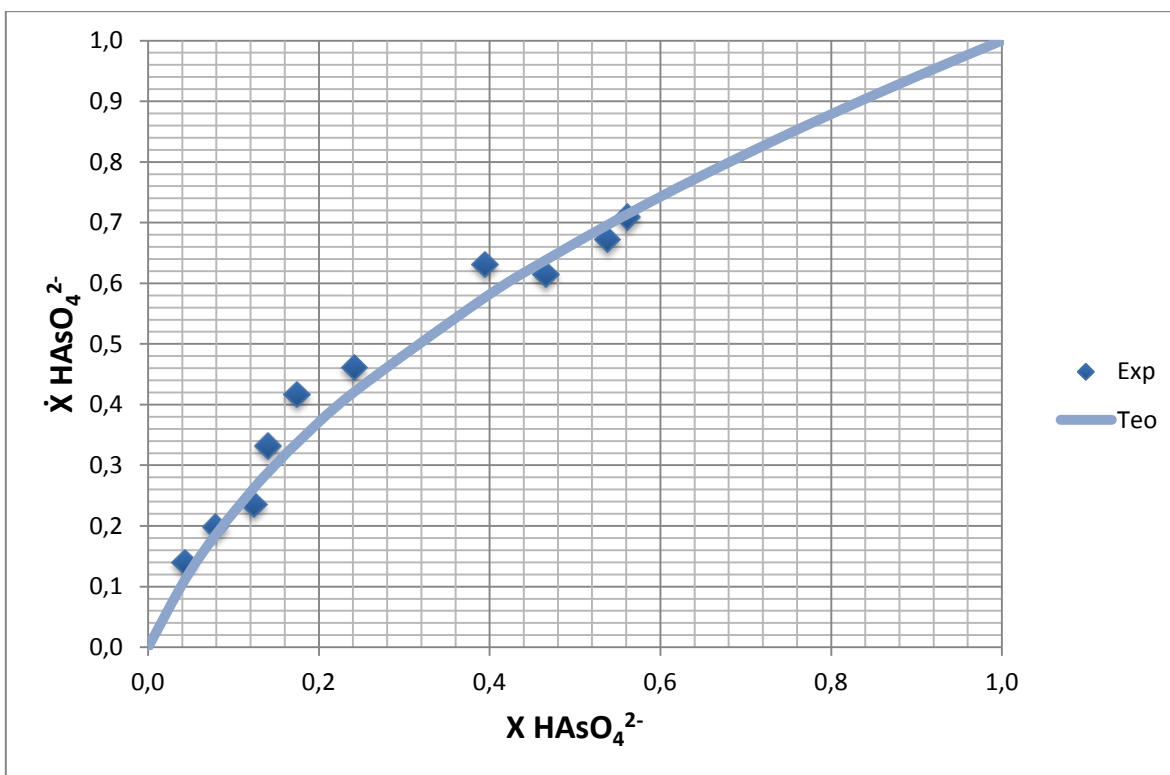


Gráfico 6.7. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema Cl⁻ / HAsO₄²⁻ a 0.00087 N.

- Experimento 2. Arseniato monovalente y divalente: 29.2187 ppm de H₂AsO₄⁻ y 31.0864 ppm de HAsO₄²⁻.

Se realizan los cálculos anteriores para determinar la constante de equilibrio experimental y las fracciones iónicas teóricas de cada especie para el experimento 2.

Tabla 6.13. Valor de las constantes de equilibrio de intercambio iónico experimentales de las especies H₂AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻ de concentración inicial 0.00065 N.

Sistema (A/B)	Concentración N _i	T (K)	K _{AB}
Cl ⁻ / H ₂ AsO ₄ ⁻	0.00065	298	1.31
Cl ⁻ / HAsO ₄ ²⁻	0.00065	298	4.33

Tabla 6.14. Valores teóricos de las fracciones iónicas en solución y en resina para las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de concentración inicial 0.00065 N.

