



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM

TITULO

“Remoción de arsénico y cromo de un medio acuoso con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C como biosorbente”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

I.Q. MINERVA GONZALEZ SALMON

DIRIGIDO POR:

DRA. MARINA VEGA GONZALEZ CENTRO DE GEOCIENCIAS

SANTIAGO DE QUERÉTARO, ENERO DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



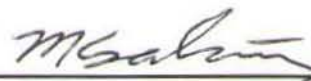
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales."



I.Q. MINERVA GONZALEZ SALMON

RESUMEN

La contaminación del agua por elementos potencialmente tóxicos es una problemática creciente. Las actividades antropogénicas como la industria de la minería y la curtiduría, entre otras, generan aguas residuales con elementos potencialmente tóxicos. Además, la obtención de agua potable ha provocado la explotación desmedida de los mantos que presentan concentraciones altas de elementos potencialmente tóxicos, lo que depende de la geología de cada región. Para la remoción de este tipo de contaminantes existen diversas técnicas como el uso de carbón activado, la precipitación química, el intercambio iónico, etc. Entre las técnicas alternativas se encuentra la biosorción, en donde se usa biomasa no viva (inerte) para adsorber elementos potencialmente tóxicos de un medio acuoso. En el presente trabajo, se usa biomasa de *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C para la remoción de dos elementos potencialmente tóxicos: el arsénico y el cromo. Las concentraciones iniciales de arsénico usadas fueron de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L, mientras que para el cromo fueron de 10, 30 y 50 mg/L. Las condiciones más favorables en las que se lleva a cabo este proceso de remoción en experimentos en lotes que se determinaron en este trabajo fueron: pH 6, con el uso de una dosis de 0.075 g de biomasa en 15 mL de solución y un tiempo de contacto de 120 minutos para ambos elementos. Los porcentajes de remoción para arsénico se encuentran en un intervalo de 80 a 90 %, dependiendo de la concentración inicial del elemento. La modificación de la fuerza iónica del medio, con la presencia de NaCl, disminuye en un 20% el porcentaje de remoción de arsénico cuando se encuentra abajas concentraciones iniciales, mientras que a concentraciones medio y alta no se aprecia efecto alguno. Los datos obtenidos se ajustan a los modelos de las isotermas de adsorción de Dubinin-Radushkevich y de Freundlich, indicando que se trata de un proceso que se lleva a cabo por fisisorción en una superficie heterogénea. Los datos de cinética de adsorción obtenidos se acoplan tanto al modelo de difusión intraparticular como al de pseudo-segundo orden, en los que se sugiere una adsorción física por medio de difusión en el poro y una adsorción química por medio de enlaces.

Los porcentajes de remoción para cromo se encuentran por arriba del 99% para todas las concentraciones iniciales del metal.

La modificación de la fuerza iónica del medio, con la presencia de NaCl, no tiene efecto sobre el proceso. Los datos se ajustan tanto al modelo de Dubinin-Radushkevich como al de Freundlich, ambos consideran que la adsorción se está llevando a cabo sobre una superficie heterogénea. Los datos de cinética de adsorción infieren una quimisorción al ajustarse al modelo de pseudo-segundo orden.

En la experimentación en columnas, se obtuvieron tiempos altos de vida útil del adsorbente, donde la capacidad máxima de adsorción para arsénico es de 0.11 mg/g y para cromo de 19.31mg/g, ambos a una concentración inicial de 0.6 mg/L.

Al aumentar la concentración inicial de cromo a 10 mg/L, se obtiene una capacidad máxima de adsorción de 76.89 mg/g, y con una concentración inicial de 30 mg/L la capacidad máxima de adsorción es de 47.2 mg/g. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que el uso de la *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C constituye una potencial alternativa para remover arsénico y cromo de medios acuosos.

Palabras clave: Biosorción, *Eichhornia crassipes*, arsénico, cromo.

ABSTRACT

The contamination of water by potentially toxic elements is a growing problem. Anthropogenic activities such as the mining and tanning industry, among others, generate wastewaters with potentially toxic elements. In addition, obtaining drinking water has caused the excessive exploitation of mantles that have high concentrations of potentially toxic elements, which depends on the geology of each region. For the removal of this type of contaminants there are several techniques such as the use of activated carbon, chemical precipitation, ion exchange, etc. Alternative techniques include biosorption, where non-living (inert) biomass is used to adsorb potentially toxic elements of an aqueous medium.

In the present work, biomass of *Eichhornia crassipes* pre-treated thermally at 300 °C is used for the removal of two potentially toxic elements: arsenic and chromium. The initial concentrations of arsenic used were 0.03, 0.3 and 0.6 mg/L, while for chromium they were 10, 30 and 50 mg/L. The most favorable conditions in which this process of removal is carried out in batch experiments that were determined in this work where: pH 6, with the use of a dose of 0.075 g of biomass in 15 mL of solution and a time of 120 minutes contact for both elements. Removal percentages for arsenic are in a range of 80 to 90%, depending on the initial concentration of the element. Modification of the ionic strength of the medium, with the presence of NaCl, decreases the percentage of arsenic removal by 20% when initial concentrations are low, while at medium and high concentrations no effect is observed. The obtained data are adjusted to the models of the adsorption isotherms of Dubinin-Radushkevich and Freundlich, indicating that it is a process that is carried out by physisorption in a heterogeneous surface. The adsorption kinetics data obtained are coupled to both the intraparticle and the pseudo-second order diffusion model, in which physical adsorption is suggested by diffusion in the pore and chemical adsorption by bonds.

The removal percentages for chromium are above 99% for all initial concentrations of the metal. The modification of the ionic strength of the medium, with the presence of NaCl, has no effect on the process.

The data conform to both the Dubinin-Radushkevich model and the Freundlich model, both consider that the adsorption is being carried out on a heterogeneous surface. Adsorption kinetics data infer chemisorption by fitting the pseudo-second order model.

In the experimentation in columns, high times of useful life of the adsorbent were obtained, where the maximum capacity of adsorption for arsenic is 0.11 mg/g and for chromium of 19.31mg/g, both at an initial concentration of 0.6 mg/L.

By increasing the initial concentration of chromium to 10 mg/L, a maximum adsorption capacity of 76.89 mg/g is obtained, and with an initial concentration of 30 mg/L the maximum adsorption capacity is 47.2 mg/g. The results obtained in this work suggest that the use of *Eichhornia crassipes* pre-treated thermally at 300 °C constitutes a potential alternative to remove arsenic and chromium from aqueous medium.

Keywords: Biosorption, *Eichhornia crassipes*, arsenic, chromium.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Geociencias de la UNAM Campus Juriquilla, especialmente a los laboratorios de Geoquímica Ambiental, Geoquímica de Aguas y Fluidos Corticales por todas las facilidades recibidas para el total desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Marina Vega González por su asesoría en cada tema de este trabajo así como su apoyo en las técnicas de análisis por IR, SEM y área BET.

A la M. en C. Carolina Muñoz Torres por su guía y apoyo en el desarrollo de esta investigación, sobre todo en pruebas en lotes y columnas así como en las técnicas de análisis por ICP-OES y AAS en la fase experimental.

A la M. en C. Cynthia del Carmen Córdova Molina por su apoyo en los temas relacionados con preparación de estándares y pruebas en columnas.

Al técnico de laboratorio Fabián González Quijas por toda su ayuda en laboratorio, permitiéndome obtener resultados en tiempo y forma para su posterior análisis.

A la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas por su asesoría en la realización de los diagramas de especiación.

Al Dr. Carlos Green Ruiz por su asesoría y observaciones en todo este trabajo con el fin mejorarlo.

Al Dr. José Santos Cruz por su asesoría en cinética para cada proceso.

A la Dra. Rocío García Martínez por sus observaciones en temas de control de calidad en pruebas analíticas.

Al Dr. Luis Mariano Cerca Martínez por todas las facilidades otorgadas a nivel administrativo desde el inicio de este proyecto.

DEDICATORIAS

A mis padres, por todo su esfuerzo, amor y comprensión.

A mi tutora la Dra. Marina Vega González por siempre creer en mí, aun ante las adversidades y seguir adelante, siempre con confianza.

A mi co-tutora la M. en C. Carolina Muñoz Torres por su apoyo y comprensión en los momentos más difíciles, así como su gran calidad humana.

A mis compañeros de maestría: Cynthia Córdova, Arlette Michel, Melisa Ramos, Rafael Maldonado, Ángeles Caballero, Reynaldo Santos, Violeta Nava y Daniela Martínez que con su ayuda, lograron que siguiera adelante.

A mis mejores amigos: Hilda Huerta, Blanca Holguín, Anaid Fragoso, Magdalena Duarte, Osvaldo Alvarado, Armando Ramírez y Sergio Macías.

Y con mucho cariño a Raúl Maldonado, gracias!!

INDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iv
AGRADECIMIENTOS	vi
DEDICATORIAS	vii
1. INTRODUCCIÓN	10
2. ANTECEDENTES	12
2.1. Elementos potencialmente tóxicos (EPT)	12
3. JUSTIFICACIÓN	22
4. HIPÓTESIS	23
5. OBJETIVOS	24
5.1. General	24
5.2. Específicos	24
6. MARCO TEÓRICO	25
6.1. Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas	25
6.2. Biosorción	27
6.3. Adsorción	29
6.4. Factores que afectan la adsorción	30
6.5. Biomasa inerte	31
6.6. Macrófitas	32
6.7. Experimentos en lotes	34
6.8. Experimentos en columnas	38
7. MATERIALES Y MÉTODOS	39

7.1. Ubicación del sitio de muestreo	39
7.2. Colecta de la planta	40
7.3. Preparación de la biomasa	40
7.4. Caracterización de la biomasa seca a 60 °C y cuantificación de los elementos	42
7.5. Caracterización de la biomasa seca a 60 °C y a 300 °C	43
7.6. Procesos de remoción: pruebas en lotes	44
7.7. Experimentos en columnas	47
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
8.1. Caracterización de la biomasa	48
8.2. Proceso de remoción de arsénico: pruebas en lotes	56
8.3. Proceso de remoción de cromo: pruebas en lotes	80
8.4. Experimentos en columnas: remoción de arsénico	100
8.5. Experimentos en columnas: remoción de cromo	105
9. CONCLUSIONES	111
10. REFERENCIAS	114
11. ANEXOS	129

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2.1.	Datos de propiedades físicas y químicas para el arsénico	13
2.2.	Límites máximos permisibles para arsénico en descargas en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y suelo de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996	13
2.3.	Datos de propiedades físicas y químicas para el cromo	17
2.4.	Límites máximos permisibles para cromo en descargas en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y suelo de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996	18
6.1.	Estudios de remoción de elementos potencialmente tóxicos con el uso de <i>Eichhornia crassipes</i> como biosorbente	36
8.1.	Elementos determinados en la <i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60°C por ICP-OES	48
8.2.	Principales bandas presentes en el espectro de infrarrojo de la <i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C y pre-tratada a 300 °C	51
8.3.	Tabla comparativa entre diferentes adsorbentes en la adsorción de arsénico (V)	60
8.4.	Especiación de arsénico a los valores de pH y concentraciones trabajadas	61
8.5.	Concentraciones iniciales y finales de arsénico después de la remoción con el uso de <i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 300 °C como biosorbente	66
8.6.	Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de arsénico a diferentes valores de pH	69
8.7.	Valores obtenidos para la isoterma de Dubinin-Radushkevich al ajustar los datos de adsorción de arsénico a diferentes valores de pH	70
8.8.	Valores de las constantes calculadas para las isotermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich para adsorción de arsénico a pH 6 a las concentraciones de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L	71

8.9.	Parámetros cinéticos aplicando el modelo de pseudo-segundo orden para arsénico con una concentración inicial de 0.6 mg/L	75
8.10.	Parámetros cinéticos aplicando el modelo de Elovich para arsénico con una concentración inicial de 0.6 mg/L	77
8.11.	Valor de K y R ² aplicando el modelo de difusión intraparticular para arsénico con una concentración inicial de 0.6 mg/L	79
8.12.	Especiación del cromo a los valores de pH y concentraciones trabajadas	83
8.13.	Especies predominantes a cada valor de pH y su comparación entre su concentración en mg/L y molalidad	83
8.14.	Tabla comparativa entre diferentes adsorbentes en la adsorción de cromo (III)	84
8.15.	Concentración inicial y final de sodio en el proceso de adsorción de cromo a las concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L en una solución 0.1M de NaCl, a un pH de 6, con el uso de 0.075g de biosorbente por 15 mL de solución y un tiempo de agitación de 120 minutos	89
8.16.	Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de cromo a diferentes valores de pH	91
8.17.	Valores obtenidos para la isoterma de Dubinin-Radushkevich al ajustar los datos de adsorción de cromo a diferentes valores de pH	92
8.18.	Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich para la adsorción de cromo a pH 6	92
8.19.	Parámetros cinéticos aplicando el modelo de pseudo-segundo orden para cromo con una concentración inicial de 30 mg/L	96
8.20.	Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción (Q _e) para dos mezclas de arsénico y cromo	99
8.21.	Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción del lecho, tiempo de saturación y tiempo de vida útil para la adsorción de arsénico a una concentración inicial de 0.3 mg/L en una columna a dos diferentes flujos volumétricos	101
8.22.	Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción del lecho, tiempo de saturación y tiempo de vida útil para la adsorción de arsénico a una	102

	concentración inicial de 0.3 mg/L en una columna a dos diferentes flujos volumétricos	
8.23.	Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, tiempo de saturación y tiempo de vida útil de los experimentos en columnas para remoción de cromo a una concentración inicial de 10 mg/L con un flujo volumétrico de 0.043 y 0.085 mL/min	106
8.24.	Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, tiempo de saturación y tiempo de vida útil de los experimentos en columnas para remoción de cromo a una concentración inicial de 30 mg/L con un flujo volumétrico de 0.043 y 0.085 mL/min	107
8.25.	Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, tiempo de saturación y tiempo de vida útil de los experimentos dinámicos en columnas para remoción de arsénico y cromo a una concentración inicial de 0.6 mg/L con un flujo volumétrico de 0.085 mL/min	109
11.1.	Valores obtenidos del estándar de laboratorio y el certificado de acuerdo a tres muestras de control de laboratorio (MCL)	130
11.2.	Valores de desviación estándar para cada elemento determinado	131
11.3.	Curva de calibración para arsénico	132
11.4.	Curva de calibración para cromo	133
11.5.	Curva de calibración para sodio	134

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1.	Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos de arsénico	15
2.2.	Diagrama de especiación del arsénico en función del pH	16
2.3.	Diagramas de especiación del cromo en función del pH	19
7.1.	Mapa del sitio de colecta de la macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> ubicada en el Lago El Divino Redentor	39
7.2.	Diagrama de proceso de colecta de <i>Eichhornia crassipes</i> viva hasta el pre-tratamiento térmico a 300 °C	41
8.1.	Espectro de infrarrojo de la <i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C	51
8.2.	Espectro de infrarrojo de la <i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 300 °C	52
8.3.	Imágenes SEM de la <i>Eichhornia crassipes</i> a), b) y c) seca a 60 °C y d), e) y f) pre-tratada a 300 °C	54
8.4.	Porcentaje de remoción de arsénico a las concentraciones iniciales de 0.03 y 0.3 mg/L con el uso de <i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C (EC 60 °C) y pre-tratada térmicamente a 300 °C (EC 300 °C)	57
8.5.	Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L y a valores de pH de 4, 5 y 6 con 0.075 g de biosorbente por 15 mL de solución	59
8.6.	Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L y a tiempos de contacto de 60, 120 y 180 minutos con el uso de 0.075 g de adsorbente en 15 mL de solución	63
8.7.	Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L y con dosis de biomasa de 0.075, 0.15 y 0.25 g en 15 mL de solución	65
8.8.	Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L en presencia de NaCl a las concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1M	67
8.9.	Isoterma de Langmuir para arsénico a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto	68

8.10.	Isoterma de Freundlich para arsénico a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto	69
8.11.	Isoterma de Dubinin-Radushkevich para arsénico a pH 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto	70
8.12.	Cinética de la remoción de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L, 0.075 g de adsorbente y pH de 6	73
8.13.	Cálculo del orden de la reacción para la adsorción de arsénico con el uso de <i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 300°C	73
8.14.	Cinética de adsorción de t/qt vs. t con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L	75
8.15.	Cinética de adsorción de qt vs. Int con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L	77
8.16.	Cinética de adsorción de qt vs. \sqrt{t} con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L	79
8.17.	Porcentaje de remoción de cromo a una concentración inicial de 30 mg/L con el uso de <i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C (EC 60 °C) y pre-tratada térmicamente a 300 °C (EC 300 °C)	81
8.18.	Porcentaje de remoción de cromo a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y a valores de pH de 4, 5 y 6	82
8.19.	Porcentaje de remoción de cromo (III) a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y a tiempos de contacto de 60, 120 y 180 minutos	86
8.20.	Porcentaje de remoción de cromo (III) a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y con dosis de biomasa de 0.075, 0.15 y 0.25 g en 15 mL de solución	87
8.21.	Porcentaje de remoción de cromo (III) a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L sin presencia del electrolito NaCl y a diferentes fuerzas iónicas con concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1M de NaCl	88
8.22.	Isoterma de Langmuir para cromo a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto	90
8.23.	Isoterma de Freundlich para cromo a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto	91

8.24.	Isoterma de Dubinin-Radushkevich para cromo a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto	92
8.25.	Cinética de la remoción de cromo a una concentración de 30 mg/L, 0.075 g de adsorbente y pH de 6	94
8.26.	Cálculo del orden de la reacción para la adsorción de cromo con el uso de <i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 300°C	95
8.27.	Cinética de adsorción de t/qt vs. t a una concentración inicial de cromo de 30 mg/L	96
8.28.	Cinética de adsorción de qt vs. Int con una concentración inicial de cromo de 30 mg/L	97
8.29.	Cinética de adsorción de qt vs. \sqrt{t} con a concentración inicial de cromo de 30 mg/L	97
8.30.	Curvas de ruptura para la adsorción de arsénico a diferentes velocidades de flujo (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 0.3 mg/L	101
8.31.	Curvas de ruptura para la adsorción de arsénico a diferentes velocidades de flujo (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 0.6 mg/L	102
8.32.	Curvas de ruptura para la adsorción de cromo a diferentes velocidades (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 10 mg/L	106
8.33.	Curvas de ruptura para la adsorción de cromo a diferentes velocidades (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 30 mg/L	107
8.34.	Curvas de ruptura para la adsorción de arsénico y cromo a una concentración inicial de 0.6 mg/L con una velocidad de 0.085 mL/min	109
11.1.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.03 mg/L	135
11.2.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.3 mg/L	135
11.3.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L	136
11.4.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L en presencia de NaCl 0.1M	136

11.5.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L en presencia de NaCl 0.01M	137
11.6.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L en presencia de NaCl 0.001M	137
11.7.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.3 mg/L en presencia de NaCl 0.1M	138
11.8.	Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.03 mg/L en presencia de NaCl 0.1M	138
11.9.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L	139
11.10.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L	139
11.11.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L	140
11.12.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L en presencia de NaCl 0.1M	140
11.13.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L en presencia de NaCl 0.01M	141
11.14.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L en presencia de NaCl 0.001M	141
11.15.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L en presencia de NaCl 0.1M	142
11.16.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L en presencia de NaCl 0.01M	142
11.17.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L en presencia de NaCl 0.001M	143
11.18.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L en presencia de NaCl 0.1M	143
11.19.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L en presencia de NaCl 0.01M	144
11.20.	Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L en presencia de NaCl 0.001M	144

1. INTRODUCCION

La contaminación del agua por elementos potencialmente tóxicos es un importante problema actual a escala global. Numerosas industrias producen y descargan desechos que contienen diferentes tipos de dichos contaminantes directo en el medio ambiente, tales como la minería y fundición de metalíferos, industria de acabados, de producción de energía y combustibles, industrias de fertilizantes y pesticidas, metalurgia, hierro y acero, galvanoplastia, electrólisis, electro-ósmosis, peletería, fotografía, manufactura de electrodomésticos, tratamiento de superficies metálicas, instalaciones aeroespaciales y de energía atómica, etc. (Ahalya *et al.*, 2003, Sancha *et al.*, 2010). Por otro lado, algunos elementos como el arsénico llegan a los cuerpos de agua debido como resultado de la disolución de minerales de rocas sedimentarias o volcánicas.

Como parte de los efluentes líquidos industriales los elementos potencialmente tóxicos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su no biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos (Alluri *et al.*, 2007). Entre estos elementos se encuentran el arsénico, cromo, mercurio, cadmio, etc.

Algunos trabajos de investigación han reportado la presencia de cromo y de arsénico en ríos y vertederos de aguas residuales en los estados de Querétaro, Guanajuato, Hidalgo y Jalisco, (Ortega-Guerrero, 2009; Pérez-Villareal, 2008; Arellano-Aguilar *et al.*, 2012; Alvarez *et al.*, 2004). La concentración de estos elementos ha superado los límites permisibles establecidos en las normas mexicanas.

Entre las técnicas más utilizadas para la remoción de elementos potencialmente tóxicos en aguas contaminadas se encuentran la ósmosis inversa, ultrafiltración, intercambio iónico, precipitación química y nanorremediación. Sin embargo, todos estos métodos tienen desventajas, entre las más importantes se encuentran la remoción incompleta de los elementos potencialmente tóxicos, altos requerimientos de energía y la generación de subproductos tóxicos y residuos que requerirán una disposición especial secundaria (Alluri *et al.*, 2007).

Debido a esto, se han desarrollado métodos alternativos para la remoción de elementos potencialmente tóxicos, dentro de los cuales los más importantes son: fitorremediación, fitoextracción y rizofiltración (Carpena y Bernal, 2007), además de la biosorción (Volesky, 2001). Entre las ventajas de estos métodos se tienen las siguientes: remoción en un alto porcentaje de elementos potencialmente tóxicos, bajos requerimientos de energía, baja generación de residuos tóxicos, gran cantidad de biosorbentes existentes en el medio ambiente y bajos volúmenes de material que requieren disposición especial (Veglio y Beolchini, 1997).

En el presente trabajo se utiliza el método de biosorción para la remoción de arsénico y cromo de aguas contaminadas utilizando el biomaterial *Eichhornia crassipes* pre-tratado térmicamente a 300 °C. La biomasa utilizada es una macrófita nativa del estado de Querétaro, la cual se encuentra en abundancia y es de fácil recolección.

2. ANTECEDENTES

2.1.-Elementos potencialmente tóxicos (EPT)

Definición

Los elementos potencialmente tóxicos están constituidos por elementos de transición y post-transición. Estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua.

Los elementos potencialmente tóxicos se encuentran en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), e incluyen a los siguientes elementos: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo (INECC 2009).

Los elementos potencialmente tóxicos pueden entrar en un abastecimiento de agua por medio de residuos industriales y se depositan en lagos, ríos, etc. (Lenntech, 2015).

Arsénico

Es un elemento distribuido extensamente por toda la corteza terrestre, en su mayoría en forma de sulfuro de arsénico o de arseniatos y arseniuros metálicos. Los compuestos de arsénico se utilizan comercialmente y en la industria, principalmente como agentes de aleación en la fabricación de transistores, láseres y semiconductores (OMS, 2013).

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos que pueden ser encontrados tanto en aguas residuales como en agua potable (Tseng *et al.*, 2002; Centeno *et al.*, 2002; Katsoyiannis y Zouboulis, 2004; Jain y Ali, 2000).

Propiedades físicas y químicas del arsénico

La Tabla 2.1 presenta los datos físicos y químicos más importantes para el arsénico.

Numero atómico	33
Peso atómico	74.92
Valencia	-3, -1, 0, +3, +5
Configuración electrónica	[Ar] 3d10 4s24p3
Densidad	5.73 g/cm ³
Punto de fusión	817°C (28 atm)

Tabla 2.1. Datos de propiedades físicas y químicas para el arsénico (tomados de Vaugham, 2006)

Límites de arsénico establecidos para su consumo como agua potable y su vertido en aguas residuales.

Las concentraciones en aguas naturales son generalmente de 1 a 2 µg/L, aunque pueden ser mayores (hasta 12 mg/L) en zonas con presencia de fuentes naturales de arsénico (OMS, 2003).

De acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994, modificada en el año 2000, se indica un límite permisible para agua potable de 0.025 mg/L a partir del año 2005.

También están establecidos los siguientes parámetros de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996, la cual regula las concentraciones máximas permisibles para la descarga de efluentes a cuerpos de agua:

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*) (mg/l)	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS				SUELO					
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2

Tabla 2.2. Límites máximos permisibles para arsénico en descargas en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y suelo de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Estos valores son los permisibles cuando no se trata de agua potable, en donde el límite máximo permisible es el valor o rango asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales (Ley Federal de Derechos, 2014).

El arsénico se encuentra en el agua como resultado de la disolución de minerales de rocas sedimentarias o volcánicas. También se encuentra en agua, suelos y sedimentos donde se tiene una acción antropogénica como la minería, fundición u otras actividades industriales, o donde hay presencia de sistemas geotérmicos (Vaughan, 2006).

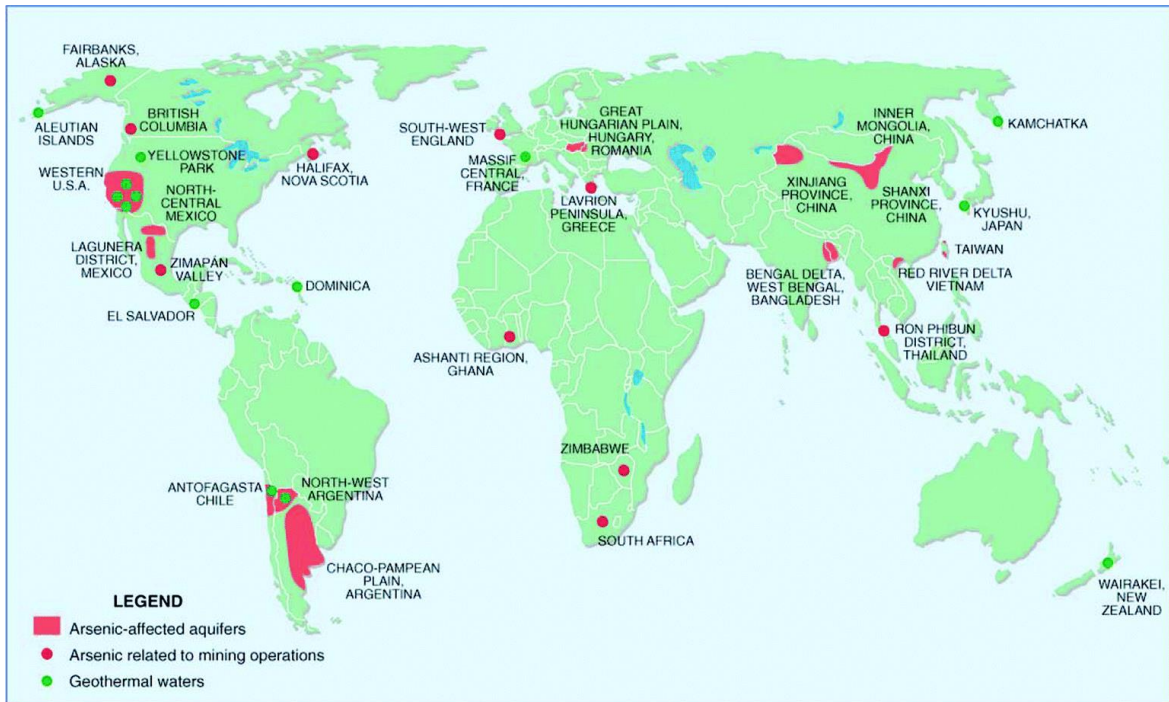
Elevadas concentraciones de arsénico han sido encontradas en aguas subterráneas en múltiples regiones alrededor del mundo, principalmente en algunas áreas de China, Chile, Argentina, México, Hungría, Taiwán, Vietnam, Japón, Nueva Zelanda, Alemania y en los Estados Unidos. Esto es debido a la presencia natural del elemento en el sedimento del acuífero donde se encuentra (Melaren y Kim, 1995; Kondo *et al.*, 1999; Welch *et al.*, 2000; Smedley y Kinniburgh, 2002; Wingrich y Wolf, 2002).

La distribución mundial de acuíferos con altos contenidos en arsénico se muestra en la Figura 2.1, en donde se presentan al menos tres puntos importantes en México.

Usos del arsénico y su presencia en el agua

En la agricultura, el arsénico es utilizado como herbicida y plaguicida (Alvarado *et al.* 2008). También se obtiene como producto secundario en los procesos de extracción y fundición de oro, plata, plomo, zinc (Parga y Carrillo, 1995) y cobre (Hughes *et al.*, 2011) así como en el proceso de la combustión de carbón (Lorenzen, 1995).

Aunque la mayor cantidad de arsénico se encuentra en acuíferos, no todos han adquirido su nivel de contaminación por medios naturales. El impacto adquirido por los desechos de la industria y la minería es cada vez mayor, sobre todo para el caso del oro y la plata (Bednar *et al.*, 2005).



- Acuíferos
- Operaciones relacionadas a la minería
- Aguas geotermales

Figura 2.1. Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos de arsénico (tomada de Vaughan, 2006; modificado de BGS y DPHE, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002).

Especiación del arsénico

Para identificar las especies presentes en una solución acuosa con cierta concentración de un metal se realiza un diagrama de especiación. A continuación se presenta el diagrama de especiación para este metaloide.

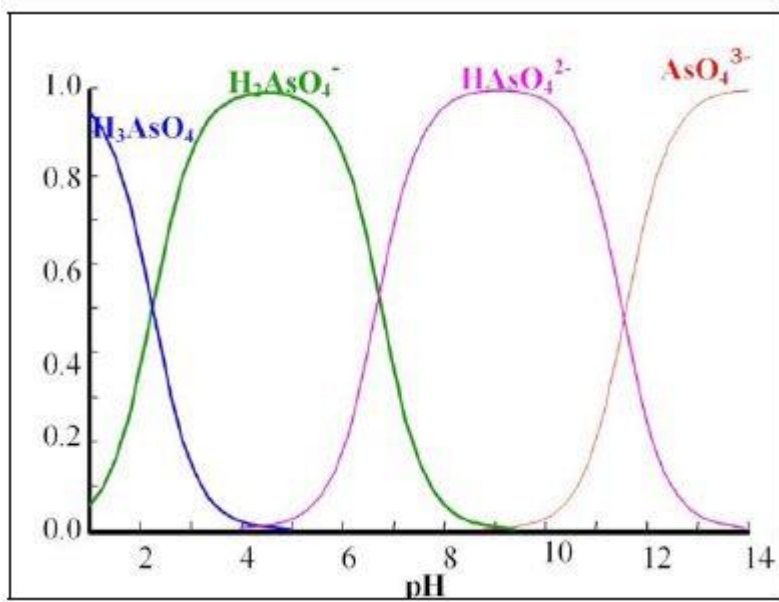


Figura 2.2.- Diagrama de especiación del arsénico en función del pH, tomado de Hidalgo, 2004.

El pH afecta sustancialmente en la disponibilidad de iones metálicos en la solución (especiación) por las interacciones en la superficie de los biosorbentes. Se puede ver que a valores bajos de pH, H_3AsO_4 y $H_2AsO_4^-$ son las especies de As (V) existentes en disolución. A medida que el pH aumenta, lo hace de igual forma la cantidad de especies negativas del arsénico (Hidalgo, 2004).

Toxicidad

La contaminación por arsénico en aguas residuales y potables se propaga directa o indirectamente en la cadena alimenticia humana, provocando serios daños a la salud (Bhattacharya *et al.*, 2007).

Los órganos más afectados son aquellos que realizan la función de absorción, acumulación o excreción. Estos, principalmente, son el tracto gastrointestinal, sistema circulatorio, hígado, riñones, piel y tejidos muy sensibles al arsénico (Squibb y Fowler, 1983).

Las señales de toxicidad crónica por arsénico van desde lesiones dérmicas, como hiperpigmentación, hiperqueratosis, descamación y pérdida del cabello, neuropatía periférica, cáncer de piel y enfermedad vascular periférica (Zaloga *et al.*, 1985).

Aun cuando el arsénico (V) es de 5 a 10 veces menos tóxico que el arsénico (III) el arsénico pentavalente presenta toxicidad en el ser humano. Éste se presenta como sustitución del fósforo en varias reacciones bioquímicas. El arsénico pentavalente compite con el fosfato en los sistemas de transporte intracelular y desacopla la fosforilación oxidativa llegando a formar ADP-arsenato en lugar de ATP (Mathieu *et al.*, 1981).

Debido al incremento dado por la explotación antropogénica en búsqueda de materias primas, y cada vez la mayor cantidad de arsénico como producto secundario de esta explotación de recursos, es necesario utilizar nuevas técnicas para eliminar las altas concentraciones del mismo.

Cromo

El cromo es un elemento distribuido extensamente en la corteza terrestre. Puede presentar valencias de +2 a +6. Al parecer, los alimentos son en general la fuente principal de ingesta de cromo (OMS, 2013).

Propiedades físicas y químicas del cromo

La tabla 2.3 resume las propiedades físicas y químicas más importantes para el cromo.

Número atómico	24
Peso atómico	51.996
Valencia	+2,+3,+4,+5,+6
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Densidad	7.19 g/ml
Punto de fusión	1875°C

Tabla 2.3. Datos de propiedades físicas y químicas para el cromo (tomado de Lenntech, 2016).

Una vez que el cromo se encuentra en el ambiente, éste puede existir en dos estados estables de oxidación, cromo III y cromo VI (Khezami y Capart, 2005). El cromo hexavalente es tóxico, carcinógeno, mutagénico, con una alta movilidad en suelos y sistemas acuáticos y además es un fuerte oxidante capaz de ser adsorbido por la piel (Bai y Abraham, 2001; Ahalya *et al.*, 2005).

Aún cuando se considera al cromo trivalente menos tóxico que el cromo hexavalente, el cromo III, en presencia de altas concentraciones de oxígeno u óxidos de manganeso, puede oxidarse y formar cromo hexavalente (Oliveira, 2012).

Actualmente, muchas industrias tratan el cromo hexavalente que obtienen como subproducto y lo reducen a cromo trivalente (Velázquez, 2012), el cual es vertido directamente en aguas residuales. Sin embargo, las concentraciones de los vertidos algunas veces no cumplen con las normas establecidas, siendo éstas mayores a los límites, ocasionando aguas residuales contaminadas y sin tratamiento alguno.

Límites de cromo establecidos para su consumo como agua potable y su vertido en aguas residuales

Para el agua potable el límite de cromo establecido por la NOM-127-SSA1-1994, modificada en el año 2000, es de 0.05 mg/L.

Los siguientes parámetros fueron establecidos por la SEMARNAT-1996 (NOM-001-SEMARNAT-1996) para el caso de aguas residuales (Tabla 2.4):

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*) (mg/l)	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Cromo	10	15	0.5	10	5.0	10	10	15	0.5	10	0.5	10	10	15	0.5	10	0.5	10	0.5	10

Tabla 2.4.- Límites máximos permisibles para cromo en descargas en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y suelo de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Usos del cromo y su presencia en el agua

La existencia de cromo se encuentra mayoritariamente en acuíferos localizados en áreas de afloramientos de rocas ultramáficas. De las fases minerales presentes los mayores contenidos en cromo corresponden a cromita, clino y ortopiroxenos (Matteoda *et al.*, 2009).

El cromo es vertido en el medio ambiente a través de una gran cantidad de operaciones industriales, las cuales incluyen la manufactura de aleaciones, colorantes y pigmentos, galvanoplastia, acabados metálicos, refinación de petróleo, curtido de pieles, preservación de madera y como inhibidor de la corrosión en plantas convencionales y nucleares (Alves *et al.*, 1993). Si el vertido, ya considerado desecho industrial, no ha obtenido ningún tratamiento, la concentración de Cr III puede oscilar desde 240 ppm hasta 1300 ppm (Duarte, *et al.*, 2009).

Especiación del cromo

Si el cromo se presenta como cromo (III) o cromo (VI) dependerá del pH de la solución así como de su porcentaje de fracción molar. A continuación se muestran dos diagramas para la especiación del cromo (Figura 2.3).

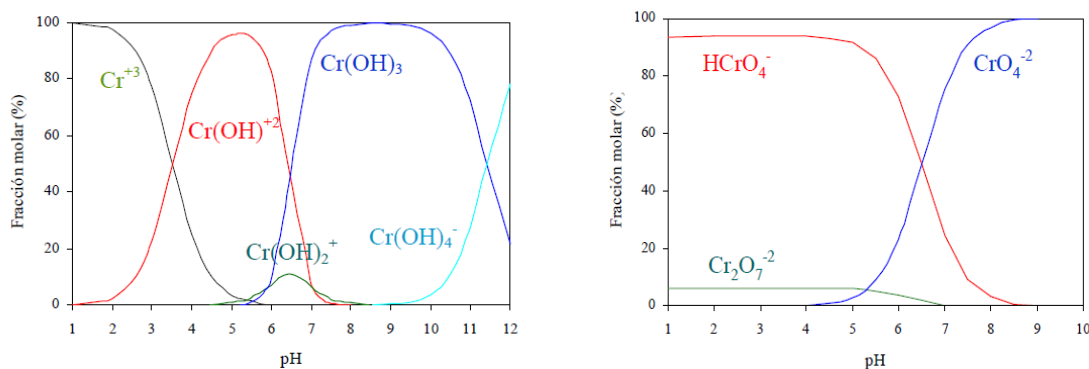


Figura 2.3.- Diagramas de especiación del cromo en función del pH, tomado de Tenorio-Rivas, 2006.

En estos diagramas se puede observar que el cromo (III) se encuentra en disolución en forma de catión, mientras que el cromo (VI) aparece en forma aniónica (Tenorio-Rivas, 2006).

Toxicidad

Una fuerte exposición al cromo puede causar náuseas, vómito, diarrea severa y cáncer en el tracto digestivo y pulmones (Mohanty *et al.*, 2005).

Contaminación por elementos potencialmente tóxicos en el estado de Querétaro y otros estados de la República Mexicana

Desde hace varios años el estado de Querétaro, a la par de lo que ocurre a nivel nacional, enfrenta una problemática creciente tanto de escasez como de contaminación de agua (Cabrera y Rodríguez, 1997; Perrusquía, 2003; SEMARNAT, 2003; Norandi, 2005; Arango, 2006; CNA, 2008). Dicha situación ha sido ocasionada por el desmesurado crecimiento de la población, el acelerado desarrollo industrial, el uso excesivo del agua por parte del sector agrícola, el deficiente tratamiento de las aguas residuales y por la carencia de una cultura del agua, tanto a nivel institucional como ciudadana, que permita lograr un uso eficiente y racional de este recurso (Cárdenas, 2002; Perrusquía, 2003; CQRN, 2003; CNA, 2008).

Límites fuera de la norma

Para el caso de contaminación por arsénico, se tienen los siguientes datos obtenidos en literatura:

Con base en la investigación realizada por Ortega-Guerrero (2009) en una cuenca hidrológica de 7,000 km², tributaria de la cuenca continental de Lerma-Chapala, denominada cuenca Alta del Río La Laja o cuenca de la Independencia, las concentraciones más altas del metaloide reportadas se presentan en la porción noreste de la cuenca de la Independencia entre San Luis de la Paz y San Diego de la Unión, en donde éstas se encuentran entre 0.020 y 0.120 mg/L. En el suroeste de Dolores Hidalgo, la concentración alcanza un valor ligeramente superior a 0.3 mg/L, de acuerdo con éste estudio.

En un estudio realizado por Pérez-Villareal (2008) en el acuífero del Valle de Querétaro (acuífero que se encuentra dentro de los municipios de Santiago de Querétaro, Corregidora y una pequeña zona de El Marqués) se reportan concentraciones de arsénico de 0.03 mg/L. Otro estudio realizado por Arellano-Aguilar *et al.*, en 2012 señala que en el estado de Jalisco, en donde la zona de estudio comprendió el tramo entre las ciudades de Ocotlán y la zona de Matatlán, fueron encontradas concentraciones de arsénico alrededor de un valor de 0.1 mg/L.

Para el caso de la contaminación por cromo, se reportan los siguientes datos:

En el estado de Guanajuato, en el municipio de San Francisco del Rincón, se realizó una caracterización de agua residual en la curtidora Tenería Europea. El primer análisis realizado fue determinar la concentración inicial de cromo total en el efluente utilizado como agua de proceso de curtido al cromo, en donde se registró un valor promedio de 23 mg/L. También se realizaron determinaciones en los efluentes después de la precipitación del cromo, su homogeneización y por último, en el efluente que ya es descargado como agua residual. La concentración de cromo de este último efluente fue de 5 mg/L (Alvarez *et al.*, 2004).

3. JUSTIFICACION

Actualmente, la contaminación de sistemas acuosos por elementos potencialmente tóxicos es uno de los problemas más serios ambientalmente hablando. La presencia de estos contaminantes, aún en cantidades mínimas (trazas) es tóxica y perjudicial para el ser humano. Elementos como arsénico y cromo, en concentraciones superiores a los límites establecidos por la normas oficiales mexicanas, han sido detectados en aguas residuales y acuíferos en los estados de Querétaro, Hidalgo y Guanajuato. Por lo anterior, las técnicas de remediación son necesarias para minimizar el efecto de este tipo de contaminantes en el medio ambiente.

Dentro de las técnicas de remediación existentes se encuentra la biosorción, que consiste en adsorber elementos potencialmente tóxicos de un medio acuoso mediante el uso de biomasa inerte. La *Eichhornia crassipes* es una planta que, en forma inerte, ha mostrado tener gran capacidad para retener elementos tóxicos de medios acuosos (Govindaswamy *et al.*, 2011; Elangovan *et al.*, 2008). En el estado de Querétaro se localiza de manera abundante, está disponible durante todo el año y es de fácil recolección por lo que, en el presente trabajo, se propone el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C para remover arsénico y cromo de sistemas acuosos, considerando que el tratamiento térmico puede mejorar sus propiedades de retención de estos elementos.

4. HIPOTESIS

Estudios previos han demostrado que la macrófita *Eichhornia crassipes* colectada en diferentes partes del mundo, como India y Bangladesh, posee la capacidad de remover elementos potencialmente tóxicos, por lo que se espera que la macrófita presente en el estado de Querétaro sea capaz de remover arsénico y cromo de un medio acuoso mediante el proceso de biosorción. Un pre-tratamiento térmico a 300 °C de la biomasa aumentará su capacidad de retención de estos elementos.

El proceso de biosorción se ve afectado por el pH de la solución, la concentración inicial del contaminante, el tiempo de contacto del adsorbente con la solución, la dosis de biomasa del adsorbente utilizada y la fuerza iónica de la solución; por lo tanto, se espera que exista un valor óptimo para cada uno de estos parámetros en el cual la biosorción sea mayor.

Se sabe que en el proceso de biosorción un factor importante es la afinidad entre el contaminante y el biosorbente, por lo que, mediante un estudio de competencias en donde se encuentren ambos elementos, se espera que uno de ellos sea removido en mayor medida.