$X \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\dot{X} \text{H}_2\text{AsO}_4^- \text{Teo}$	$X \text{HAsO}_4^{2-}$	$\dot{X} \text{HAsO}_4^{2-} \text{Teo}$
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0657	0.0837	0.0500	0.1816
0.0740	0.0940	0.0576	0.2021
0.0843	0.1068	0.0687	0.2299
0.0863	0.1093	0.0807	0.2577
0.0929	0.1174	0.1021	0.3021
0.1097	0.1380	0.1483	0.3822
0.1449	0.1804	0.2249	0.4854
0.1697	0.2099	0.3317	0.5954
0.1830	0.2255	0.3577	0.6184
0.2251	0.2740	0.4606	0.6996
0.3000	0.3577	0.5000	0.7275
0.4000	0.4642	0.6000	0.7923
0.5000	0.5652	0.7000	0.8506
0.6000	0.6610	0.8000	0.9039
0.7000	0.7520	0.9000	0.9535
0.8000	0.8387	0.9500	0.9770
0.9000	0.9212	1.0000	1.0000
0.9500	0.9610		
1.0000	1.0000		

Gráfico 6.8. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ a 0.00065 N.

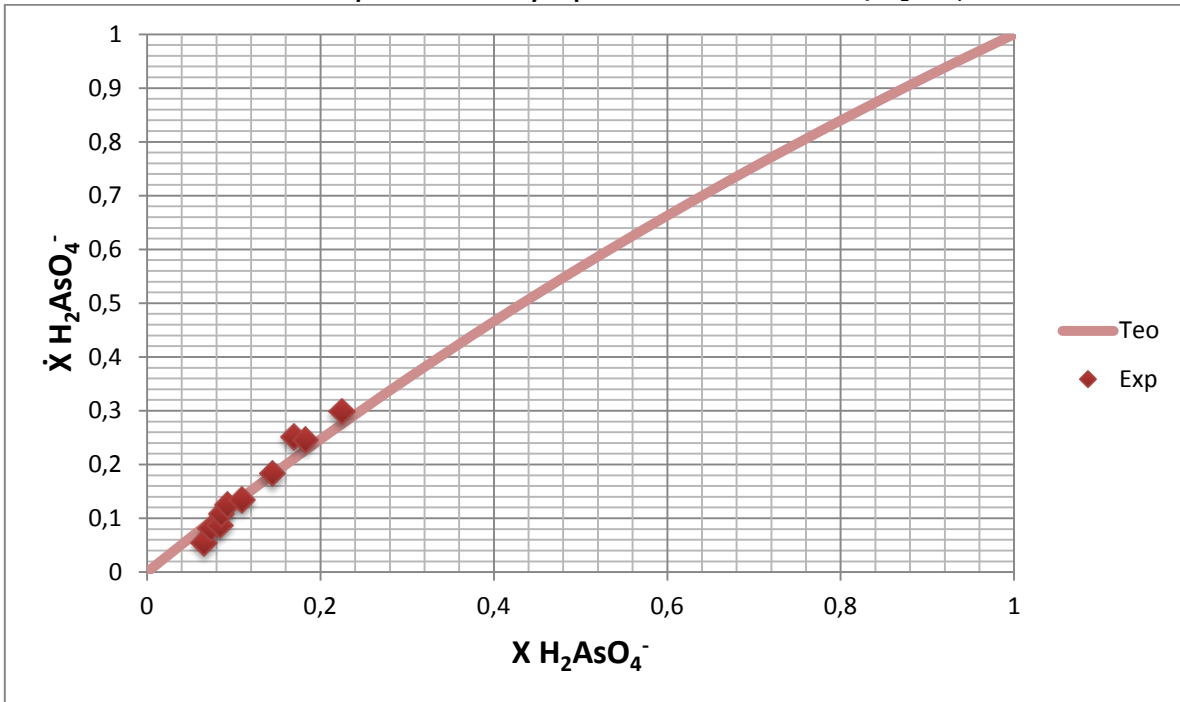
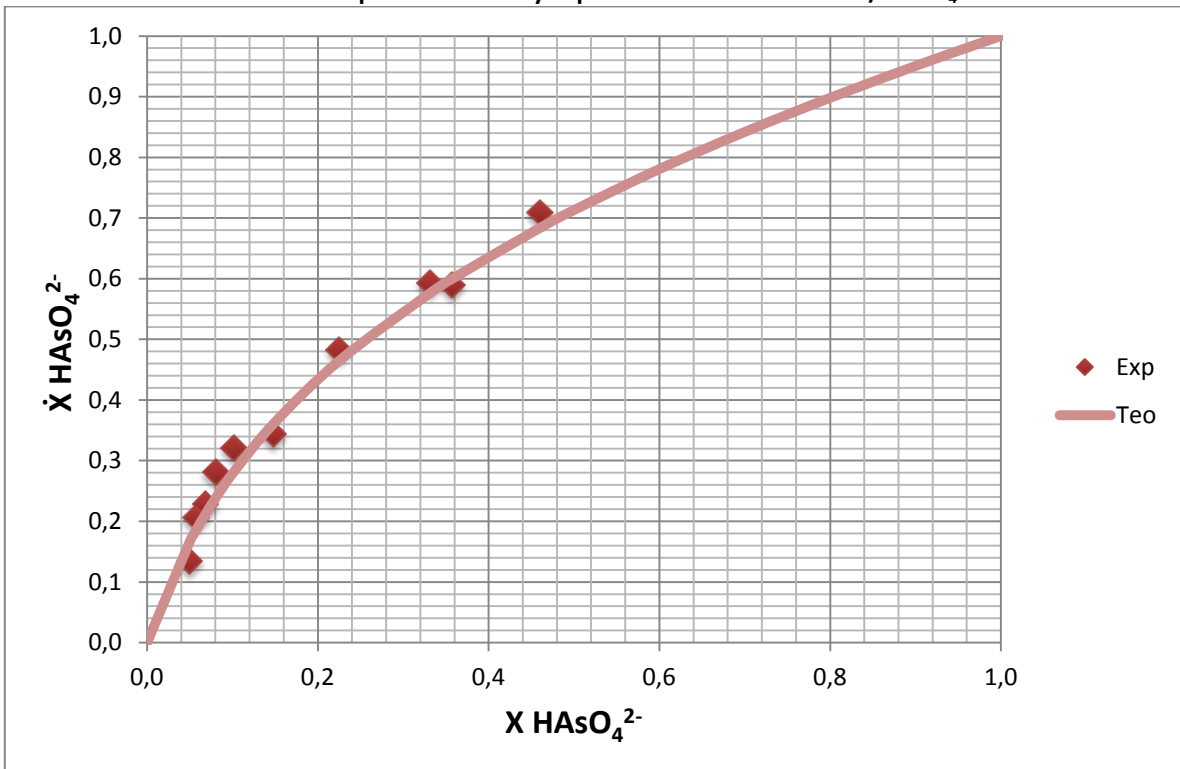


Gráfico 6.9. Isoterma de equilibrio teórica y experimental del sistema $\text{Cl}^- / \text{HAsO}_4^{2-}$ a 0.00065 N.



La capacidad de intercambio de la resina que se obtuvo experimentalmente indica un valor mucho mayor al reportado por el fabricante, esta comprobación experimental se realizó por triplicado y en todos los casos se obtuvieron valores mayor al reportado por el fabricante; es decir en promedio se obtuvo un valor de 2.61 Eq/L, en comparación por el reportado por el fabricante 1.3 Eq/L, de esto se deduce que el fabricante reporta un valor de capacidad de intercambio con el que pueda asegurar que al menos tal cantidad de equivalentes puede remover su producto y además que depende de las características de cada sistema, de cada experimento y de las condiciones de operación a las que se vaya a trabajar la resina de intercambio.