En la experimentación en columnas se espera obtener tiempos de vida útiles que nos permitan indicar que el biosorbente es el adecuado para la remoción de arsénico y/o cromo en este tipo de sistemas, que pueden ser escalables para su potencial uso en industrias.

Dado que el proceso de biosorción es función del tiempo de contacto entre el contaminante y la solución, se espera una mayor capacidad máxima de adsorción en los experimentos de columna con un flujo volumétrico bajo.

5. OBJETIVOS

5.1.-General

Evaluar la capacidad de la macrófita *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C para remover arsénico y cromo de soluciones acuosas mediante experimentos en lotes y en columnas.

5.2.-Específicos

Determinar de la concentración de elementos presentes en el biosorbente seco a 60 °C mediante la técnica de ICP-OES.

Determinar los grupos funcionales presentes en el biosorbente seco a 60 °C y pre-tratado térmicamente a 300 °C por la técnica de IR para identificar aquellos que puedan ser activos en el proceso de adsorción.

Determinar si existen cambios en la morfología y área BET entre la biomasa seca a 60 °C y pre-tratada a 300 °C que puedan ayudar a explicar el proceso de adsorción.

Determinar el efecto del pH, concentraciones iniciales de arsénico y cromo, tiempo de contacto, dosis de biomasa y el cambio en la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción mediante experimentos en lote.

Determinar las especies presentes en la solución mediante la elaboración de diagramas de especiación a diferentes valores de pH y concentraciones de arsénico y cromo.

Determinar el comportamiento del sorbente en presencia de los dos elementos contaminantes mediante experimentos en lote.

Determinar qué modelo de isoterma y cinética describe mejor el proceso de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato.

Experimentar en columnas variando el flujo volumétrico y la concentración del elemento para obtener la máxima capacidad de adsorción y el tiempo de vida útil del adsorbente.

6. MARCO TEORICO

6.1.- Tecnologías convencionales para tratamiento de aguas

Actualmente, existen diversas tecnologías para la remoción o separación de contaminantes en soluciones acuosas, siendo las más representativas las siguientes:

Ósmosis inversa: Proceso con un alto potencial para el tratamiento de aguas residuales, produciendo agua de alta calidad. El término de ósmosis inversa describe el proceso natural de la ósmosis: el transporte de moléculas de agua hacia una membrana semipermeable. Una diferencia en la presión osmótica es la fuerza con la cual se transporta el agua, opuesta a diferencia de los procesos de membrana impulsados por presión (Lutchmiah *et al.*, 2014).

Ultrafiltración: Proceso que involucra una membrana la cual captará las moléculas de soluto. El proceso es impulsado por la presión en el cual el disolvente y las moléculas más pequeñas de soluto pasan a través de la membrana, quedando atrapadas en la membrana las moléculas de soluto más grandes. Éstas moléculas se recuperan en una solución concentrada (Geankoplis, 1999).

Intercambio iónico: En este proceso, iones metálicos provenientes de soluciones diluidas se intercambian con los iones retenidos por fuerzas electrostáticas en la resina de intercambio (Ahalya *et al.*, 2003).

Precipitación química: Uno de los procesos más utilizados en la industria química para el tratamiento de aguas residuales, capaz de remover elementos potencialmente tóxicos, sólidos suspendidos, grasas, aceites y algunas sustancias orgánicas (como los organofosfatos). Éste método logra que los contaminantes que están disueltos o suspendidos en solución se sedimenten fuera de la solución como un sólido precipitado, el cual puede ser filtrado, centrifugado o separado de alguna otra manera de la fase líquida (EPA, 2000).

Nanorremediación: Se utilizan nanomateriales reactivos para la transformación y desintoxicación de contaminantes. Estos nanomateriales tienen propiedades que favorecen la reducción química y la catálisis para mitigar los contaminantes. Las propiedades de los nanomateriales permiten que puedan utilizarse *in situ*. Se utilizan no sólo sustancias químicas o materiales no biológicos, sino también agentes microbianos y materiales biológicos. Para que esta técnica sea efectiva, se requiere la adecuada caracterización de los sitios: localización, condiciones geológicas, propiedades geoquímicas, concentración y tipo de contaminantes (Carrillo-González y González-Chávez, 2009).

Electrocinética: se basa en la remoción de iones utilizando la electromigración, es decir, haciendo que los iones se movilen bajo la acción directa de un campo eléctrico. El objetivo de la tecnología es, por lo tanto, promover la electromigración con recirculación externa de los electrolitos, bombeados a partir de los compartimientos, e involucrando los electrodos creados colocando paredes físicas permeables a los iones pero con capacidad para contener el anolito y el catolito. Dentro de las ventajas de la electrocinética se tiene que los iones contaminantes migran a los respectivos electrodos bajo la acción del gradiente de tensión aplicado. Los contaminantes son recuperados a partir de la solución proveniente de la circulación de los electrolitos. Sin embargo, el punto crítico en el control del sistema es la gestión cuidadosa del pH y de otras condiciones del electrolito en los compartimientos de los electrodos (Sancha *et al.*, 2010).

Desventajas de estas técnicas

Las desventajas de estas técnicas son muchas, desde el uso de tecnología e instrumentos de alto costo, hasta materias primas como químicos que alteran el medio en el que se están utilizando y algunas veces, generan otros desechos que, aunque menos tóxicos, son un peligro para el medio ambiente. En todos los casos, se requieren amplios volúmenes de almacenamiento y recolección, así como el lugar de confinamiento de los subproductos que se originen al tratar el agua contaminada (Elangovan *et al.*, 2008).

Tecnologías no convencionales para el tratamiento de aguas

Entre las tecnologías alternativas para remover elementos potencialmente tóxicos del agua están la fitorremediación y la biosorción (Meunier *et al.*, 2003; Martínez *et al.*, 2013; Jaramillo & Flores, 2012). Se trata de métodos que aprovechan y aplican procesos naturales para depurar residuos contaminantes, por lo que son más amigables con el medio ambiente y más costeables económicamente.

6.2.- Biosorción

La biosorción es un proceso que utiliza biomasa inerte para eliminar elementos potencialmente tóxicos. Es particularmente eficaz en la remoción de contaminantes provenientes de efluentes industriales (Kratochvil y Volesky, 1998). Se trata de un proceso pasivo y está basado mayormente en la “afinidad” entre el (bio) sorbente y el sorbato (Volesky, 2007).

Los biosorbentes naturales (de origen lignocelulósico) se pueden definir como materiales abundantes de origen natural y que se obtienen como producto o desecho de la biósfera. Por lo general, no necesitan de procesos elaborados para su preparación como bioadsorbentes (capaces de remover contaminantes de un medio acuoso). Poseen la propiedad de “secuestro de metales” y pueden ser utilizados apropiadamente para decrecer la concentración de los iones de elementos potencialmente tóxicos en solución (Volesky, 2007). Contienen numerosos sitios polifuncionales de enlaces metálicos tanto para complejos aniónicos como catiónicos (Mahamadi, 2011). Entre ellos los grupos amino, amido, sulfhidrilo, sulfato y carboxilo (Tejeda *et al.* 2016).

Si se combinara la técnica de adsorción por biosorbentes y una técnica convencional, por ejemplo, la electrocinética, se obtendría una mayor remoción que si se usa solamente la adsorción por biosorbentes. Si se utilizara la técnica de biosorción de arsénico, es posible lograr un porcentaje de remoción del metaloide capaz de cumplir con la normatividad para descarga en aguas residuales, con el posterior uso de la electrocinética es posible remover más metaloide para lograr cumplir con la normatividad para agua potable (Sancha *et al.*, 2010).

Para obtener el mejor proceso de biosorción posible, es necesario contemplar lo siguiente:

a.- El tipo de biomasa.

Cuando se elige la biomasa para la biosorción de elementos potencialmente tóxicos, su origen es el factor más importante para tomar en cuenta. Una gran cantidad de materiales han sido investigados como biosorbentes para la remoción de elementos potencialmente tóxicos. Los biosorbentes examinados pueden ser básicamente clasificados dentro de las siguientes categorías: bacterias (por ejemplo *Bacillus subtilis*), hongos (por ejemplo *Rhizopus arrhizus*), levaduras (por ejemplo *Saccharomyces cerevisiae*), algas, desechos industriales (por ejemplo el desecho de biomasa de *S. cerevisiae* para la industria de la alimentación y fermentación), desechos agrícolas (por ejemplo el centro del maíz u olote) y otros materiales polisacáridos, etc (Vijayaraghavan y Yun, 2008).

Además, varios tipos de plantas acuáticas (conocidas también como macrófitas) son utilizadas como biosorbentes obteniendo resultados satisfactorios. Algunos ejemplos de estas plantas son: *Ludwigia stolonifera* (Elifantz y Tel-Or, 2002) *Pistia stratiotes* (Martelo y Borrero, 2012) y *Eichhornia crassipes* (Ingole y Bhole, 2003).

b.- Preparación de la biomasa.

La biomasa puede ser empleada directamente, sin embargo, si se tiene un tamaño muy grande (como el caso de las algas marinas y las plantas acuáticas) deben cortarse y secarse hasta formar finas partículas que serán tratadas de diferente manera. Los métodos involucrados en el pre-tratamiento incluyen tratamiento por calentamiento, lavado con detergentes, uso de ácidos, bases, enzimas, etc. El tratamiento por calentamiento y de lavado con detergentes expone grupos adicionales para enlaces metálicos (Gadd *et al.*, 1988); las enzimas destruyen componentes indeseados y aumentan la eficiencia de sorción (Ting y Teo, 1994).

Para el post-tratamiento de la biomasa, es utilizado un proceso denominado desorción. Este proceso debe presentar a los metales en una forma concentrada, restableciendo al biosorbente cerca de su estado original para su re-uso efectivo conteniendo la menor cantidad de metales involucrados en la biosorción y sin cambios o daños físicos. (Alluri *et al.*, 2007).

6.3.-Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial caracterizado por el aumento de la concentración de un determinado compuesto en una interfase. El compuesto que se concentra en la interfase se denomina adsorbato, mientras que el sistema sobre el que se produce la acumulación se denomina adsorbente. Existen en la industria adsorbentes comerciales, entre los que destacan el carbón activado, gel de sílice, alúmina activada, zeolitas tipo tamiz molecular y algunos polímeros o resinas sintéticas.

Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que provocan el fenómeno se acostumbra a distinguir entre dos tipos de adsorción:

- Adsorción física o fisisorción
- Adsorción química o quimisorción

Fisisorción

En la fisisorción (una abreviación de adsorción física) existe una interacción de Van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente. Las interacciones de Van der Waals tienen un rango alto de interacciones (aunque débiles), y la energía liberada cuando una partícula es adsorbida por este mecanismo tiene el mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. La entalpía de la fisisorción tiene valores cercanos a la región de 20 kJ/mol. Como se tiene un valor de entalpía muy pequeña no es posible llegar a la ruptura del enlace, por lo cual la molécula en el proceso de fisisorción conserva su identidad (Atkins, 2001).

Quimisorción

La quimisorción corresponde a una interacción de tipo químico. Hay especificidad; sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas. Además, existe una interacción en los estados electrónicos del adsorbato y del adsorbente, lo que genera un verdadero enlace químico (Carballo, 2002).

6.4.- Factores que afectan la adsorción

Existen diversos factores que modifican la capacidad de adsorción en una solución, los más importantes son: pH, especiación química, tiempo de contacto del biosorbente con la solución, cantidad de biomasa, la fuerza iónica del medio y la competencia entre especies a adsorber.

Efecto del pH

El valor de pH es tomado como uno de los parámetros más importantes en el proceso de biosorción, ya que afecta la química de los metales en solución, la actividad de los grupos funcionales en la biomasa y la competencia de los iones metálicos (Friss y Keith, 1998; Galun *et al.*, 1987; Das *et al.*, 2007).

Especiación química

En un proceso de remoción de metales es importante conocer el estado de oxidación y la especiación del agente contaminante para poder saber más sobre cómo se lleva a cabo el proceso (Marín-Allende, 2010).

Tiempo de contacto

El proceso de biosorción es dependiente del tiempo de contacto que tiene la solución con la biomasa. La biosorción se da en dos etapas: la primera es la más rápida y se lleva a cabo en la superficie de la biomasa, la fase lenta ocurre por difusión del metal en la parte interna de la biomasa (Lavado-Meza y Oré-Jiménez, 2016).

Cantidad de biomasa

La cantidad de biomasa es un parámetro importante debido a su efecto en la cantidad del metal adsorbido por unidad de peso en el biosorbente. El decremento de la cantidad de metal adsorbido conforme se incrementa la cantidad de biomasa puede deberse a la formación de aglomerados entre las partículas de la biomasa, reduciendo el área de adsorción (Miretzky *et al.*, 2007).

Competencia

En algunas ocasiones, en una solución acuosa se tiene más de un metal a remover. Por lo tanto, se tiene la presencia de un “segundo ion” el cual interfiere con la adsorción del primer metal o ion presente en la solución. Por lo tanto, es posible encontrar 3 distintos mecanismos en la superficie del adsorbente: 1) la recepción del metal 1, sin tomar en cuenta el metal 2; la recepción del metal 2, sin tomar en cuenta el metal 1; y la recepción total (metal 1 + metal 2) (Kratochvil y Volesky 1998).

Por ejemplo, la contaminación del agua subterránea en sitios para la conservación de la madera a menudo contiene una mezcla de arsénico, cromo y cobre (Bates *et al.*, 1992).

Las propiedades físicas y químicas de cada metal son bastante diferentes. Por ejemplo, para el caso del cromo, puede encontrarse como cromo trivalente o hexavalente, y en el caso del arsénico, puede encontrarse como arsénico trivalente o pentavalente, dependiendo del pH de la solución (Khaodihar *et al.*, 1999). La biosorción se ve afectada por la afinidad del elemento potencialmente tóxico con el biosorbente. Al mostrarse una mayor afinidad, se obtendrá un mayor porcentaje de remoción de éste y por lo tanto, un mejor proceso de adsorción.

6.5.- Biomasa inerte

El término de biomasa inerte se refiere a toda la materia orgánica muerta e incluye entre otros, a las bacterias, levaduras, hongos, plantas acuáticas o terrestres, residuo de vegetales y frutas como ramas, cáscaras y hojas, etc. (Marín-Allende, 2010). Dentro de las ventajas de utilizar una biomasa inerte para el tratamiento de aguas contaminadas, se tienen las siguientes:

- a) No necesita nutrientes para su preservación.
- b) Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.
- c) Son muy rápidos y eficientes en la remoción de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.
- d) Los metales pueden ser liberados y recuperados (Cañizares-Villanueva, 2000).

Pre-tratamiento térmico para la obtención de biomasa inerte

Con el nombre de torrefacción se conoce al proceso de descomposición térmica que sufre la biomasa a temperaturas de 200 a 300 °C y a presión atmosférica. En este proceso, no se utilizan reactivos químicos para descomponer la biomasa y siempre se realiza en ausencia de agentes oxidantes. El resultado del proceso es un producto que presenta un aumento en el área superficial que permite realizar el proceso de biosorción con mayor efectividad (Trasobares-Sánchez, 2011). Además, no existe actividad bacteriana en la biomasa, por lo cual ésta ya no se deteriora. Este proceso se puede llevar a cabo en una mufla, cuidando que la biomasa no se contamine y que la temperatura siempre se encuentre estable (+/- 2 °C).

6.6.-Macrófitas

Las macrófitas son plantas acuáticas pertenecientes al reino vegetal y, por lo tanto, no son algas aun cuando vivan en el agua (Vila *et al.*, 2006). Las macrófitas flotantes comprenden un amplio y variado grupo de plantas, entre las que destacan el Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), la lechuga de agua (*Pistia stratiotes*) y algunas especies de lentejas de agua (*Lemna Spp.*, *Spirodella Spp.*) (Brix y Schierup, 1989; Fernández 2001; Sáenz *et al.* 2008). Toman los nutrientes de la columna de agua a través de las raíces (Martelo y Lara-Borrero, 2012).

Eichhornia crassipes

Eichhornia crassipes es una planta macrófita de la familia de las monocotiledóneas. Es conocida como Lirio acuático, Jacinto de agua o Buchón de agua. Es considerada una maleza acuática que aparece en lagunas, ríos y embalses en todo el mundo. Su capacidad de invasión afecta los ecosistemas acuáticos debido a su alto ritmo de multiplicación. (Arteaga *et al.*, 2010).

Biología y ecología

Se caracteriza por ser una de las plantas con mejor reproducción y tasa de crecimiento, por lo cual se extiende rápidamente y forma tapetes o esteras que constriñen a las plantas nativas sumergidas y flotantes en los cuerpos de agua (Harun *et al.*, 2008), disminuye la entrada de luz y merma el oxígeno disuelto en el agua (Carrión *et al.*, 2012).

Distribución

Originaria de la América del Sur tropical, se ha naturalizado en muchas zonas cálidas del mundo: América Central, Norteamérica (California y algunos estados sureños), África, Asia y Australia (Center y Spencer, 1981). Su distribución en México es sumamente amplia debido a que crece en una gran diversidad de hábitats dulce-acuícolas localizados desde el nivel del mar hasta los 2250 metros de altitud, siendo una materia prima disponible todo el año (Miranda y Lot, 1999).

Control

Debido a su rápida propagación y crecimiento en aguas templadas, *Eichhornia crassipes* se aproxima a ser un azote en muchas áreas subtropicales y tropicales del mundo, asfixiando cursos de agua y dificultando el transporte sobre ellos (Scheneider *et al.*, 1995). Debido a su reproducción y extremada rapidez de crecimiento, está considerada como un problema de maleza acuática persistente y costosa de erradicar (Ingole y Bhole 2003).

Usos

Las plantas acuáticas son organismos particularmente importantes para estudiar, debido a que su análisis puede dar una indicación del medioambiente al que han estado expuestas (Chigbo *et al.*, 1982).

Eichhornia crassipes, debido a su capacidad de biorretención, ha sido empleada en sistemas de purificación biológica o fitorremediación para mejorar la calidad del agua (Malik, 2007). Se ha encontrado que estas plantas han sido aplicadas como filtros biológicos para remover impurezas en aguas contaminadas basándose en el proceso de biosorción. En su forma inerte se utilizan especialmente para remover elementos potencialmente tóxicos, sólidos suspendidos y colorantes (Chigbo *et al.*, 1982; Wang *et al.*, 2009).

Al cortar y secar la planta se pierde un porcentaje alto de humedad. En el caso de la *Eichhornia crassipes* viva, ésta tiene un porcentaje de entre el 90 y el 95%. Una vez seca, la biomasa contiene un promedio de 5.9% de humedad. Al pre-tratarla térmicamente a diferentes temperaturas la pérdida de humedad se intensifica además de la pérdida de elementos volátiles (entre 200 a 260 °C) y se tiene pérdida de hemicelulosa a partir de los 260 hasta los 400 °C (Atehortua y Gardner, 2013). Cuando la *Eichhornia crassipes* seca es calentada a una temperatura de 300 °C, la materia volátil se desprende de la biomasa por lo que se crean microporos en la superficie. Debido a esto, la biomasa pre-tratada térmicamente presenta una mayor área superficial y porosidad (Masto *et al.*, 2013). Dentro de los estudios y experimentación realizados con el uso de *Eichhornia crassipes* como biosorbente, los más importantes reportados en literatura se resumen en la Tabla 6.1.

6.7.- Experimentos en lotes

Ante la ausencia de un conocimiento más profundo respecto a la biosorción de metales, varios elementos potencialmente tóxicos deben ser probados para evaluar su potencial de sorción. Esto se logra principalmente en pruebas en lotes basadas en el equilibrio de sorción. El método más apropiado para evaluar la capacidad del biosorbente es la derivación de una sorción completa mediante estudios de isothermas de equilibrio utilizando un solo metal (Volesky, 2000).

Evaluación de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción (C_a) se define como la masa de sorbato adsorbida por unidad de masa adsorbente. Ésta se calcula por diferencia entre la concentración del metal en la solución antes y después de que la biosorción haya tenido efecto. Por lo tanto:

$$C_a = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

en donde V es el volumen de la solución que contiene el sorbato (L), $C_i - C_f$ la concentración inicial y final del metal en solución (mg/L) y m es la masa del sorbente agregado (g).

Para poder conocer la eficiencia del proceso de biosorción, se calcula el porcentaje de remoción (%R) por medio de la ecuación (Muñoz-Torres, 2007):

$$\%R = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] * 100 \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

en donde C_i es la concentración inicial y C_f la concentración final del sorbato (mg/L) en solución (mg/L).

Fuente/Forma del biosorbente <i>Eichhornia crassipes</i>	Dosis de biosorbente	pH	Concentración del metal	Remoción (metal) /Máxima capacidad de biosorción	Temperatura	Referencia
<i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 500 °C	15 mg/dm ³	3	20-25 mg/l de Pb (II)	Pb (II) (16.6 mg/g)	NR	Shekina <i>et al.</i> (2002)
<i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 220 °C	100 mg/ml	1.6-6.5	30 mg/l de Ni(II), Zn (II), Cd(II), Cr(VI) y Cu(II)	Pb (II) (29.8 mg/g) Zn(II) (24.0 mg/g) Cd(II) (28.4 mg/g) Cu(II) (29.8 mg/g) Ni(II) (29.8 mg/g)	NR	Mahmood <i>et al.</i> (2010c)
<i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 220 °C	10 g/100 ml	6.54	5-30 µg/ml de Ni(II)	Ni(II) (1.978 µg/g)	25 °C	Hussain <i>et al.</i> (2010)
<i>Eichhornia crassipes</i> pre-tratada a 300 °C y 600 °C	10 - 100 g/l	5.5	2 - 25 mg/l	0.523 - 1.54 mg/g de F ⁻	25 °C	Sinha <i>et al.</i> (2003)
Raíces secas a temperatura ambiente de <i>Eichhornia crassipes</i>	20 g/l	6.95-8-03	300µg/l	90% de Arsénico removido	25 °C	Govindaswamy <i>et al.</i> (2011)
<i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C	2 mg/ml	5.5	6.3-20 mg/l	Pb (47 mg/g) Cu (23 mg/g) Cd (27 mg/g) Zn (20 mg/g)	NR	Schneider <i>et al.</i> (1995)
Raíces secas a temperatura ambiente de <i>Eichhornia crassipes</i>	30 mg/l	6.0	200 µg/l	93% de As(III) 95% de As(V)	NR	Al Rmalli <i>et al.</i> (2005)
<i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C	10 mg/ml	5.0	10-150 mg/l	Cr (III) (6.6 mg/g) Cr (VI) (0.3 mg/g)	303 K	Elangovan <i>et al.</i> (2008)
Polvo de raíces secas a 105 °C de <i>Eichhornia crassipes</i>	0.4 mg/ml	5.5	25 mg/l	Cu (22.7 mg/g)	298 K	Zheng <i>et al.</i> (2009)
<i>Eichhornia crassipes</i> seca a 60 °C	2 mg/ml	2	300 mg/l	Cr (VI) (91.5 mg/g)	40 °C	Hasan <i>et al.</i> (2010)

Tabla 6.1. Estudios de remoción de elementos potencialmente tóxicos con el uso de *Eichhornia crassipes* como biosorbente. NR= No reportado.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son gráficas de la captación de adsorción (q) y la concentración final del sorbato remanente en la solución acuosa. Existen dos modelos de isotermas, la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich, los cuales son los más utilizados para la descripción de la adsorción por biosorbentes.

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir tiene una base teórica, en donde se supone que hay un número fijo de sitios activos y disponibles para la adsorción, que sólo se forma una monocapa y que la adsorción es reversible y alcanza una condición de equilibrio (Mahamadi y Nharingo, 2010; Muñoz, 2007).

Isoterma de Freundlich

El modelo propone una adsorción en monocapa, pero una distribución heterogénea de la energía de los sitios activos. Asume un número infinito de sitios de reacción desocupados, sin embargo, no muestra una máxima capacidad de adsorción (Mahamadi y Nharingo 2010; Muñoz, 2007).

Isoterma de Dubinin-Radushkevich

En la isoterma de Dubinin-Radushkevich se asume una superficie heterogénea en el biosorbente (Argun *et al.*, 2007). Explica que, si se tiene un valor menor a 8 kJ/mol de energía (E), el proceso que domina la adsorción es la fisisorción. Si se tiene un valor de energía entre un rango de 8 a 16 kJ/mol el factor dominante para la adsorción es el intercambio iónico. Si el valor de E es mayor a 18 kJ/mol, el proceso llevado a cabo es por difusión de partículas (Argun *et al.* 2007).

6.8.- Experimentos en columnas

En un experimento de sorción por columnas el biosorbente es empacado dentro de ésta. El ciclo de operación comienza alimentando el influente con una concentración inicial del metal a remover. El influente pasa por el biosorbente empacado y el metal es captado desde el líquido por el biosorbente. La calidad del sorbente se especifica por cuanta cantidad de sorbato puede atraer y retener en su forma inmovilizada. La determinación de la capacidad de adsorción del metal por el biosorbente está basado en su mayor parte en el balance de materia en el sistema de sorción: el sorbato que ya no se encuentra en la solución debe encontrarse en el biosorbente (Kratochvil y Volesky, 1998).

Curva de ruptura

Se llama curva de ruptura a la que resulta de graficar la relación C/C_0 en función del tiempo para la columna que se encuentra en el proceso de adsorción. La forma de esta curva es determinada por la forma de la isoterma de equilibrio y es influenciada por los procesos individuales de transporte en la columna y en el adsorbente (Chu, 2004).

Tiempo de vida útil

El tiempo de vida útil es el tiempo que tardan los sitios activos en el biosorbente para saturarse a las diferentes concentraciones de los metales en solución (Córdova-Molina, 2016).

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1.-Ubicación del sitio de muestreo

Se eligió como sitio de muestreo el lago El Divino Redentor por encontrarse a la macrófita *Eichhornia crassipes* en abundancia, además de que se ubica en el municipio de San Juan del Río en el estado de Querétaro. Cuenta con las siguientes coordenadas geográficas: 20°28'30" latitud norte y 100°1'1" longitud oeste. La Figura 7.1 muestra el sitio de colecta del biosorbente (www.paratodomexico.com/estados-de-mexico/estado-queretaro/hidrologia-queretaro.html).

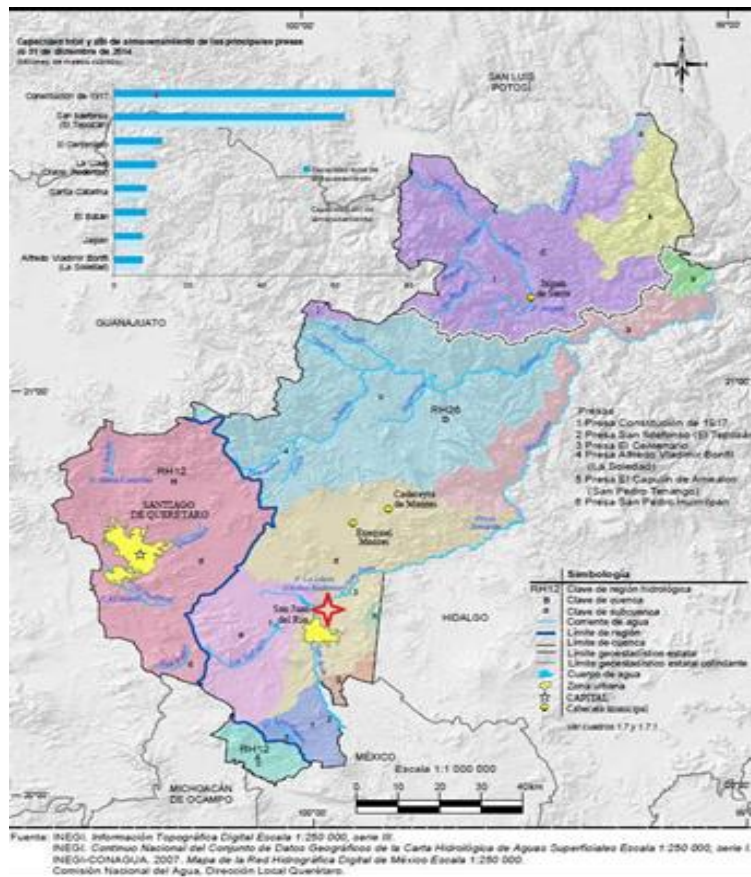


Figura 7.1. Mapa del sitio de colecta de la macrófita *Eichhornia crassipes* ubicada en el Lago El Divino Redentor (estrella roja), San Juan del Río Querétaro.

Este lago cuenta con un abundante crecimiento de la macrófita acuática *Eichhornia crassipes*, además, se tiene un fácil acceso, así como la disponibilidad de colectar hasta 10 kg de planta sin necesidad de un permiso especial a lo largo de todo el año.

7.2.- Colecta de planta

Con el fin de contar con la suficiente cantidad de biomasa para todo el proceso de experimentación, se colectaron aproximadamente 9 kg de *Eichhornia crassipes* viva. La planta completa (raíz, tallo y hojas) fue tomada manualmente con el uso de guantes de plástico y guardada en bolsas de plástico. Las bolsas, una vez llenas, se cerraron herméticamente para evitar contaminación por otro medio y fueron trasladadas al laboratorio de Geoquímica de Aguas en el Centro de Geociencias Campus Juriquilla, UNAM.

En el laboratorio los 9 kg de *Eichhornia crassipes* fueron lavados manualmente, utilizando primero agua de grifo para quitar restos de lodo, tierra, insectos y polvo. Después se realizaron tres lavados con el uso de agua de osmosis inversa (RO, por sus siglas en inglés) y por último tres lavados con agua desionizada. Terminando estos exhaustivos lavados, la planta se cortó manualmente (siempre con el uso de guantes limpios) con el fin de evitar su descomposición y acelerar el proceso de secado.

7.3.- Preparación de la biomasa

La planta ya seca a temperatura ambiente fue colocada en bandejas de vidrio. Estas bandejas con la muestra fueron introducidas en un horno con una temperatura regulada de 60 °C. Las muestras se dejaron secar aproximadamente por 24 horas y fueron retiradas del horno una vez que se mostraron quebradizas y sin presencia de humedad. Al salir del horno, las muestras fueron sometidas a un proceso de molienda con el uso de un molino de aspas. Terminado el proceso de molienda, la muestra se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula de 0.15 mm (tamiz malla 100). Se homogeneizó el total de la muestra dentro de una bolsa de polietileno limpia y sellada.

La mitad de la muestra se pre-trató térmicamente a una temperatura de 300 °C en una mufla con el uso de dos rampas, la primera con duración de una hora desde temperatura ambiente hasta los 150 °C, la segunda rampa desde los 150 °C hasta los 300 °C en una hora (2.5 grados por minuto). Una vez alcanzada esta temperatura, se dejó la muestra por dos horas y luego se dejó enfriar por una hora.

La cantidad de muestra pre-tratada térmicamente se pesó en una balanza analítica. El material obtenido fue guardado en una bolsa Ziploc de plástico, para evitar su contaminación, hasta que fue usada para los experimentos de adsorción, Figura 7.2.

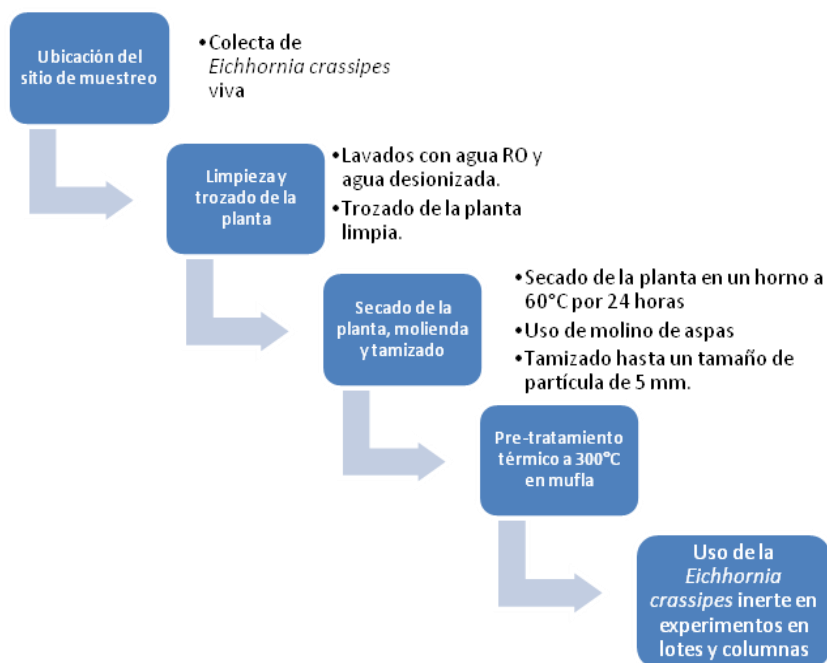


Figura 7.2. Diagrama de proceso de colecta de *Eichhornia crassipes* viva hasta el pre-tratamiento térmico a 300 °C.

Preparación de la muestra seca a 60 °C para su análisis elemental por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

Para el análisis por ICP-OES de los elementos presentes en la biomasa seca a 60 °C la muestra fue sometida a digestión bajo las siguientes condiciones: Se pesaron 0.2 g de muestra y se vaciaron en vasos de teflón Xpress para digestión en microondas. Después se agregaron 7 mL de HNO₃ grado Instra CAT 9598-34. También se preparó una muestra a la que se le agregaron 250 µL de estándar QCS-26 High Purity con una concentración de 100 mg/L, con el fin de fortificarla.

La muestra se introdujo en un equipo de microondas MarsXpress marca CEM durante 2 etapas de 15 minutos c/u. En la primera etapa se alcanzó una temperatura de 162 °C y en la segunda etapa la temperatura alcanzada fue de 175 °C. Posteriormente, la muestra fue filtrada y aforada a un volumen de 50 mL con agua desionizada. Para preservarla se guardó bajo refrigeración a una temperatura de 4 °C hasta su análisis.

7.4.- Caracterización de la biomasa seca a 60 °C y cuantificación de los elementos

La determinación de la concentración de los elementos presentes en la biomasa seca a 60 °C se realizó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) empleando un equipo iCAP 6500 Series, Thermo Scientific. Las condiciones de trabajo fueron: gas argón, estándar interno de itrio grado Instra a una concentración de 1 mg/L, estándares EPA 200.7 (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Tl, V, Zn) y estándares para elementos mayores (Ag, Ca, K, Mg, Na y S).

En el equipo, se comenzaron a analizar los estándares verificando que se obtuviera la concentración teórica (concentración de cada estándar). En el ANEXO 1 se muestra la curva de calibración. Después de analizar todos los estándares, se deja el capilar dentro de HNO₃ al 2% alrededor de dos minutos y se calcula el índice de detección. El siguiente paso fue medir el blanco y después la muestra que se obtuvo de la digestión.

La exactitud o mejor dicho la inexactitud debe ser tan pequeña como sea posible para que el valor medido se aproxime al de referencia, o sea, la recuperación debe acercarse al 100%, (www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s15.htm).

Cada elemento que se presenta dentro del rango de 100 +/- 25% en porcentaje de recuperación, y que tuviera una concentración por arriba del límite de detección y cuantificación es considerado como elemento presente en la muestra con un valor de concentración confiable.

Cabe destacar que se hicieron dos o tres determinaciones de cada elemento pero tomando en cuenta diferente valor de λ , por lo cual fue necesario realizar curvas de calibración y el uso de la ecuación de la recta para encontrar la señal que presentara mejor correlación. El resultado se reporta junto con su valor de concentración. La correlación obtenida y tomada en cuenta siempre fue arriba de 0.99.

7.5.- Caracterización de la biomasa seca a 60 °C y pre-tratada a 300 °C.

Se determinaron los grupos funcionales presentes en la biomasa seca a 60 °C y pre-tratada a 300 °C empleando un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Las condiciones fueron: intervalo de 4,000 a 400 cm^{-1} , resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos.

Se preparó un blanco con KBr previamente seco (aproximadamente a 100 °C por una noche). Fueron pesados 0.1 g de KBr y mezclados con 0.003 g de biomasa para luego formar una pastilla (13 mm de diámetro).

La morfología de la biomasa se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio electrónico TM-1000, de Hitachi con filamento de tungsteno y detector de electrones retrodispersados. El equipo cuenta con un dispositivo de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) Oxford acoplado.

El área superficial de la biomasa se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un equipo Autosorb iQ2, la desgasificación se realizó a 50 °C con el objetivo de no dañar la muestra.

7.6.- Proceso de remoción: pruebas en lotes

Se realizaron pruebas en lotes para evaluar la capacidad de la biomasa para remover arsénico y cromo. Los experimentos consistieron en poner en contacto al adsorbente con una solución experimental del elemento a remover por un tiempo determinado y bajo agitación orbital en un equipo marca Felisa a 60 rpm. Para el arsénico las concentraciones usadas fueron de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L; mientras que para cromo fueron de 10, 30 y 50 mg/L. Posteriormente, se separó al sólido del líquido por medio de filtración usando membranas de celulosa marca Whatman de 0.45 μ . La concentración final de arsénico se determinó por ICP-OES y la de cromo por espectrometría de absorción atómica (AAS).

Las pruebas se realizaron variando los siguientes parámetros: pH, cantidad de biomasa, concentración del metal y tiempo de contacto. También se analizó el efecto de la fuerza iónica del medio y la cinética de remoción.

Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)

Se empleó un espectrómetro Aanalyst 300, Perkin Elmer. Las condiciones fueron: aire-acetileno, HNO₃ al 2% como blanco y estándares certificados para cromo bajo el método EPA 7190, Slit de 0.70, $\lambda = 357.9$ nm, E = 74, cc (concentración característica)= 4 mg/L = 0.175 abs y un MCL (muestra de control de laboratorio). En el ANEXO 2 se muestra la curva de calibración. Se realizó una réplica por cada prueba en lote.

En el equipo se orientó la flama para obtener una medición óptima de la muestra. Se calibró el equipo midiendo un blanco de HNO₃ al 2%, si se obtiene alguna señal de absorbancia, se considera como ruido y se vuelve a analizar el blanco, con éste segundo análisis se elimina el ruido y se obtiene una medida de absorbancia de cero. A continuación fueron medidos los estándares de la curva de calibración preparada para el cromo, generando un gráfico con su correspondiente coeficiente de correlación. Al terminar de medir todos los estándares de la curva de calibración, así como el MCL, se volvió a analizar otro blanco para limpiar el equipo y continuar con el análisis de la siguiente muestra.

Preparación de las soluciones experimentales

Para la preparación de las soluciones experimentales se utilizó un estándar de arsénico con una concentración de 1000 mg/L, marca Inorganic Venture. A partir de este estándar, se prepararon tres soluciones experimentales de arsénico a las concentraciones: 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L. El aforo se llevó a cabo con agua desionizada. El pH se ajustó a los valores de 4, 5 y 6 con el uso de un estándar de HCl 0.1 N (NMX-AA-036-SCFI-2001) y un estándar de NaOH 0.1N (NMX-AA-036-SCFI-2001). Las soluciones experimentales de arsénico se guardan en un refrigerador a una temperatura de 4 °C para preservarlas.

Para el caso del cromo las soluciones experimentales se prepararon a partir de un estándar que contenía 1000 mg/L, marca Perkin Elmer Pure. Se obtuvieron tres soluciones experimentales de cromo a las concentraciones de: 10, 30 y 50 mg/L, a los pH's de 4, 5 y 6, de la misma manera que la descrita para el arsénico.

Variables que afectan el proceso de adsorción

Se determinó el efecto sobre el proceso de adsorción de las siguientes variables: pH, se usaron estándares a pH 4, 5 y 6; tiempo de contacto con un experimento a 60 minutos, un segundo experimento a 120 minutos y un último experimento a 180 minutos; en cuanto a dosis, se usaron 0.075, 0.15 y 0.25 g del sorbente en 15 mL de solución experimental, todo a las tres concentraciones de los dos elementos.

Cada serie de experimentos fue controlada por medio de blancos que consistieron en 15 mL de agua desionizada en contacto con la misma cantidad de biomasa usada. Se realizaron dos réplicas de cada experimento en el que se varió el pH, una a los tres tiempos de contacto y una para la dosis. Con esto se verificó que el porcentaje de remoción obtenido fuera igual o tuviera una diferencia de $\pm 5\%$, con una desviación estándar máxima de 5.

También se determinó el efecto de la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción. Para ello se adicionó a las tres soluciones experimentales de arsénico y cromo NaCl a concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1M y se llevaron a cabo experimentos en lotes. El pH usado fue de 6, con una dosis de adsorbente de 0.075 g en 15 mL de solución y un tiempo de contacto de 120 minutos. Para todas las pruebas se realizaron blancos en los que se pusieron en contacto 15 mL de solución de NaCl a las tres concentraciones con 0.075 g de biomasa. No se realizaron réplicas.

Cinética de sorción

En matraces Erlenmeyer que contenían 0.075 g de biomasa se adicionaron 15 mL de estándar preparado de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L a pH 6. Para el caso de la cinética de sorción de cromo se usó una concentración de 30 mg/L a pH6. Cada matraz utilizado se colocó en un agitador orbital a una velocidad de 60 rpm durante diferentes tiempos de contacto, los cuales fueron: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 40, 50, 60, 120 y 180 minutos. Se obtuvieron un total de 15 muestras las cuales fueron filtradas y analizadas por ICP-OES para determinar la concentración final de arsénico y AAS para determinar la concentración final de cromo.

Competencia

Se efectuaron pruebas para determinar la competencia entre los dos elementos usando dos concentraciones: una solución experimental con una concentración de 0.6 mg/L de arsénico y 0.6 mg/L de cromo, y otra solución experimental con una concentración de 10 mg/L de arsénico y 10 mg/L de cromo. Ambos fueron ajustados a pH 6.

Las pruebas fueron por lotes, agregando 0.075 g de biomasa inerte y 15 mL de cada solución experimental. También se preparó un blanco con la misma cantidad de biomasa y con 15 mL de agua desionizada. El tiempo de agitación fue de 120 minutos. Al cumplirse el tiempo de contacto, las muestras fueron filtradas y analizadas por ICP-OES para la medición de arsénico y por AAS para la medición de cromo.

7.7.- Experimentos en columnas

Los experimentos se llevaron a cabo con el uso de columnas de vidrio de lecho fijo con un flujo ascendente y usando a la biomasa pre-tratada a 300 °C. Para el arsénico se usaron soluciones a las concentraciones de 0.3 y 0.6 mg/L a pH 6. En cuanto al cromo se usaron soluciones a las concentraciones de 0.6, 10 y 30 mg/L a pH 6.

Preparación de la columna

Cada columna se preparó utilizando una pipeta de vidrio Pasteur de 7.5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro. Para evitar la pérdida de biomasa y obtener un empaque homogéneo de ésta, se colocó fibra de vidrio en la base de cada pipeta con ayuda de una espátula. Al estar completamente compacta la fibra de vidrio y con una base uniforme, se pesó la cantidad de adsorbente necesaria para cada prueba y fue colocada con ayuda de un papel para pesado, envolviendo la biomasa en el papel e introduciendo el papel dentro de la pipeta, dejando caer toda la biomasa. Para evitar la pérdida de biomasa por arrastre al entrar en contacto con la solución experimental, se colocó un tapón de fibra de vidrio que además, logró que la biomasa se encontrara bien compactada y con una altura y constitución uniforme.