Las gráficas de las isothermas de equilibrio de intercambio iónico muestran que el modelo de la ley de acción de masas ayuda a describir el comportamiento de los datos experimentales para ambas especies: H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , aunque cabe mencionar que al no haber tenido un sistema buffer de pH se han de considerar las especies presentes en el equilibrio, que para este caso son las especies antes mencionadas. Por tal motivo se tiene que hay una mayor proporción de especie divalente que de especie monovalente, es por ello que para la especie monovalente las fracciones iónicas presentan valores muy bajos respecto a la especie divalente y esto justificado por los valores de pH al equilibrio, que indican que hay cantidades bajas de especie monovalente ($\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} < \alpha_{\text{HAsO}_4^{2-}}$). No obstante con este rango pequeño para la especie monovalente se consiguió obtener una isoterma que correlacionara estos valores experimentales, aunque estos valores experimentales para la especie monovalente presentan un rango muy bajo. Para el caso de la especie divalente, se encontró una mejor correlación de la isoterma de equilibrio con los datos experimentales y una isoterma con valor de constante mayor respecto a la constante de la isoterma de la especie monovalente y además esto brinda una mejor tendencia de la correlación del comportamiento experimental frente a los valores teóricos.

Por otra parte en el empleo de la ley de acción de masas para la determinación teórica de las isothermas cabe mencionar que se trabajó con sistemas bastante diluidos, lo cual permite despreciar los coeficientes de actividad para el sistema de intercambio de arseniato y poder realizar un tratamiento de los resultados como sistemas ideales.

Respecto al dominio y confiabilidad de la técnica analítica (EAA-GH), se puede mencionar que al trabajar en un rango de detección de 5-100 ppb, se vuelve una técnica muy sensible, en la que cada una de las soluciones de la curva de calibración debe ser preparado con mucho cuidado y

además el ajuste de los parámetros de operación del equipo como lo son: los flujos y la optimización de la lámpara de cátodo hueco deben ser calibrados meticulosamente. Por lo tanto el dominio de todos parámetros tanto químicos como del propio instrumento, nos permite tener una excelente eficiencia en el análisis de las muestras problema.

Los valores experimentales obtenidos fueron validados por el balance de materia en la solución de las especies de arseniato, porque aunque es difícil determinar cómo se da el fenómeno de absorción en los poros de la resina o cómo se da el acomodo de las especies de arseniato en la resina, el balance de materia por especie proporciona la información que describe cuantitativamente la absorción en la resina. Las isotermas de adsorción obtenidas para ambos experimentos y para ambas especies nos muestran que se presenta una adsorción monocapa o monomolecular a pesar de que hay una competencia entre ambas especies de arseniato debido a la geometría de la matriz polimérica de intercambio y la liberación de un protón dentro de la resina, propiciado por esta resina y el contacto con aniones polipróticos como los son las especies de arseniato.

7 Conclusiones.

Al poner en equilibrio de intercambio iónico al sistema de arseniato – cloruro, con resina aniónica fuerte Lewatit M 500; se observa que la resina tiene preferencia y retiene con facilidad al ion arseniato, esto en base a las concentraciones y masas de resina de cada sistema utilizadas en este trabajo, hecho que se aprecia con las tendencias de las isotermas de equilibrio y del valor de la constante de equilibrio experimental, resultando en todos los casos mayores a 1.

Al llegar al equilibrio los sistemas sufrieron una disminución del pH, con lo que se confirma que para este intercambio de: arseniato - cloruro hay un comportamiento diferente del ión arseniato respecto a otro tipo de iones (catiónicos y aniónicos) y sucede que en la resina se favorece la liberación de un protón de las especies de arseniato: H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , reiterando que este fenómeno sucede con especies polipróticas tal como el arseniato según la bibliografía y artículos de investigación consultados para el análisis de este comportamiento.