El flujo de cada solución experimental fue ascendente y se logró con ayuda de una bomba peristáltica marca Ismatec, se programó la velocidad para cada prueba (en rpm) y se recolectó una muestra una vez que ésta pasó por la columna. La solución obtenida fue recolectada a diferentes tiempos y fueron analizadas para determinar la concentración de arsénico y cromo.

Efecto del caudal de la bomba en el proceso de adsorción

Se determinó el efecto que tiene el caudal de la bomba con el uso de dos velocidades, una a 5 rpm y otra a 10 rpm. En términos de flujo, 5 rpm es igual a 0.043 mL/min y 10 rpm es igual a 0.085 mL/min.

8. RESULTADOS Y DISCUSION

8.1.-Caracterización de la biomasa

Con el fin de conocer las características generales de la biomasa ésta fue analizada por diversas técnicas. Se usó la espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES) para conocer qué elementos contenía la planta seca a 60 °C. Por espectroscopía de infrarrojo (IR) se identificaron los principales grupos funcionales característicos de la planta y su modificación con el pre-tratamiento térmico. Se determinó su área superficial por el método BET antes y después de su pre-tratamiento térmico y, para determinar cambios morfológicos debidos al calentamiento, se examinó a la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C y pre-tratada térmicamente a 300 °C por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Espectroscopía de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Se observó que la planta contiene inicialmente calcio (69.1 mg/L o 17246.9 mg/Kg) y potasio (163 mg/L o 40883.4 mg/Kg) como los elementos más abundantes. Se cuantificó también la presencia de arsénico y cromo entre otros elementos, Tabla 8.1.

Elemento	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/Kg)
As 1890	0.011	2.8
B 2497	0.079	19.8
Be 3130	0.001	0.2
Cd 2144	0.001	0.3
Co 2286	0.035	8.6
Cr 3578	0.010	2.5
Cu 3247	0.015	3.6
Mo 2020	0.009	2.3
Ni 2316	0.069	17.3
Pb 2203	0.004	3.7
Se 1960	0.004	0.9
Tl 3519	0.028	7.0
V 2924	0.026	6.4
Zn 2138	0.107	26.6

Tabla 8.1. Elementos determinados en la *Eichhornia crassipes* seca a 60°C por ICP-OES.

Parámetros de control de calidad

1.- Muestra de control de laboratorio (MCL).

La muestra de control de laboratorio permite conocer la variación entre un estándar certificado y el estándar utilizado en la medición en el equipo. Entre más cercanos se encuentren estos dos valores, será mayor la confiabilidad en los datos obtenidos en la medición de la muestra. La confiabilidad se relaciona con la capacidad de reproducir los resultados tantas veces sea necesario, por lo tanto se genera confianza. La Tabla 11.1 se encuentra en ANEXO 1 en donde se muestran las mediciones realizadas para la muestra de control de laboratorio. De acuerdo a los valores obtenidos entre el valor del certificado y el estándar de laboratorio en este estudio, las mediciones que fueron realizadas se consideran confiables.

2.- Límite de detección, de cuantificación y porcentaje de recuperación.

El límite de detección, expresado como concentración, está basado en la medida más pequeña que puede ser detectada con una certeza confiable en un procedimiento analítico (IUPAC, 1995).

El límite de cuantificación se define como la menor cantidad de analito que puede ser determinada cuantitativamente con una adecuada precisión y exactitud (Shrivastava y Gupta, 2011).

El porcentaje de recuperación es la cercanía a un estándar conocido, estableciendo un rango mínimo y máximo de los valores obtenidos en la medición de la muestra los cuales son tomados como confiables (<http://www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s15.htm>).

Los límites de detección, cuantificación y porcentaje de recuperación de la muestra para cada elemento se muestran en la Tabla 11.2 en ANEXO 1.

Con base en el porcentaje de recuperación de la muestra, en donde los límites aceptados son desde un 75% como mínimo hasta un 125% como máximo, fueron seleccionados los elementos presentes. Los elementos Ca y K presentaron porcentajes de recuperación fuera de los límites, sin embargo, se tomaron en cuenta para hacer notar que se encuentran con concentraciones altas en la muestra.

3.- Exactitud

La exactitud de la medición de cada elemento se considera buena, pues el porcentaje de recuperación se acerca al 100%. Sólo para los elementos Zn, Ca y K se tiene una exactitud baja.

4.- Precisión (o coeficiente de variación)

La precisión se tomó de las lecturas obtenidas de la desviación estándar dada por el equipo, la cual se muestra en la Tabla 11.3 en ANEXO 1.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

El espectro de infrarrojo obtenido para la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C obtenido se muestra en la Figura 8.1. En la Tabla 8.2 se muestra un resumen de las principales bandas identificadas. La presencia de una banda ancha a 3433 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de los grupos funcionales hidroxilo (OH); la banda a 2943 cm^{-1} es característica de vibraciones de estiramiento de los enlaces CH_2 ; a 1722 cm^{-1} se localiza la banda que corresponde a las vibraciones C=O que, junto con la de OH mencionada, indica la presencia de ácidos carboxílicos; la banda a 1652 cm^{-1} está relacionada con la flexión del grupo OH de moléculas de agua adsorbida; la banda a 1386 cm^{-1} corresponde a enlaces CH de alcanos y a 1070 cm^{-1} la banda se asocia a CO.

Entre los grupos funcionales identificados, el OH de ácidos carboxílicos ha sido considerado como uno de los responsables de llevar a cabo el proceso de adsorción de metales (Martínez *et al.*, 2013; Chatterjee y Schiewer, 2014; Volesky, 2007; Pacheco *et al.*, 2010). Sin embargo, al tratarse de un proceso complejo es muy probable que haya otros grupos funcionales involucrados que no se estén identificando por esta técnica.

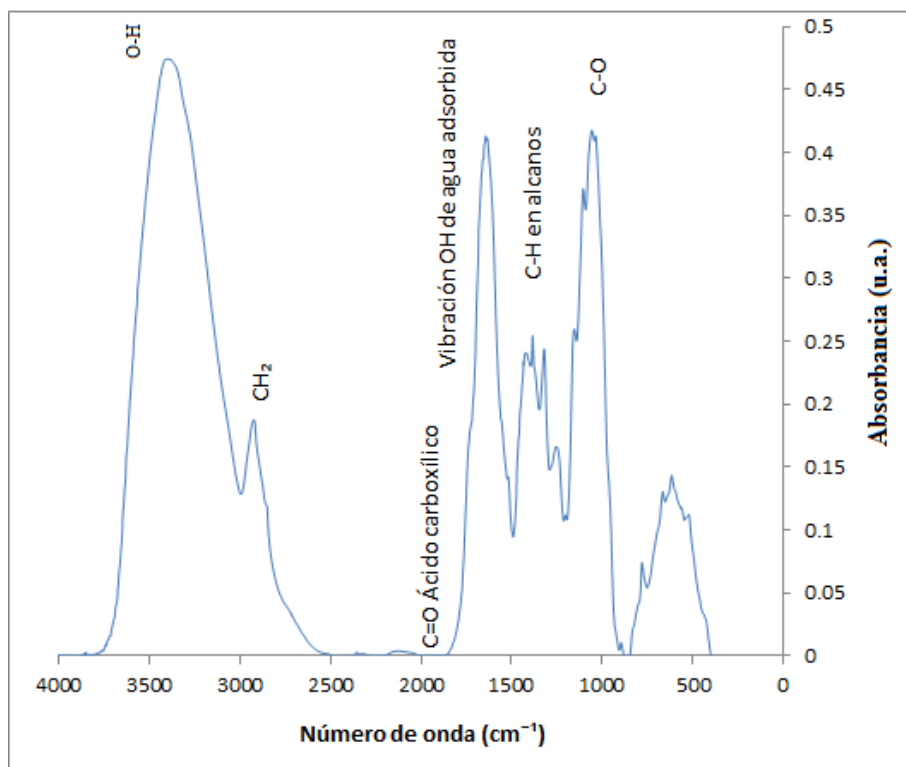


Figura 8.1. Espectro de infrarrojo de la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C

Biomasa Seca a 60 °C	Biomasa Pre-tratada a 300 °C	Grupo Funcional
Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)	
3433	3433	O-H
-	3290	NH ₂
2943	2922	CH ₂
-	2513	OH de esteres
1722	1795	C=O ácido carboxílico
1652	1600	Vibración OH de agua adsorbida
-	1427	CO ₃
1386	1319	C-H en alcanos
1070	-	C-O
-	1118	SiO
-	865	CO ₃
-	715	NH

Tabla 8.2. Principales bandas presentes en el espectro de infrarrojo de la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C y pre-tratada a 300 °C.

El espectro de infrarrojo de la *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C muestra importantes cambios con respecto a la seca a 60 °C, Figura 8.2. Se observa que la intensidad de la parte orgánica de la macrófita se reduce, con respecto a una de índole inorgánica, lo que se debe a la descomposición de la pared celular de la planta. Las bandas intensas a 1427 y a 865 cm^{-1} se correlacionan con la presencia de carbonatos, lo que ha sido reportado por Ding *et al.*, (2016) para la *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C, mientras que la banda de 1118 cm^{-1} corresponden a vibraciones SiO.

Dentro de la parte orgánica se observa la banda del C=O y se evidencian bandas adicionales como la que corresponde a vibraciones NH_2 a 3290 cm^{-1} y la de OH de ésteres localizada a 2513 cm^{-1} , que es característica de la pared celular. Además, se observa una banda a 715 cm^{-1} que puede corresponder a un grupo NH y que se correlaciona con la de NH_2 de aminas, este grupo también ha sido identificado como activo en el proceso de adsorción (Lin *et al.*, 2012).

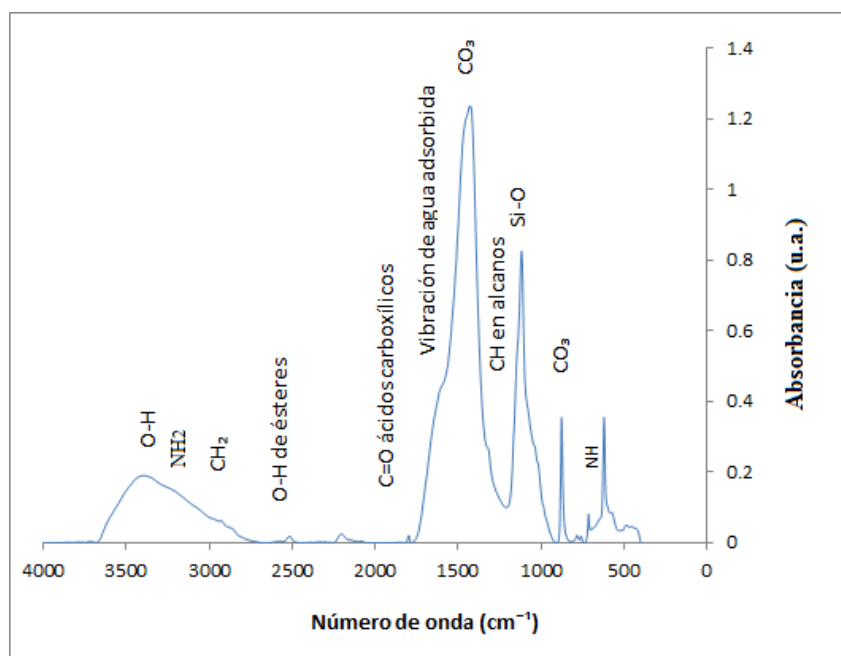


Figura 8.2. Espectro de infrarrojo de la *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C.

Microscopía Electrónica (SEM) y área superficial

En la Figura 8.3a, 8.3b y 8.3c se presentan imágenes SEM de la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C, se observa que está constituida por partículas heterogéneas de apariencia fibrosa y lisa, cuya área superficial se determinó en 1.1 m²/g. La Figura 8.3d, 8.3e y 8.3f corresponden a la biomasa después del pre-tratamiento térmico a 300 °C, las partículas presentan un menor tamaño y su apariencia es porosa. El tratamiento térmico aumentó 10 veces el área superficial alcanzando un valor de 13.3 m²/g, lo que se atribuye a la descomposición parcial de la parte orgánica de la macrófita. Los análisis por EDS mostraron la presencia de elementos como K, Cl y Ca para los dos tipos de biomásas, mientras que para la biomasa pre-tratada a 300 °C se detectó además la presencia de Si, lo que es congruente con lo observado por IR.

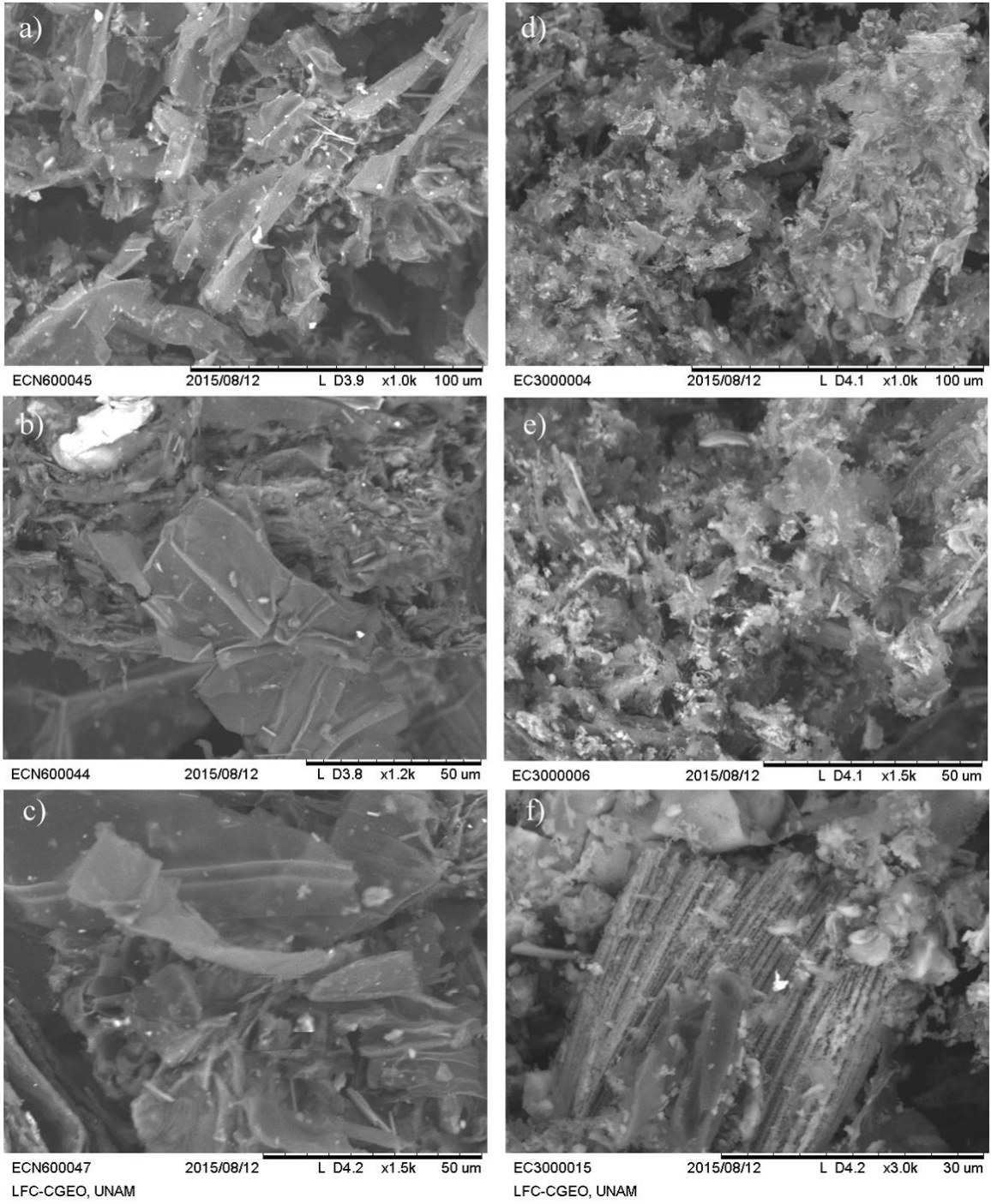


Figura 8.3. Imágenes SEM de la *Eichhornia crassipes* a), b) y c) seca a 60 °C y d), e) y f) pre-tratada a 300 °C.

Entre de los estudios realizados para la caracterización de *Eichhornia crassipes* seca, se encuentra la investigación de Atehortua y Gartner (2013). En el estudio de estos autores, se realizó un análisis por termogravimetría en donde la macrófita se calentó en una atmósfera oxidante a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C. En los resultados se observan pérdidas de masa significativas: la primera hasta 260°C donde ocurre la pérdida de agua y compuestos volátiles. La segunda entre 260°C y 400 °C, en la cual se descompone la hemicelulosa. La tercera por encima de 400°C incluye la descomposición de la celulosa y lignina restante. Estos datos concuerdan con el espectro de infrarrojo, obtenido en este trabajo, para la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C en donde se observó la disminución de los grupos OH, que corresponden a pérdida de agua, y de los grupos CH correspondientes con la descomposición de la hemicelulosa. Por medio de fluorescencia de rayos X determinaron que entre los elementos más abundantes se encuentran el potasio y el cloro, lo que también se encontró en este trabajo. Los autores determinaron un área superficial (BET) de 1.41 m²/g, el cual es muy similar al obtenido en este trabajo, que fue de 1.1 m²/g.

Un estudio realizado para la caracterización de la biomasa pre-tratada térmicamente a 300°C por Masto *et al.* (2013) presenta mediante la técnica de EDS y SEM que entre los elementos principales determinados se encuentra el potasio y cloro, así como un poco de silicio, lo que concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo.

Ding *et al.*, (2016) presentan la caracterización por infrarrojo de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C, en donde se muestra la banda intensa a 3433 cm⁻¹ característica de los grupos –OH. La banda a 1618 cm⁻¹, que está relacionada con la vibración –OH de agua adsorbida y a las vibraciones correspondientes C=O que indica la presencia de ácidos carboxílicos. El pico a 1434.8 cm⁻¹ y la banda cercana a 1083.8 cm⁻¹ puede ser atribuido a la vibración C-O o a la banda fuera del plano para carbonatos (CO₃), lo que es consistente con lo encontrado en este estudio.

8.2.- Proceso de remoción de arsénico: pruebas en lotes

Las concentraciones iniciales de arsénico a las cuales se realizó cada lote de experimentos fueron: 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L. Estos valores se determinaron con base en las concentraciones encontradas en la investigación realizada por Ortega-Guerrero (2009) en una cuenca hidrológica de 7,000 km², tributaria de la cuenca continental de Lerma-Chapala, denominada cuenca Alta del Río La Laja o cuenca de la Independencia. Las concentraciones más altas del metaloide reportadas se presentan en la porción noreste de la CI entre San Luis de la Paz y San Diego de la Unión, en donde éstas se encuentran entre 0.020 y 0.120 mg/L. En el suroeste de Dolores Hidalgo, la concentración alcanza un valor ligeramente superior a 0.3 mg/L, de acuerdo con éste estudio.

En un estudio realizado por Pérez-Villareal (2008) en el acuífero del Valle de Querétaro (acuífero que se encuentra dentro de los municipios de Santiago de Querétaro, Corregidora y una pequeña zona de El Marqués) se reportan concentraciones de arsénico de 0.03 mg/L.

Otro estudio realizado por Arellano-Aguilar *et al.*, en 2012 señala que en el estado de Jalisco, en donde la zona de estudio comprendió el tramo entre las ciudades de Ocotlán y la zona de Matatlán, fueron encontradas concentraciones de arsénico alrededor de un valor de 0.1 mg/L.

Las primeras pruebas se realizaron con las concentraciones iniciales de arsénico de 0.03 y 0.3 mg/L, a una dosis de biomasa seca a 60 °C de 0.075 g en 15 mL de solución. El pH usado fue de 6 y el tiempo de contacto de 120 minutos. La capacidad de remoción del biosorbente se evaluó en función del porcentaje de remoción, como se observa en la Figura 8.4.

Los resultados muestran que la biomasa inerte no removió al elemento cuando la concentración inicial fue de 0.3 mg/L, y sólo removió el 9.7% cuando la concentración inicial fue de 0.03 mg/L. Esto indica que los grupos funcionales de la biomasa no tienen afinidad por el metaloide.

A partir de estos resultados se decidió dar un pre-tratamiento térmico a la biomasa para tratar de hacerla "activa" para la remoción de arsénico. Trabajos previos indican que la activación térmica se lleva a cabo por arriba de los 200 °C (Masto *et al.*, 2013) por lo que se decidió dar a la biomasa un calentamiento a 300 °C durante 120 minutos.

Los resultados de los experimentos de adsorción, bajo las mismas condiciones, con la biomasa pre-tratada fueron muy diferentes. A la concentración inicial de arsénico de 0.03 mg/L se obtuvo un porcentaje de remoción del 83.4% y a la concentración inicial de 0.3 mg/L el porcentaje de remoción fue del 94.7%, diferencia observada en la Figura 8.4.

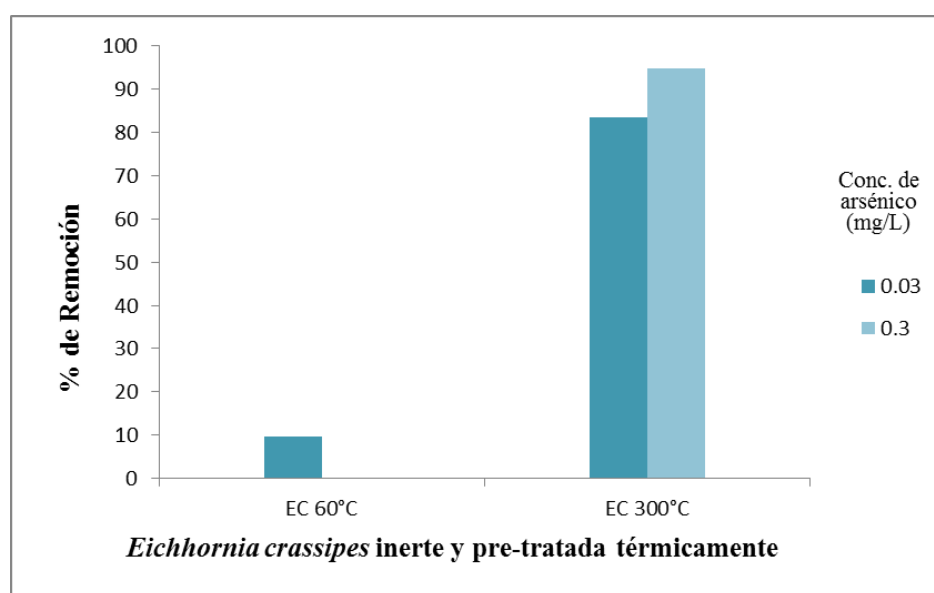


Figura 8.4. Porcentaje de remoción de arsénico a las concentraciones iniciales de 0.03 y 0.3 mg/L con el uso de *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C (EC 60 °C) y pre-tratada térmicamente a 300 °C (EC 300 °C).

A partir de estos resultados, se decidió utilizar como biosorbente a la *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C debido a que se obtiene un porcentaje mayor de remoción de arsénico (una diferencia de 9.7% con el uso de *Eichhornia crassipes* seca y entre un 83 y 94% con *Eichhornia crassipes* pre-tratada).

Efecto del pH en el proceso de adsorción

Uno de los parámetros más importantes para la remoción de un metal mediante biosorción es el valor de pH de la solución acuosa que contiene al elemento a remover, lo que se debe principalmente a la forma en la que se encuentran los grupos funcionales involucrados en la adsorción y a la especie química en la que se encuentre el elemento. Para determinar el efecto del pH sobre el proceso de adsorción de arsénico se hicieron experimentos en lote a valores: 4, 5 y 6.

Estos valores se determinaron tomando como base trabajos previos en los que se ha observado que la adsorción y retención de algunos elementos potencialmente tóxicos aumenta cuando se tiene un pH entre 3 y 5 (Algarra-Cuesta, 2015) y que a pH de 6 Rmali *et al.* (2005) obtuvieron un 95% de remoción de arsénico a una concentración inicial de 0.2 mg/L utilizando 30 mg/mL de *Eichhornia crassipes*.

En la Figura 8.5 se observa que la adsorción de arsénico por el sorbente sigue una tendencia similar para los tres pH usados, siendo más eficiente para concentraciones iniciales medias y altas del metaloide. A pH 4 y 5 y bajas concentraciones iniciales se alcanza una remoción de entre un 45 y 57 %, mientras que a concentraciones altas la remoción está por arriba del 65% llegando a remover más del 80%. Cuando el pH es de 6, la remoción es sensiblemente mayor para las tres concentraciones iniciales, alcanza el 80% para la concentración baja y supera el 90% para las concentraciones altas.

Para corroborar los resultados obtenidos de los lotes a pH 6, se realizó una réplica de cada uno. La desviación estándar obtenida fue de 3.2, 1.2 y 5 para la concentración inicial de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L respectivamente. Con estos resultados, se decidió continuar sin hacer más réplicas con el fin de no generar una mayor cantidad de residuos tóxicos.

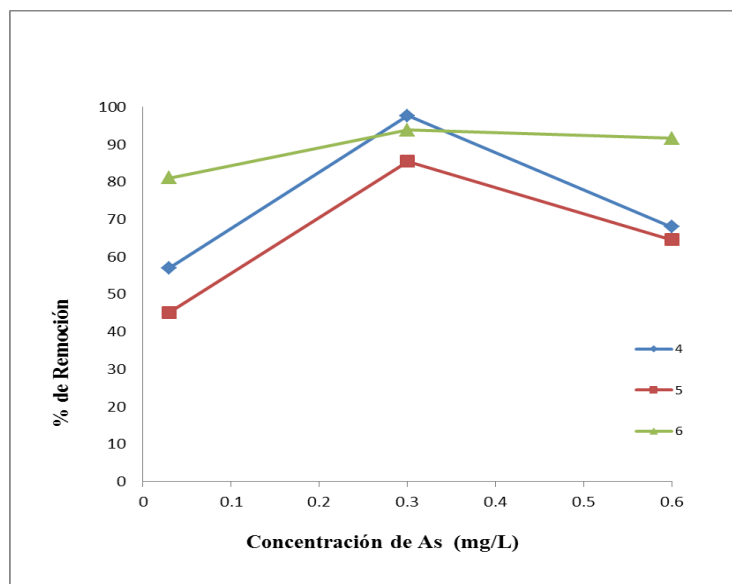


Figura 8.5. Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L y a valores de pH de 4, 5 y 6 con el uso de 0.075 g de biosorbente por 15 mL de solución.

Con estas pruebas y resultados, se definió el primer parámetro para los siguientes experimentos en lote, al obtenerse los más altos porcentajes de remoción a pH 6, el resto de los experimentos se llevaron a cabo a ese pH.

Estos resultados pueden compararse con la investigación realizada por Rmali *et al.*, (2005) en donde se realizaron pruebas a un pH de 6 y a una concentración de 0.2 mg/L de arsénico. Aunque la cantidad de biomasa utilizada por Rmali (2005) fue mucho mayor a la empleada en este trabajo (0.45 g de raíces secas de *Eichhornia crassipes* por 15 mL de solución), se obtuvo un porcentaje de remoción del 95% para el arsénico (V).

Otro estudio realizado por Marín-Allende (2010) infiere que la máxima remoción de arsénico (V) se realiza a un pH de 9 obteniendo un porcentaje de remoción máximo de 72%. La concentración de arsénico en este caso fue de 0.1 mg/L con el uso de una cantidad de *Eichhornia crassipes* de 0.1 g y con un tiempo de contacto de tan solo 60 minutos.

A un pH igual a 6, presenta un porcentaje de remoción de 63%. Es importante mencionar que el biosorbente solamente fue secado hasta una temperatura de 70°C, y no fue pre-tratada térmicamente.

En la investigación realizada por Bang *et al.* (2005) con el uso de TiO₂ como adsorbente, a un pH de 6, con una dosis de 1 g/L y a una concentración inicial de 0.3 mg/L, el máximo porcentaje de remoción reportado es de 99%.

Otros resultados de remoción de arsénico con diferentes adsorbentes se muestran en la Tabla 8.3.

Adsorbente	pH	Concentración inicial (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Referencia
Arena recubierta con óxido de hierro	7.6	1	95	Thirullavukkarasu <i>et al.</i> , 2002
Al ₂ O ₃ /Fe(OH) ₃	8.2-8.9	0.05	81.5	Hodi <i>et al.</i> , 1995
TiO ₂	6	0.3	99	Bang <i>et al.</i> , 2005
Alginato (extraído de algas marinas) con recubrimiento de Fe ₂ O ₃	7	0.05	99.4	Zouboulis y Katsoyiannis, 2002
Carbón activado marca Matriz kx con óxido de hierro	*	0.03	66.6	Glibota, 2005
Raíces secas de <i>Eichhornia crassipes</i>	6.9-8	0.3	90	Govindaswamy <i>et al.</i> , 2011
Raíces secas de <i>Eichhornia crassipes</i>	6	0.2	95	Rmali <i>et al.</i> , 2005

Tabla 8.3. Tabla comparativa entre diferentes adsorbentes en la adsorción de arsénico (V)

Por lo tanto, con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C y el uso de soluciones experimentales de arsénico ajustadas a un pH de 6, es posible obtener porcentajes de remoción entre 81.1% y 93.8% (dependiendo de la concentración de arsénico), lo que hace a este adsorbente competitivo con materiales de similares como la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C y con algunos de diferente naturaleza, como el TiO₂.

Especiación

Se elaboraron los diagramas de especiación a las condiciones elegidas para determinar en qué forma química se encuentra el arsénico en solución.

Los diagramas se realizaron con el uso de los programas Phreeqc Interactive y Notepad++ (https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/). Se revisaron las bases de datos: sit.dat, T_H.dat, Wateq4f.dat, frezchem.dat, iso.dat, LLNL.dat, minteq.dat, phreeqc.dat, pitzer.dat y pitzer_old.dat y minteq.v4.dat. Esta última contiene la mayor cantidad de información para especies relacionadas con arsénico, por lo que fue la que se utilizó. Se realizó la determinación de las especies de arsénico presentes en una solución acuosa a las concentraciones utilizadas en este estudio: 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L desde pH 1 a 14.

A pH 4 la especie predominante en solución a las tres concentraciones es H_3AsO_3 en donde el arsénico se encuentra como As (III), Tabla 8.4. A pH 5 y 6 predomina el arsénico (V) como $H_2AsO_4^-$, ANEXO 11 (Figuras 11.1 a 11.8). Esto indica que el sorbente es capaz de remover tanto arsénico tres, que es la especie más tóxica, como arsénico cinco. El que a diferente pH se encuentren diferentes especies de arsénico, podría explicar el efecto de esta variable en el proceso de adsorción. A pH 6, que es en donde la eficiencia del proceso es mayor, predomina en solución la especie con carga $H_2AsO_4^-$ que podría adsorberse más fácilmente que la especie neutra H_3AsO_3 que predomina a pH 4.

pH	Especie predominante	Estado de oxidación del As
4	H_3AsO_3	+3
5	$H_2AsO_4^-$	+5
6	$H_2AsO_4^-$	+5

Tabla 8.4. Especiación de arsénico a los valores de pH y concentraciones trabajadas.

Mecanismo de adsorción

Al encontrarse el arsénico como $H_2AsO_4^-$ y no solamente como As (V), es posible inferir que la adsorción pudiera estar llevando a cabo gracias al grupo amino ($>NH$) identificado en el espectro de infrarrojo para la biomasa pre-tratada térmicamente a 300 °C (Figura 8.2).

Este grupo se carga positivamente cuando se protona, por lo que es capaz de atraer aniones si el pH del medio desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen (Martínez *et al.*, 2013).

El pKa del grupo amino es de 13, Volesky (2007), es decir, es mucho mayor que el pH trabajado por lo que en estas condiciones estos grupos se encuentran protonados y podrían interaccionar con el arsénico electrostáticamente formando complejos de esfera externa según la siguiente reacción:



en donde B es el biosorbente en cuya superficie se encuentran los grupos >NH.

Como ya se observó, el pre-tratamiento térmico del material podría favorecer que el grupo amino gane presencia en la superficie del biosorbente al eliminar parte de la materia orgánica original y al generar una mayor área superficial.

Efecto del tiempo de contacto en el proceso de adsorción

El siguiente parámetro a determinar fue el tiempo de contacto entre la biomasa y la solución, en el que la remoción es efectuada de forma más eficiente. Se realizaron experimentos a tres diferentes tiempos de contacto: 60, 120 y 180 minutos. El tiempo de 120 minutos fue determinado con base en los estudios realizados por Rmalli *et al.* (2005) en donde se obtiene un 95% de remoción de arsénico. Los tiempos de 60 y 180 minutos son parte del diseño experimental en este trabajo, en donde se definió un tiempo de contacto menor (60 minutos) y uno mayor (180 minutos) con el fin de determinar si existía alguna variación en el porcentaje de remoción.

El porcentaje de remoción se ve más afectado a bajas concentraciones iniciales de arsénico, siendo más de un 20% mayor a los 120 minutos que a los 60 y que a los 180, alcanzando un valor de 80.8%, Figura 8.6. A concentraciones iniciales medias el porcentaje de remoción fue un 13% mayor a los 120 que a los 60 minutos y no se observó cambio a los 180 minutos, obteniéndose un porcentaje de remoción mayor al 90%.

A una concentración de 0.6 mg/L, el porcentaje de remoción fue prácticamente el mismo para los tres tiempos de agitación, superando el 90%.

Para este experimento se realizaron dos réplicas a 120 minutos obteniéndose una desviación estándar de 3.5, 1.9 y 5 para las concentraciones iniciales de arsénico de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L. Se considera que 120 minutos es el tiempo de contacto óptimo para la remoción de arsénico (Figura 8.6).

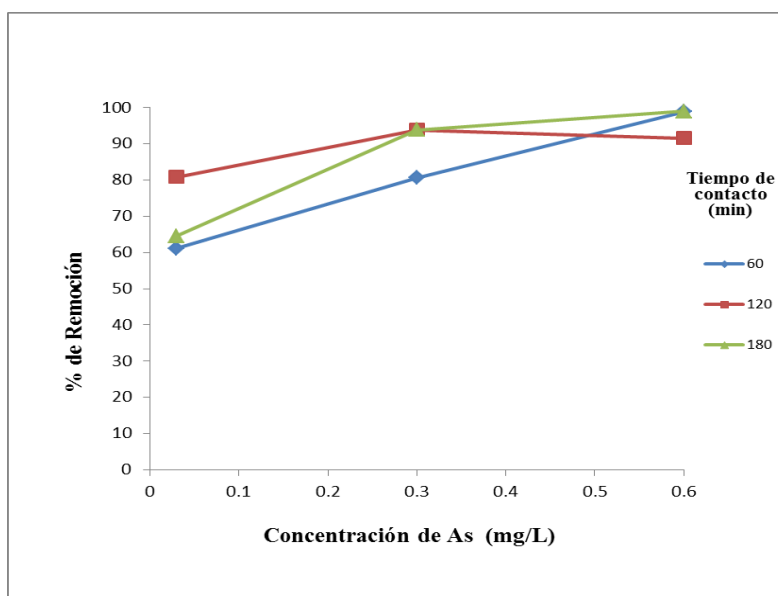


Figura 8.6. Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L y a tiempos de contacto de 60, 120 y 180 minutos con el uso de 0.075 g de adsorbente en 15 mL de solución.

Estos resultados son comparables a los que obtuvieron Rmali *et al.*, (2005), quienes removieron más del 90% del metaloide con raíces secas de *Eichhornia crassipes* en 60 minutos cuando la concentración inicial era de 0.2 mg/L. Por otro lado, el desempeño de la macrófita también es comparable al de sorbentes de origen inorgánico como la arena recubierta con óxido de hierro que estudiaron Thirullavukkaarasu *et al.* (2002). Con este material removieron entre el 85%-90% con un tiempo de contacto de 60 minutos a un pH de 6, sin embargo, el equilibrio se alcanza hasta las 6 horas con un porcentaje de remoción máximo de 95%.

Efecto de la dosis de biomasa en el proceso de adsorción

Otro parámetro importante en el proceso de adsorción es la dosis, es decir, la cantidad de sorbente en un volumen de solución que contenga al sorbato. Para determinar la dosis óptima se utilizaron 0.075, 0.15 y 0.25 g de sorbente en 15 mL de solución experimental de arsénico. El pH utilizado fue de 6 con un tiempo de agitación de 120 minutos. La cantidad de 0.075 g y 0.15 g de biomasa fue determinada con base en los estudios realizados por González-Sánchez (2011) en donde se adsorbe cadmio con *Eichhornia crassipes* seca y se obtiene un porcentaje de remoción mayor al 94%. Estas dosis son sensiblemente más bajas que la usada por Rmali *et al.* (2005), 0.45g/15 mL, por lo que se decidió probar también con el valor intermedio de 0.25 g de biomasa.

El mayor porcentaje de remoción de arsénico, para las tres concentraciones iniciales, se obtuvo con la dosis más baja, 0.075 g en 15 mL de solución, Figura 8.7. Con esta dosis se removió el 81.1% a bajas concentraciones iniciales, el 94.8% a concentraciones iniciales medias y el 91.6% a concentraciones iniciales altas. Para la concentración inicial más baja de arsénico con el uso de dosis de biomasa más altas, el porcentaje de remoción disminuyó hasta el 68%, mientras que para las concentraciones media y alta el porcentaje no presentó variaciones significativas.

Se realizaron dos réplicas para cada concentración con una dosis de biomasa de 0.075 g, las desviaciones estándar estimadas fueron de 4.8, 4.3 y 5 para las concentraciones iniciales de arsénico de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L respectivamente. Se toma la dosis de 0.075g en 15 mL de solución como la dosis óptima.

El descenso en el porcentaje de remoción al tenerse una mayor cantidad de biomasa, puede deberse a la formación de aglomerados entre las partículas de la biomasa reduciendo el área de adsorción. Resultados similares fueron obtenidos para la biosorción de cobre en el microorganismo *Sphaerotilus natans* (Esposito *et al.*, 2001) y para cadmio en el hongo *Aspergillus niger* (Barros *et al.*, 2003).

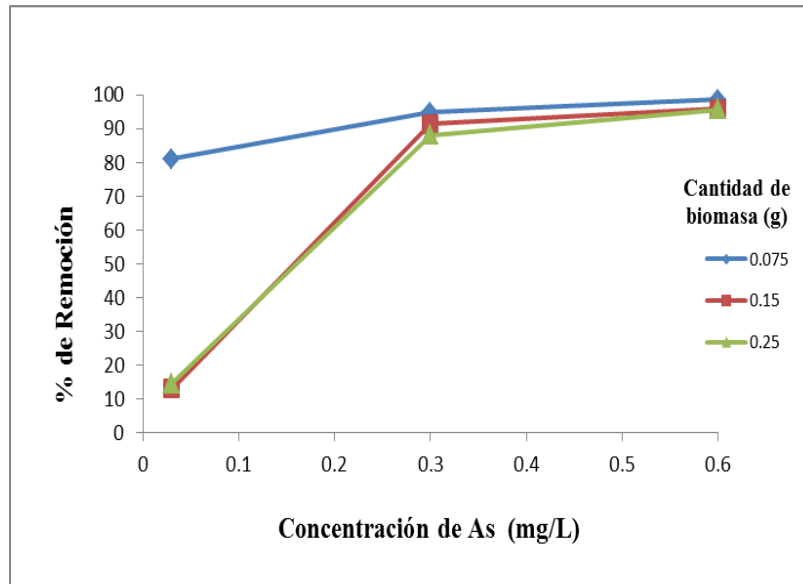


Figura 8.7. Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L y con dosis de biomasa de 0.075, 0.15 y 0.25 g en 15 mL de solución.

Interferencias físicas en el proceso de adsorción

Se asume que la principal interferencia física es la fuerza electrostática entre partículas del biosorbente, lo que hace que se formen aglomerados que disminuyen su área expuesta disminuyendo la interacción con el sorbato y obteniéndose un menor porcentaje de remoción cuando se tiene mayor cantidad de biosorbente.

Interferencias químicas

Las interferencias químicas que pueden asumirse están presentes en el proceso de adsorción son las especies que se encuentran en mayor porcentaje después de la especie principal, ocasionando una competencia que puede disminuir el porcentaje de remoción. Los diagramas de especiación se encuentran en el ANEXO 11, Figuras 11.1 a 11.8.

Concentraciones obtenidas

Las concentraciones de arsénico obtenidas después del proceso de remoción llevado a cabo a pH de 6, con un tiempo de contacto de 120 minutos y una dosis de biomasa de 0.075 g en 15 mL de solución se resumen en la Tabla 8.5. Como puede observarse, la *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C remueve eficientemente arsénico de un medio acuoso por debajo de los límites establecidos en las normas mexicanas NOM-001-SEMARNAT- 1996 que es entre 0.1 y 0.4 mg/L para descargas de agua y NOM-027-SSA1-1994 modificada en 2000 para agua potable que es de 0.025 mg/L para concentraciones iniciales de 0.03 y 0.3 mg/L.

Concentración inicial en la solución (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Concentración final en la solución (mg/L)
0.03	81.1	0.006
0.3	93.8	0.02
0.6	91.6	0.05

Tabla 8.5. Concentraciones iniciales y finales de arsénico después de la remoción con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C como biosorbente.

Dado que cada tipo de agua presenta características únicas, antes de aplicar esta tecnología en un agua específica se recomienda efectuar los ensayos pertinentes que garanticen una remoción de arsénico apropiado.

Efecto de la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción

La fuerza iónica del medio en donde se lleva a cabo la adsorción nos permite evaluar el desempeño de la biomasa cuando existen más iones presentes. Entre los iones más comunes en los cuerpos de agua están los provenientes de sales, como el cloruro de sodio, por lo que se decidió utilizarlo para modificar la fuerza iónica del medio y determinar su efecto.

En la Figura 8.8 se presentan los resultados obtenidos del porcentaje de remoción de arsénico en presencia de NaCl a tres concentraciones: 0.001, 0.01, 0.1M y en su ausencia.