En base a esto se concluye que es factible determinar la constante de equilibrio de intercambio iónico por cada especie de arseniato presente, además que a cada especie corresponde su propio modelo de la ley de acción de masas por ser de valencias diferentes; es decir, una constante para el intercambio $\text{Cl}^- / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ con su modelo de la ley de acción de masas para especie monovalente y otra para el intercambio $\text{Cl}^- / \text{HAsO}_4^{2-}$ con su modelo de la ley de acción de masas para especie divalente; aún cuando ambas especies se encuentran contenidas en la misma solución.

Del acondicionamiento de la resina aniónica Lewatit M500 se puede concluir que es una resina que posee características físicas en las que es evidente el ión que tiene la resina para el intercambio iónico, ya que cambia su tonalidad cuando se da el proceso de adsorción para el ión Cl^- y presenta otra tonalidad para el ión OH^- y presenta un olor peculiar, hecho que se presenta solo en este tipo de resinas aniónicas.

El uso de resinas de intercambio iónico es recomendable para la remoción de arsénico del agua ya que se tuvo una buena remoción de arsénico, siendo que se utilizó la resina aniónica Lewatit M500 por la disponibilidad de este recurso material; sin embargo existen resinas aniónicas específicas para remover arsénico del agua que están disponibles en el mercado y prometen una mayor

eficiencia en la remoción, pero esto supone, que tendrá un mayor costo el adquirir una resina exclusiva para remover arsénico.

ANEXO

Resina de intercambio aniónico Lewatit M 500.

Product Information

Lewatit® MonoPlus M 500



Lewatit® MonoPlus M 500 is a type 1, gel anion exchange resin with high total exchange capacity, and exceptional bead integrity. It is ideally suited for all demineralization applications. Lewatit® MonoPlus M 500 is a mono-dispersed resin and is characterized as having high chemical and osmotic stability. The high monodispersity (uniformity coefficient max. 1.1) and low fines content result in low pressure losses when compared with standard resins.

Applications include: industrial demineralization with standard cocurrent or modern packed bed countercurrent systems (Lewatit® WS, 11thbed, Rinsebed and Multistep systems)

In addition, the chloride form of Lewatit® MonoPlus M 500 is also used in special applications i.e. complexed heavy metal recovery, oxy-anions. Lewatit® MonoPlus M 500 is tested and certified by the Water Quality Association to meet NSF/ANSI Standard 61.

Physical and Chemical Properties		U.S. Units		Metric Units	
Functional group		quaternary amine		quaternary amine	
Matrix		div / styrene		div / styrene	
Appearance		yell-be, translucent		yell-be, translucent	
Initial form as shipped			Cl ⁻		Cl ⁻
Uniformity coefficient		max.	1.1	max.	1.1
Mean bead size*	AB +/- 0.05			mm	0.62
Shipping weight	+/- 5%	lbs/ft ³	43.8	g/l	700
Density				g/ml	1.08
Water retention*		%	48 - 55	%	48 - 55
Total capacity*	min	Kgr/ft ³	78.4	eq/l	1.3
Volume change	Cl ⁻ >> Cl ⁻	max. %	22	max. %	22
Stability	pH range		0 - 14		0 - 14
Stability	temp range	°F	34 - 150	°C	1 - 70
Stability	of product	max. years	2	max. years	2
Stability	temp range	°F	40 - 75	°C	4 - 24

* Specification values subjected to continuous monitoring

NOTE: Material Safety Data Sheets are available for all Sybron Chemicals Inc. products. The MSDS contains pertinent information that may be required to ensure safe handling and use of our products. It is recommended that copies of the MSDS be obtained by calling 1-800-878-9926 or 1-800-426-8877.

LANXESS Sybron
 200 Birmingham Road
 Birmingham, NJ 08011
 Phone: 1-800-078-0000
 Fax: 609-094-0641
www.sybronchemicals.com

LANXESS Sybron
 111 RIDC Park West Drive
 Pittsburgh, PA 15275-1112
 Phone: 1-800-720-9377
 Fax: 412-009-1031
www.sybronchemicals.com



Product Information

Lewatit® MonoPlus M 500

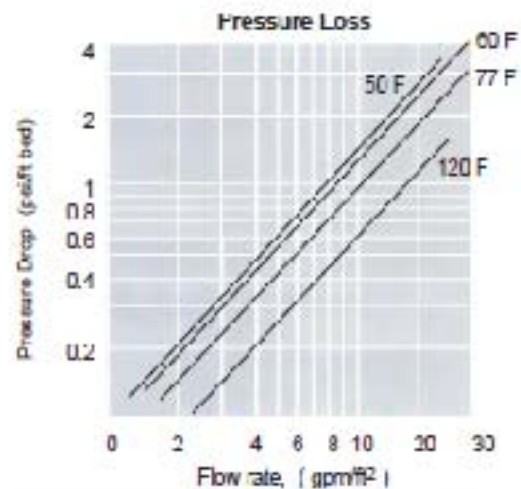
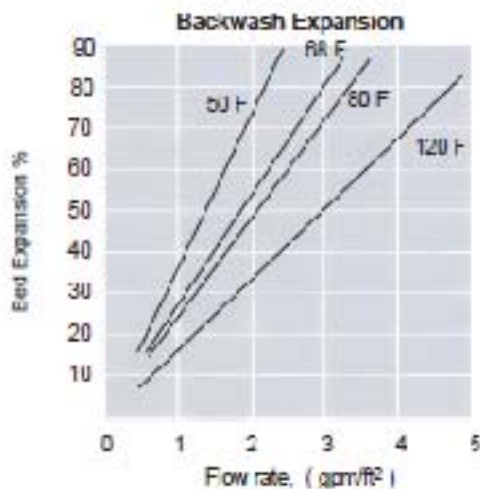


Recommended Operating Conditions

U.S. Units

Metric Units

Operating temperature		max. °F	158	max. °C	70
Operating pH range			0 - 12		0 - 12
Bed Depth		min. inches	31	min. mm	800
Pressure drop			see chart		see chart
Max. pressure loss		psi	28	Kpa	200
Surface flow rate	exhaustion	gpm/ft ²	2 - 25+	m/hr	5 - 60+
Surface flow rate	backwash		see chart		see chart
Bulk flow rate	exhaustion	gpm/ft ³	1 - 8+	RV/hr	8 - 48+
Bed expansion	%		50 - 75	%	50 - 75
Freeboard	% of bed depth		80 - 100		80 - 100
Regenerant	type		NaOH / NaCl		NaOH / NaCl
Regenerant	level	lbs/ft ³	3 - 10	g/	43 - 160
Regenerant	concentration	%	2 - 10	%	2 - 10
Surface flow rate	regeneration	gpm/ft ²	0.1 - 2	m/hr	1 - 5
Surface flow rate	rinse, slow / fast	gpm/ft ²	0.4-2 / 4-15	m/hr	1-5 / 10-40
Bulk flow rate	regeneration	gpm/ft ³	0.2 - 0.5	RV/hr	1.5 - 4
Bulk flow rate	rinse, slow / fast	gpm/ft ³	0.2-0.5 / 1-4	RV/hr	1.5-4 / 0-32
Rinse water requirements	slow / fast	gpm/ft ²	7-20 / 25-60	RV/ft ²	1-2.5 / 3-8



LANXESS
LANXESS Sybron

Referencias.