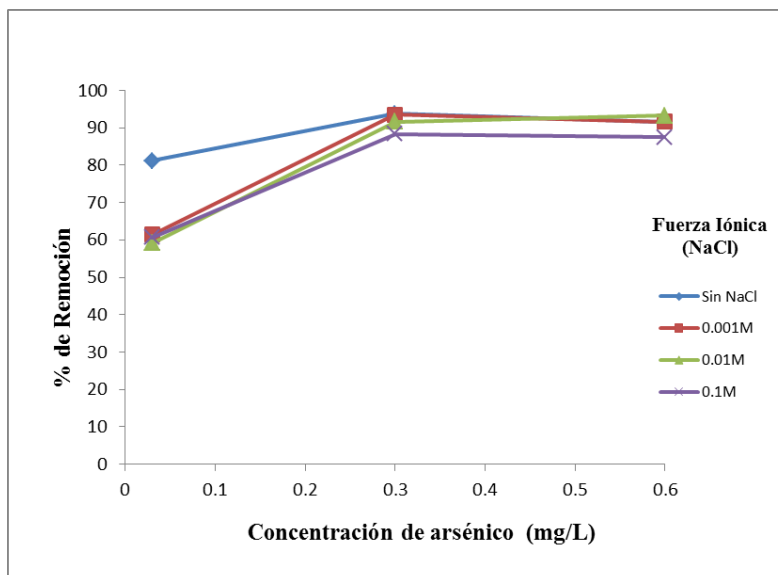


Figura 8.8. Porcentaje de remoción de arsénico a concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L en presencia de NaCl a las concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1M.

El efecto del NaCl, se observa sólo a bajas concentraciones iniciales del metaloide, disminuyendo en un 20% el porcentaje de remoción (de 81% a 60% aproximadamente), lo cual puede ocasionarse por una competencia entre los iones presentes en la solución (Figura 11.4 a 11.8, ANEXO 11).

Para concentraciones media y alta no hay efecto significativo, lo que es congruente con el mejor desempeño del sorbente a altas concentraciones iniciales del contaminante. Esta tendencia es la misma a las tres concentraciones de cloruro de sodio, lo que indica que no existe competencia entre los iones añadidos y los del arsénico.

Isotermas de adsorción para arsénico

Los datos obtenidos en los experimentos en lotes, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución a las concentraciones de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L de arsénico y 120 minutos de tiempo de contacto a los tres diferentes valores de pH (4, 5 y 6), se modelaron según tres diferentes isotermas: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich para determinar si existía un buen ajuste a alguna de ellas y tener conocimiento sobre el tipo de superficie y el proceso de adsorción que se lleva a cabo.

Isoterma de Langmuir

Los datos para la isoterma de Langmuir (en color azul) mostraron una correlación muy baja con una r^2 de 0.2167, Figura 8.9. Un valor óptimo de r^2 tiene un valor igual a 1 o muy cercano a éste, por lo cual se concluye que no existe correlación. Esto indica que el proceso de sorción del arsénico no puede describirse según este modelo.

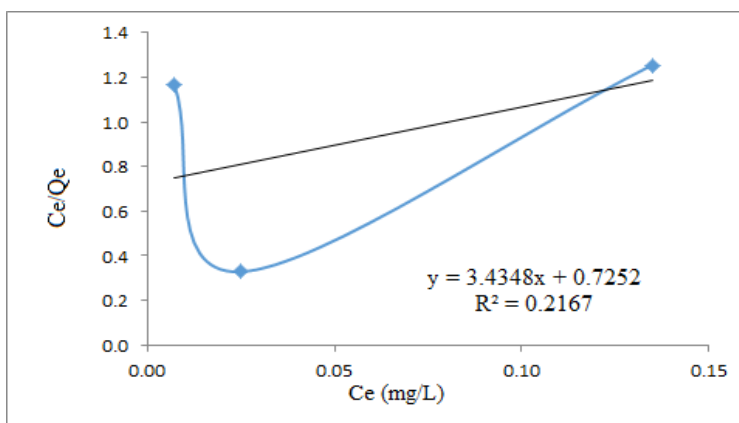


Figura 8.9. Isoterma de Langmuir para arsénico a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

Isoterma de Freundlich

Se realizaron los cálculos para la isoterma de Freundlich (en color azul) obteniéndose una buena correlación de los datos a pH 5 y 6, Figura 8.10 y Tabla 8.6. Los valores de n (cerca de o por arriba de 1) indican que para estas condiciones la intensidad de la adsorción es similar. Los datos obtenidos a pH 4 no se pueden describir según este modelo ya que la correlación fue muy baja (0.1670). Esto indica que el proceso de adsorción es diferente, lo que es congruente sabiendo que la especie que se adsorbe es H_3AsO_3 en lugar de $H_2AsO_4^-$ que se encuentra en solución a pH 5 y 6.

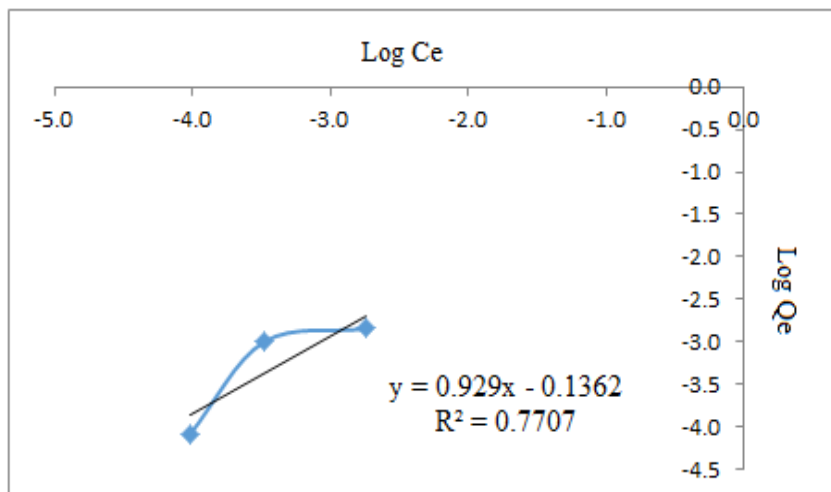


Figura 8.10. Isotherma de Freundlich para arsénico a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

pH	K_f (mmol/g)	$1/n$	n	r^2
5	2.61	0.80	1.25	0.8814
6	0.7308	1.08	0.92	0.7707

Tabla 8.6. Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de arsénico a diferentes valores de pH.

Isotherma de Dubinin-Radushkevich

Se realizaron los cálculos para la isoterma de Dubinin-Radushkevich y se obtuvo una correlación muy similar a la obtenida para Freundlich a los diferentes valores de pH trabajados, Figura 8.11 y Tabla 8.7. Nuevamente los datos a pH 5 y 6 se ajustan al modelo, pero no los correspondientes a pH 4 (con un valor de r^2 de 0.1313), de donde se infiere que bajo estas condiciones el proceso es diferente.

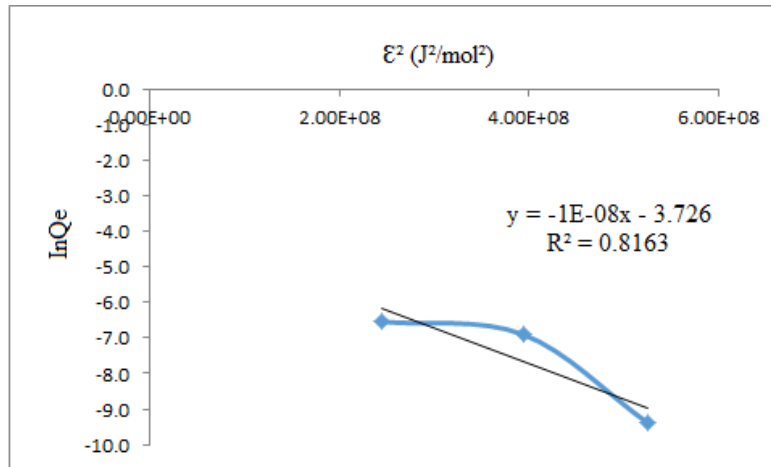


Figura 8.11. Isoterma de Dubinin-Radushkevich para arsénico a pH 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

pH	Qmax (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	r ²
5	0.038	-1E-08	7.07	0.8097
6	0.024	-1E-08	7.07	0.8163

Tabla 8.7. Valores obtenidos para la isoterma de Dubinin-Radushkevich al ajustar los datos de adsorción de arsénico a diferentes valores de pH.

La energía media de adsorción, E, obtenida con la isoterma de Dubinin-Radushkevich fue de 7.07 kJ/mol a pH 5 y 6, lo que indica que el proceso que domina la adsorción es la fisisorción. La capacidad teórica de adsorción, Qmax, fue de 0.038 y 0.024 mg de arsénico por gramo de sorbente.

La Tabla 8.8 muestra el resumen para la isoterma de Freundlich y Dubinin-Radushkevich (por ser las más representativas) a un pH de 6 con concentraciones iniciales de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L para arsénico.

Isoterma	Constante	Valor
Freundlich	K_f (mmol/g)	0.73
	n	1.08
	r^2	0.77
Dubinin-Radushkevich	Q_{max} (mg/g)	0.024
	E (kJ/mol)	7.07
	r^2	0.81

Tabla 8.8. Valores de las constantes calculadas para las isotermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich para adsorción de arsénico a pH 6 a las concentraciones de 0.03, 0.3 y 0.6 mg/L.

De acuerdo con Schmidt y Lazos-Martínez (2000), pretender estudiar el proceso de medición de manera exacta y completa es difícil de vislumbrar. Por lo tanto, es necesaria la simplificación del fenómeno o de la situación real conservando las características más relevantes para el propósito pretendido, mediante la construcción de un modelo para la medición.

En el presente trabajo, solamente se tienen tres muestras para cada isoterma, con esta serie de valores es posible estimar los resultados y la isoterma a la cual se ajustan mejor debido a que se conservaron las características más relevantes (concentración, pH, dosis de biomasa, tiempo de contacto) por lo cual no se agregaron más pruebas con el fin de optimizar tiempo y no generar una cantidad alta de residuos tóxicos hacia el ambiente.

Por lo tanto, de acuerdo con lo obtenido, para las isotermas de Freundlich y de Dubinin-Radushkevich la adsorción de arsénico podría ser descrita bajo ambos modelos a pH 5 y 6. De la isoterma de Dubinin-Radushkevich se obtiene un valor de una energía de 7.07 kJ/mol la cual infiere un proceso de fisisorción que puede estarse realizando en monocapa sobre una superficie con infinidad de sitios activos. Lo anterior es congruente con lo que implica la isoterma de Freundlich, que también asume un proceso en una monocapa con una distribución heterogénea de la energía de los sitios activos. Como se observó en el porcentaje de adsorción en pruebas en lote y en el aumento en el área superficial, el pretratamiento térmico aumentó los sitios activos en el adsorbente y por lo tanto se presenta una mejor adsorción.

En la investigación realizada por Marín-Allende (2010) la macrófita fue secada a 70 °C y se trabajó a pH 9 obteniendo un porcentaje de remoción de 72%. Los datos se ajustaron a las isothermas Langmuir-Freundlich, reportando un valor de Q_{max} de 0.011 mg/g y una r^2 de 0.97, asumiendo que la superficie del adsorbente es homogénea.

En la investigación realizada por Bang *et al.* (2005) utilizando como adsorbente TiO_2 a un pH de 7, con una cantidad de adsorbente de 1 g/L, reportan un valor de Q_{max} de 40 mg/g obtenidos bajo los cálculos de la isoterma de Langmuir y un valor de r^2 de 0.972.

Comparando el valor de Q_{max} obtenido con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300°C con los adsorbentes descritos anteriormente, la capacidad de adsorción máxima obtenida para la adsorción de arsénico es más alta con el uso de la biomasa pre-tratada térmicamente que con el uso de la biomasa seca, aunque no se asemeja a la gran capacidad que presente el TiO_2 .

Cinética de adsorción de arsénico

Para evaluar la velocidad a la cual se lleva a cabo la remoción de arsénico y el tiempo en que se logra el equilibrio (punto de saturación y máxima adsorción), se graficó la capacidad de adsorción en función del tiempo para la concentración de 0.6 mg/L de arsénico. Los tiempos a los cuales se llevó a cabo el experimento fueron los siguientes: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 40, 50, 60, 120 y 180 minutos (Córdova-Molina, 2016). La Figura 8.12 muestra el aumento en la capacidad de sorción (Q_e) en función del tiempo (t).

La adsorción del arsénico se lleva a cabo de manera gradual desde que entra en contacto con el sorbente hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción en el minuto 60 (Figura 8.12). Después de este tiempo el material se satura por lo que ya no es capaz de adsorber más arsénico. La reacción es de tercer orden como puede observarse en la Figura 8.13. Para determinar el orden de la reacción a los datos obtenidos se aplicó un modelo de regresión polinómica.

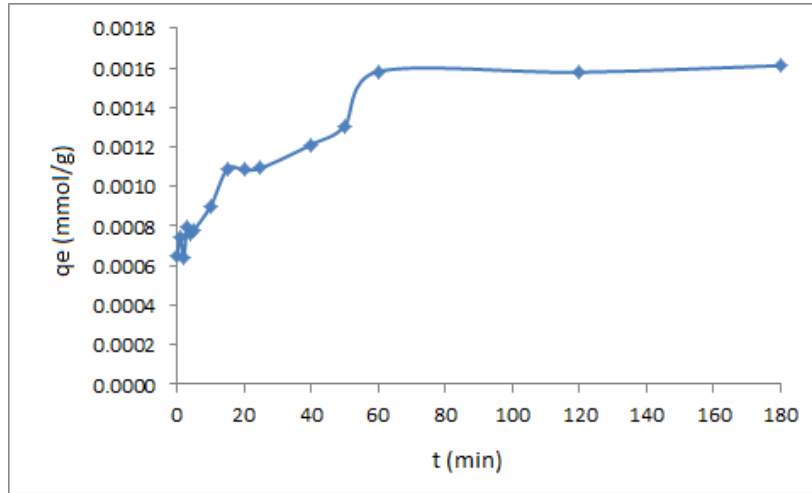


Figura 8.12. Cinética de la remoción de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L, 0.075 g de adsorbente y pH de 6.

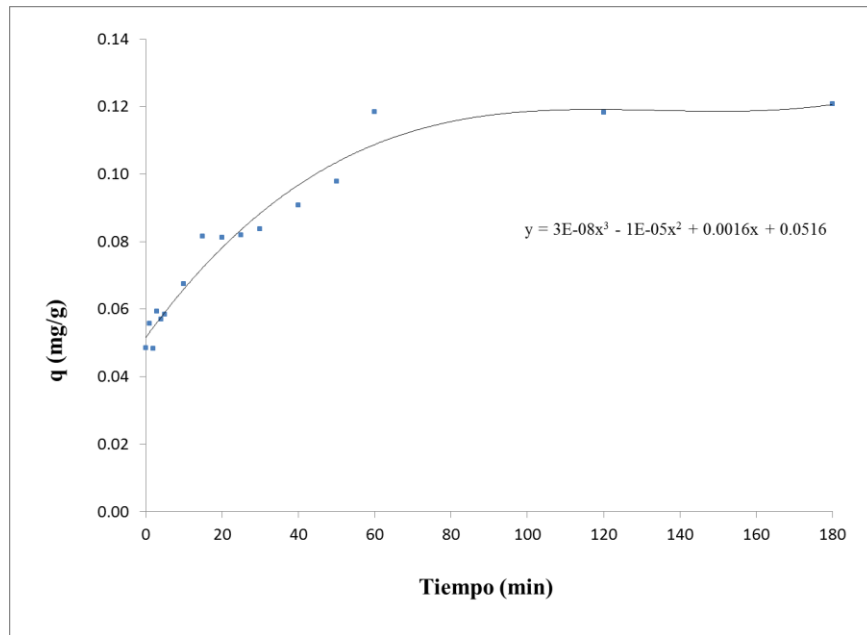


Figura 8.13.- Cálculo del orden de la reacción para la adsorción de arsénico con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300°C.

Modelos cinéticos

Al estudiar la cinética de la biosorción, se obtiene la velocidad de la reacción, la cual describe la tasa de adsorción del soluto (Kumar-Giri, 2012). Al predecir la velocidad de biosorción en el sistema, se tiene información más clara y precisa de lo que está ocurriendo en los experimentos en lotes. Existen varios modelos cinéticos aplicados a la biosorción de elementos potencialmente tóxicos, entre los más importantes están el modelo de primer orden reversible, pseudo-segundo orden, Elovich, difusión intraparticular y Bangham's (Pinzón-Bedoya y Vera, 2009). Los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular (Miretzky y Muñoz, 2011) se aplicaron a los datos experimentales.

Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden se ha utilizado en numerosas ocasiones para explicar la cinética de reacción en un sistema de adsorción. En este modelo se asumen dos aspectos importantes:

- 1.- La capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el sorbente (Ho y McKay, 1999).
- 2.- La velocidad limitante es por quimisorción involucrando la participación o intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato, en donde todos los sitios activos de adsorción son homogéneos (Miretzky y Muñoz, 2011).

La ecuación para describir este modelo es la siguiente (Ho y McKay, 1999):

$$t/q_t = 1/K_2 * q_e^2 + t/q_e \quad (\text{Ecuación 8.1})$$

donde K_2 es la velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g}/\text{mmol} * \text{min}$) con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L , donde q_e es la cantidad del metaloide adsorbido al equilibrio por la biomasa (mmol/g), q_t es la cantidad adsorbida del metaloide a un tiempo t (mmol/g) y $K_2 * q_e^2$ es la velocidad de sorción del metaloide en la solución ($\text{mmol}/\text{g} * \text{min}$).

La gráfica cinética de t/q_t vs. t para arsénico a temperatura ambiente se presenta en la Figura 8.14.

En la formula generalizada de una recta: $y= mx + b$, donde m es la pendiente y b el intercepto, se aplica en este modelo como: $y = t/qt$; $m=1/q_e$, $x=t$; $b=1/k_2*q_e^2$. Los valores de la constante K_2 , $K_2*Q_e^2$ y de R^2 se muestran en la Tabla 8.9.

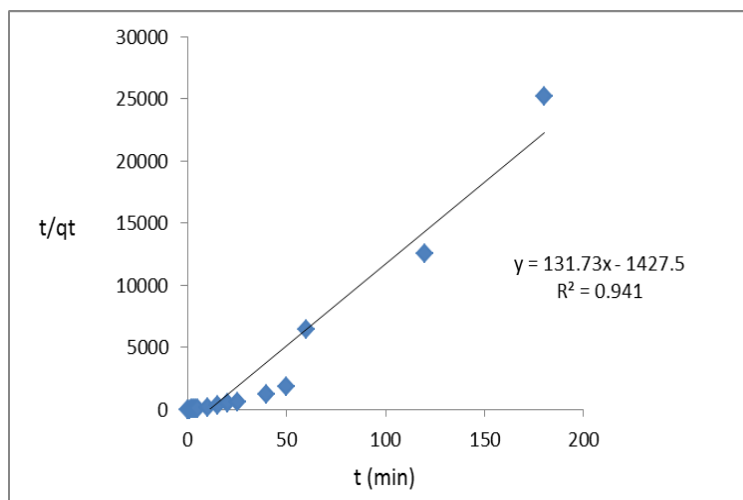


Figura 8.14. Cinética de adsorción de t/qt vs. t con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L.

K_2 (g/mmol*min)	Q_e (mmol/g)	$K_2*Q_e^2$ (mmol/g*min)	R^2
-12.46	0.0076	0.00072	0.941

Tabla 8.9. Parámetros cinéticos aplicando el modelo de pseudo-segundo orden para arsénico con una concentración inicial de 0.6 mg/L.

Al obtener un valor de R^2 de 0.941 puede asumirse que el comportamiento cinético es regido por quimisorción, sin embargo, es posible encontrar otro tipo de adsorción, por lo cual se tomaron en cuenta los cálculos con otros modelos cinéticos.

De acuerdo con la investigación realizada por Kumar-Giri (2012) para la remoción de arsénico con el uso de células vivas de *Bacillus cereus*, a una concentración inicial de 1 mg/L, obtiene, con el uso del modelo de pseudo-segundo orden un valor de R^2 de 0.985.

En la investigación realizada por Marín-Allende (2010) con el uso de biomasa no viva de *Eichhornia crassipes* a una concentración inicial de arsénico de 0.1 mg/L y con una relación masa/volumen de 100 mg/10 mL, con el uso del modelo de pseudo-segundo orden, obtiene un valor R^2 de 0.9160, mientras que en este trabajo el valor de R^2 es más alto (0.941). Marín-Allende reporta que este modelo es el que mejor describe los datos cinéticos para la remoción.

Sin embargo, la investigación de Marín-Allende no cuenta con la comparación de los cálculos de otros modelos cinéticos, por lo tanto, se asume que la adsorción para arsénico está muy relacionada con el modelo de pseudo-segundo orden pero es importante comparar con más modelos cinéticos.

Modelo de Elovich

Este modelo es aplicado para procesos que son regidos por la quimisorción, en donde supone que los sitios activos son heterogéneos. La ecuación para describir este modelo es la siguiente (Miretzky y Muñoz, 2011):

$$q_t = 1/\beta(\ln\alpha\beta) + 1/\beta\ln t \quad (\text{Ecuación 8.2})$$

donde α es la velocidad inicial de adsorción (mmol/g*min), β es la constante de desorción relacionada con el alcance de la cobertura superficial y energía de activación por quimisorción (g/mmol) y q_t es la cantidad adsorbida del elemento a un tiempo t (mmol/g).

La gráfica cinética de q_t vs. $\ln t$ para arsénico a temperatura ambiente se presenta en la Figura 8.15. Los valores de las constantes α , β y R^2 se muestran en la Tabla 8.10.