1. Kornold E. (Mayo 2001) Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination*, 141, 81-84.
2. Sepúlveda S. R. (julio 2009) El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas. *Ciencia UANL*, 12, (3), 239-244.
3. Vega, S. (20 de abril de 2002) *Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental: Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México*. Recuperado el 16 de julio de 2014, de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico13/104.pdf>
4. Vega, S. (20 de abril de 2002) *Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental: Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México*. Recuperado el 16 de julio de 2014, de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico13/104.pdf>
5. El informador (16 de junio de 2011). Investigadores de la UNAM estudian efectos del arsénico en la salud. *El informador.mx*. [En línea]. Disponible en: <http://www.informador.com.mx/tecnologia/2011/300214/6/investigadores-de-la-unam-estudian-efectos-del-arsenico-en-la-salud.htm> [2014, 7 de diciembre].
6. Vásquez del Castillo D. A. (2013, 5 de febrero). Ingesta de arsénico de agua potable en la población de Hermosillo Sonora. *Bio tecnia Universidad de Sonora*. [En línea]. Disponible en: <http://www.biotecnia.uson.mx/revistas/articulos/22-6%20INGESTA%20DE%20ARS%3%89NICO%20DE%20AGUA%20POTABLE%20EN%20LA%20POBLACI%3%93N.pdf> [2014, 17 de diciembre].
7. Arreguín Cortés F.I., Chavez Guillén R. y Soto Navarro P.R. (Octubre 2009) Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. *Revista digital Tláloc*. [En línea] N° 45. Disponible en: http://revistatlaloc.org.mx/anteriores/edicion_45/edi_45.htm [2014, 9 de julio].
8. Hernández F. (1999). *Reducción de los niveles de cloruros y dureza en el agua del pozo No.1Bis de Navojoa Sonora, mediante intercambio iónico en una columna utilizando resina mixta Purolite NRW-37*. Trabajo de grado. Químico Biológico Clínico. Universidad de Sonora. México. Recuperado el 20 de julio de 2014 <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/8883/Capitulo3.pdf>
9. Zagorondi A. (2007). Ion Exchange Materials properties and applications. *Ion exchange* (256-267). Gran Bretaña: Elsevier.
10. Equilibrio Químico [en línea]. España. Disponible en: <http://www.mcgraw-hill.es/bcv/guide/capitulo/8448157133.pdf> [2014, 3 de julio].
11. *Ingeniería de tratamiento y acondicionamiento de aguas. Intercambio iónico*. [en línea]. México. Disponible en: <http://www.oocities.org/edrochac/sanitaria/resinasintercambio7.pdf>
12. Helfferich F. (1962). Ion Exchange Equilibria. F. Helfferich. *Ion exchange* (149-175). California: McGraw Hill Book Company.
13. Zagorondi A. (2007). Ion Exchange Materials properties and applications. *Ion exchange* (479-483). Gran Bretaña: Elsevier.

-
14. Horng L., Clifford D. (1997). The behavior of polyprotic anions in ion-exchange resins. *Reactive and functional polymers* (41-54). Gran Bretaña: Elsevier.
15. Litter M.I., Armienta M.A. y Farías S.S. (2009). Determinación de arsénico por el método: absorción atómica-generación de hidruros-FIAS. M.A. Armienta, M.L. Castro de Esparza, C.M. López, A.E. Piñero y A.H. Sassone, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en agua y suelos* (pp. 65-78). Argentina: CYTED.
16. Hernández N. (2004). *Determinación de trazas metálicas (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Pd, Pt, Rh, Zn) en muestras ambientales de agua, pasto, suelo, por espectroscopia atómica en dos municipios de la zona metropolitana*. Trabajo de grado, Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, UNAM, México.
17. Uribe G. (2002). *Métodos de separación para el análisis químico y el desarrollo tecnológico: cuantificación de trazas metálicas (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Pd, Pt, Rh, Zn) en muestras de suelo por espectrofotometría de absorción atómica*. Trabajo de grado, Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, UNAM, México.
18. Alonso C. *Hidruros*. [en línea]. España. Disponible en: <http://www.alonsoformula.com/inorganica/hidruros.htm> [2014, 9 de diciembre].
19. Malavé M.C. (2004). *Diseño de metodologías para la determinación de especies volátiles*. Trabajo de grado, Doctorado en Química Analítica, Facultad de ciencias, Universidad de los Andes, Mérida Venezuela.
20. Martínez, C. (2011). *Elaboración del manual de prácticas para la asignatura de técnicas analíticas y su aplicación industrial para la carrera de Ingeniería Química*. Trabajo de grado, Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, UNAM, México.
21. Perkin Elmer, (2000). Flow Injection Mercury/Hydride Analysis. Recommended Analytical conditions and General information.