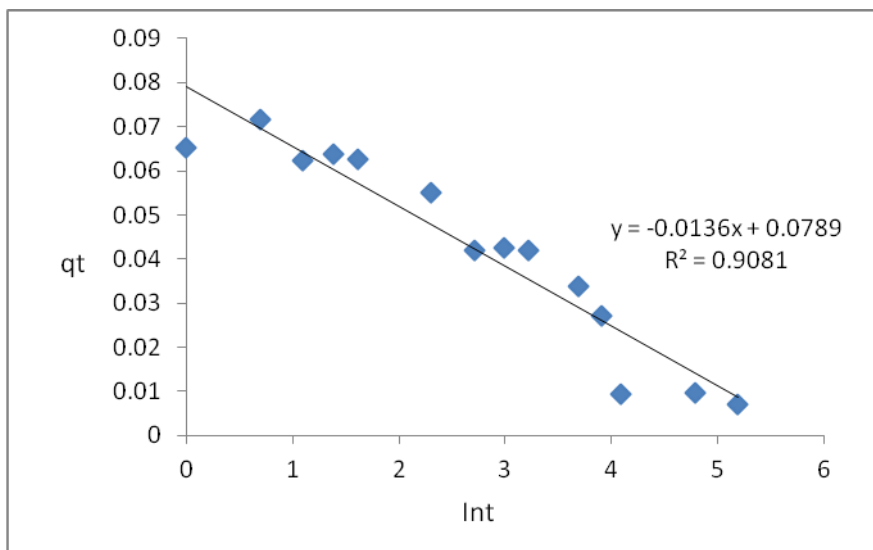


Figura 8.15. Cinética de adsorción de qt vs. Int con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L.

α (1/min*mmol*g)	β (g/mmol)	R ²
-0.015	-71.94	0.9081

Tabla 8.10. Parámetros cinéticos aplicando el modelo de Elovich para arsénico con una concentración inicial de 0.6 mg/L.

Con base en estos datos, es posible inferir que el proceso cinético para arsénico puede llevarse por quimisorción comparando los datos con el modelo de pseudo-segundo orden, sin embargo, por obtenerse un valor de R² más bajo que en el modelo de pseudo-segundo orden, se calculó la cinética por el modelo de difusión intraparticular.

Datos reportados por Panthi y Wareham (2014) con una concentración inicial de arsénico de 4 mg/L a un pH de 7.5 y realizando la adsorción con arena con hierro de Nueva Zelanda (NZIS) reportan un valor de R² de 0.939 obtenido por el modelo de Elovich. Sin embargo, también realizaron el cálculo con el modelo de pseudo-segundo orden y obtuvieron un valor de R² de 0.981, por lo cual explican el proceso de adsorción de acuerdo al modelo de pseudo-segundo orden.

Modelo de difusión intraparticular

Aunque se obtuvieron buenos resultados con modelo de pseudo-segundo orden y Elovich, es posible que para la adsorción de arsénico se esté llevando una adsorción por difusión. Por lo general, la velocidad de la adsorción de un líquido en un sólido depende también de difusión intraparticular, difusión en película y transferencia de masa. Sin embargo, la adsorción física no depende de la transferencia de masa debido a la rápida velocidad de adsorción, por lo cual, la difusión intraparticular o la difusión por película líquida pueden ser responsables de la cinética en la adsorción física (Chaudhry *et al.*, 2017).

Por lo tanto, se aplicó el modelo de difusión intraparticular el cual se basa en el transporte de sorbato a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y su difusión en éste, lo que implica una hipótesis de que el adsorbente posee una estructura porosa homogénea.

La ecuación para describir este modelo es la siguiente (Pinzón-Bedoya y Vera, 2009):

$$t = K \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Ecuación 8.3})$$

$$y K = qt/\sqrt{t} \quad (\text{Ecuación 8.4})$$

en donde K es la constante de velocidad de difusión intraparticular ($\text{mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$) y qt es la cantidad adsorbida del metal a un tiempo t (mmol/g).

La gráfica cinética de qt vs. \sqrt{t} para arsénico a temperatura ambiente se presenta en la Figura 8.16. El valor cinético de K y R^2 se muestran en la Tabla 8.11.

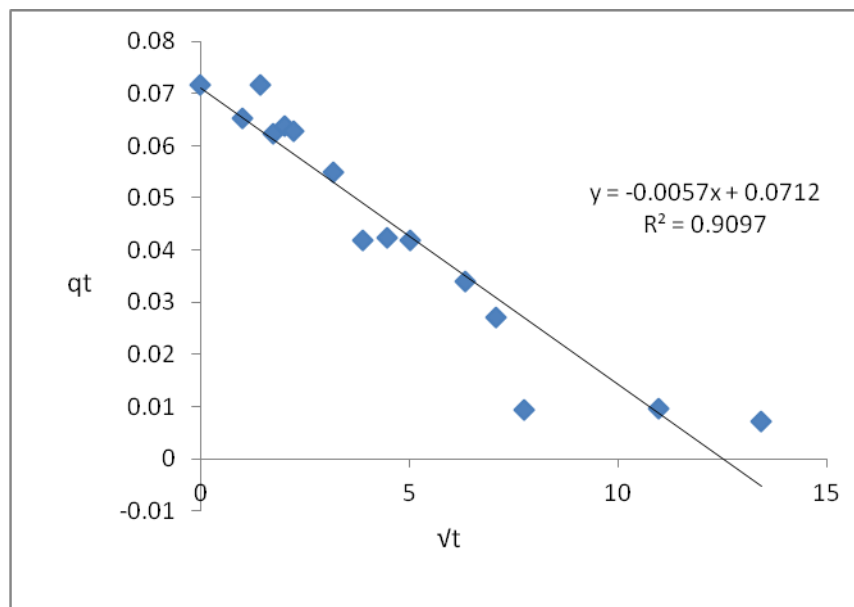


Figura 8.16. Cinética de adsorción de q_t vs. \sqrt{t} con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L

K (mmol/g*min ^{-1/2})	R ²
0.0192	0.9097

Tabla 8.11. Valor de K y R² aplicando el modelo de difusión intraparticular para arsénico con una concentración inicial de 0.6 mg/L.

Mediante el valor obtenido de R² para el caso del arsénico, se obtiene un buen resultado (0.9097) aunque más bajo que por el modelo de pseudo-segundo orden (0.941). Sin embargo, el valor de correlación para el modelo intraparticular es alto, por lo cual la adsorción también podría estarse realizando por difusión en el poro, con lo cual es posible asociar los resultados de las isotermas con los resultados cinéticos.

Observando los resultados obtenidos por Kumar-Giri (2012) para la remoción de arsénico con células vivas de *Bacillus cereus*, con el uso del modelo cinético de difusión intraparticular, obtiene una R² de 0.997.

Los datos reportados por Chaudhry *et al.* (2017) con el uso del adsorbente de arena recubierta de óxido binario de hierro-circonio con una concentración inicial de 16 g/L a un pH de 7 también demuestran que el modelo que predomina para la cinética de adsorción es el de pseudo-segundo orden, aunque además menciona que parcialmente se está llevando una adsorción de arsénico por difusión intraparticular.

Por lo tanto, con base en todos los resultados obtenidos anteriormente, es posible inferir que la cinética de adsorción de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L puede ser explicada con los modelos de pseudo-segundo orden y difusión intraparticular. Las bases en las que se apoya cada modelo sugieren una adsorción química por medio de enlaces y una adsorción física por medio de difusión en el poro del biosorbente, lo cual es consistente con el aumento en el área superficial que se observa con el tratamiento térmico.

8.3.- Proceso de remoción de cromo: pruebas en lotes

Las concentraciones iniciales de cromo a las cuales se realizó cada experimento fueron: 10, 30 y 50 mg/L. Éstas fueron determinadas tomando como referencia el contenido del metal determinado por Álvarez *et al.* que fue de 23 mg/L aproximadamente, localizado en el efluente del agua residual de una tenería en el estado de Guanajuato, por lo que se estableció un valor por debajo y dos por arriba de este dato (10, 30 y 50 mg/L).

Al realizar una prueba con la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C, se removió el 94.6% de cromo, a pH de 6, con una cantidad de dosis de biosorbente de 0.075 g en 15 mL de solución, una concentración inicial del metal de 30 mg/L y un tiempo de contacto de 120 minutos, Figura 8.17, lo que muestra la alta afinidad del biomaterial por este metal. Posteriormente se realizó la prueba de remoción con la biomasa pre-tratada térmicamente a 300 °C, obteniendo un porcentaje de remoción por arriba de 99% (Figura 8.17), es decir, la alta afinidad entre el material y el cromo se mantiene. A partir de este resultado y con el fin de utilizar el mismo material como sorbente para cromo y para arsénico se optó por trabajar con la biomasa pre-tratada térmicamente en todas las pruebas del proceso de remoción de cromo.

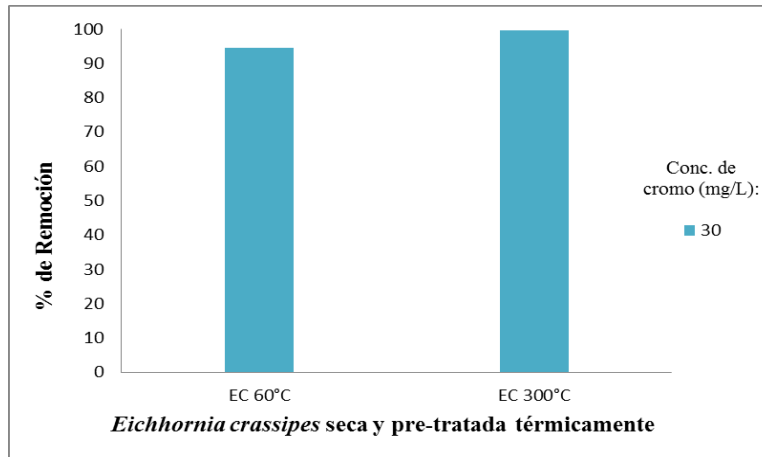


Figura 8.17. Porcentaje de remoción de cromo a una concentración inicial de 30 mg/L con el uso de *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C (EC 60 °C) y pre-tratada térmicamente a 300 °C (EC 300 °C).

Efecto del pH en el proceso de adsorción

Para conocer el efecto que el pH tiene sobre el proceso de sorción de cromo y determinar el valor al que se obtiene el mayor porcentaje de remoción del metal, se realizaron pruebas en lotes a los valores de pH 4, 5 y 6, mismos que fueron usados para remover arsénico.

Como se observa en la Figura 8.18, el variar el pH entre 3 y 6 no afecta el proceso de remoción para ninguna concentración inicial de cromo. El cromo es adsorbido por arriba del 99% en todos los casos. Con el fin de homologar las pruebas con las realizadas para arsénico, se decidió continuar el resto de los experimentos a pH 6.

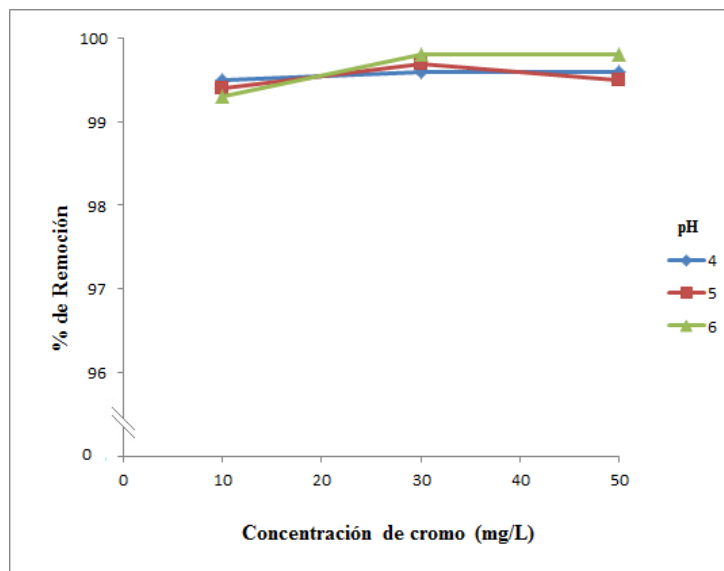


Figura 8.18. Porcentaje de remoción de cromo a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y a valores de pH de 4, 5 y 6.

Especiación

Para saber cómo se encuentra el cromo en solución a las condiciones de trabajo se realizaron diagramas de especiación a las concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L y en todo el intervalo de pH (1 a 14). Se usaron los programas Phreeqc Interactive y Notepad++ (https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/). La base de datos utilizada fue minteq.v4.dat, la cual contiene la mayor cantidad de información para especies relacionadas con cromo.

A pH 4 predominan las especies Cr^{3+} y el $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ para las tres concentraciones de trabajo, Tabla 8.12. A pH 5 el $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ es la especie predominante para todas las concentraciones iniciales del metal. A pH 6 se tiene al $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ y al $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ como especies predominantes. En todos los casos se tiene cromo +3, Tabla 8.12, lo que podría explicar el por qué el pH no tiene efecto sobre el proceso de remoción. Los diagramas de especiación se encuentran en el Anexo 11, Figuras 11.9 a 11.11.

pH	Especie predominante	Estado de oxidación
4	Cr ⁺³ y Cr(OH) ⁺²	+3
5	Cr(OH) ⁺²	+3
6	Cr(OH) ⁺² y Cr(OH) ₂ ⁺	+3

Tabla 8.12. Especiación del cromo a los valores de pH y concentraciones trabajadas.

A partir de los diagramas es posible determinar la concentración molal de cada especie en la solución, Tabla 8.13. Se observa que a pH 4 y concentraciones iniciales de cromo media y alta las concentraciones de Cr⁺³ y Cr(OH)⁺² son similares, lo que indica que ambas especies están siendo adsorbidas por el material. Para el resto de las concentraciones iniciales y pHs el catión Cr(OH)⁺² se encuentra en mayor concentración (un orden de magnitud mayor) que las especies con las que coexiste, es decir, es básicamente la especie que se está adsorbiendo por ello no se observa efecto alguno en el porcentaje de remoción cuando el pH cambia.

pH	Especie predominante	Estado de oxidación	Concentración (mg/L)	Molalidad	Concentración (mg/L)	Molalidad	Concentración (mg/L)	Molalidad
4	Cr ⁺³	+3	10	5.5e-5	30	1.6e-4	50	2.7e-4
	Cr(OH) ⁺²	+3		1.3e-4		3.6e-4		5.5e-4
5	Cr(OH) ⁺²	+3	10	1.6e-04	30	4.3e-04	50	6.3e-04
6	Cr(OH) ⁺²	+3	10	1.0e-4	30	2.7 e-04	50	3.8e-4
	Cr(OH) ₂ ⁺	+3		2.3e-5		5.6e-5		7.5e-5

Tabla 8.13. Especies predominantes a cada valor de pH y su comparación entre su concentración en mg/L y molalidad.

Los datos de porcentaje de remoción de cromo son similares a los obtenidos en la investigación realizada por Tenorio-Rivas (2006) para la remoción de cromo con el uso de hueso de aceituna. A una concentración de 10 mg/L de cromo, con una dosis de hueso de 10 g/L y un tiempo de contacto de 120 minutos, a valores de pH entre 4 y 6, obtiene un porcentaje de remoción próximo al 90%, mientras que Algarra-Cuesta (2015) registra un porcentaje de remoción de cromo (III) próximo al 90% con el uso de cáscara de limón mandarina (*citrus limonia*) a una concentración inicial de 10 mg/L y una dosis de adsorbente de 10g/L además de un tiempo de agitación de 120 minutos.

En la Tabla 8.14 se compara el porcentaje de remoción de cromo obtenido con otros biosorbentes. Como puede observarse, el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C nos proporciona un mayor porcentaje de remoción.

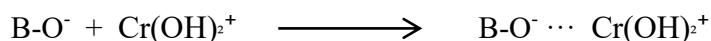
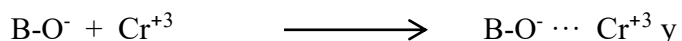
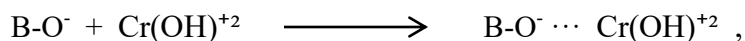
Adsorbente	pH	Concentración inicial (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Referencia
Lirio de agua (nenúfar)	5	25	68.2	Elangovan <i>et al.</i> ,2007
Loto	5	25	78.7	
Lechuguín de agua	5	25	70.1	
Taro verde	5	25	63.6	
Hojas de mangle	5	25	69.8	
Caña	5	25	70.7	
Carbón activado a partir del bagazo de caña de azúcar	*	10	71.4	Sánchez <i>et al.</i> , 2013

Tabla 8.14. Tabla comparativa entre diferentes adsorbentes en la adsorción de cromo (III).

Mecanismo de adsorción

La presencia del grupo funcional carboxílico se identificó en el espectro de infrarrojo de la biomasa antes del tratamiento térmico y se mantuvo después del tratamiento, por lo que se puede inferir que está involucrado en el proceso de adsorción del cromo.

Con un pKa mayor a 1.7 (Volesky, 2007), este grupo se encuentra desprotonado a los tres valores de pH usados pudiendo interactuar con el cromo de manera electrostática para formar complejos de esfera externa según las reacciones:



Efecto del tiempo de contacto en el proceso de adsorción

El proceso de remoción de cromo se probó a 60, 120 y 180 minutos. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Figura 8.19 en donde se observa que el variar el tiempo de contacto no tiene efecto sobre el proceso, pues para todas las concentraciones trabajadas se obtuvo el 99% desde los 60 minutos, lo que se mantuvo a 120 y 180 minutos. En la investigación realizada por Tenorio-Rivas (2006), se reporta que el tiempo de contacto suficiente para asegurar el alcance al equilibrio es de 120 minutos, así como en la investigación realizada por Algarra-Cuesta (2015), lo que indica que el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C es más eficiente como biosorbente pues se alcanza el equilibrio desde los 60 minutos. Con el fin de comparar con lo hecho para el arsénico, se decidió trabajar a 120 minutos el resto de los experimentos.

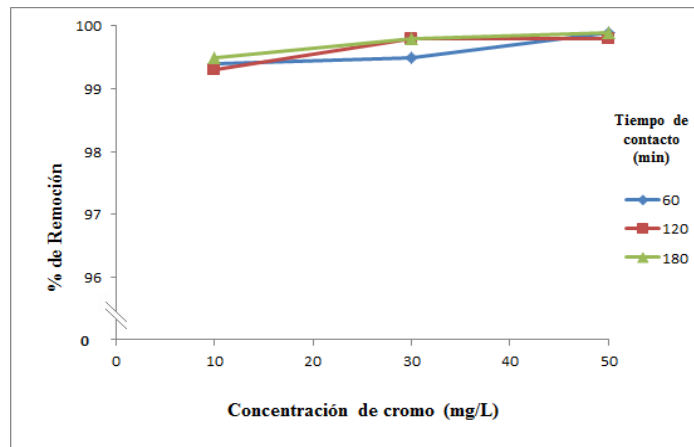


Figura 8.19. Porcentaje de remoción de cromo (III) a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y a tiempos de contacto de 60, 120 y 180 minutos.

Efecto de la dosis del sorbente en el proceso de adsorción

Se probó con las dosis de 0.075, 0.15 y 0.25 g de sorbente en 15 mL de solución estándar del metal. El aumento en la dosis a 0.25 g de biomasa no mejora en un gran porcentaje la eficiencia del proceso, Figura 8.20, por lo que la dosis óptima es 0.075 g /15 mL.

Tenorio-Rivas (2006) y Algarra-Cuesta (2015) usaron el doble de dosis (0.15 g de hueso de aceituna y de cáscara de limón y mandarina) para remover cerca del 90% del metal a una concentración inicial de cromo de 10 g/L, lo que hace de la *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C una alternativa que presenta un mayor rendimiento.

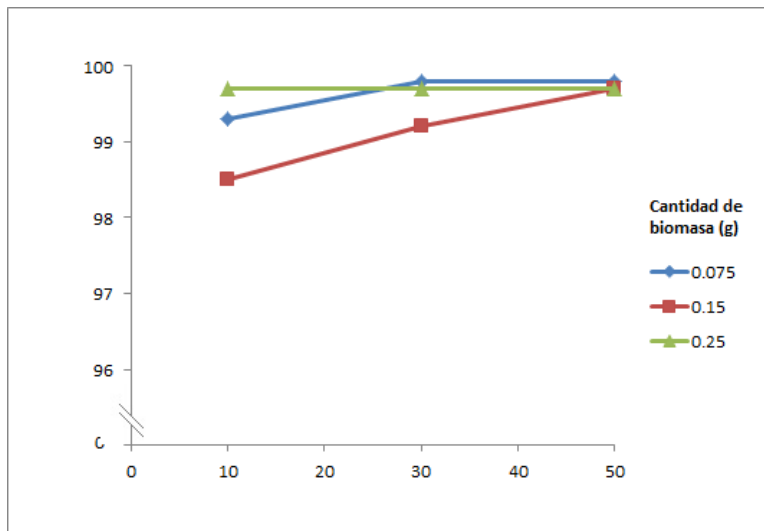


Figura 8.20. Porcentaje de remoción de cromo (III) a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y con dosis de biomasa de 0.075, 0.15 y 0.25 g en 15 mL de solución.

Concentraciones obtenidas

Bajo las condiciones determinadas para la adsorción de cromo con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C, se disminuye la concentración de cromo en un medio acuoso de 10 mg/L a 0.056 mg/L, lo que dejaría al agua con calidad de agua residual según la norma establecida por la NOM-001-SEMARNAT-1996 que marca como máximo aceptable 0.5 mg/L.

Cuando se utilizó una concentración inicial de 30 mg/L la concentración final fue de 0.031 mg/L, lo que dejaría al agua con calidad de agua residual pero también como agua potable según el límite establecido por la NOM 127 SSA1: 1994, modificada en 2000 que es de 0.05 mg/L de cromo.

En cuanto a la última prueba, con una concentración inicial de 50 mg/L, la concentración final obtenida fue de 0.095 mg/L de cromo. De acuerdo a las normas oficiales, el agua tratada con *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300°C quedaría apta para descargarse como agua residual pero no como podría considerarse agua potable.

Dado que cada tipo de agua presenta características únicas, antes de aplicar esta tecnología en un agua específica se recomienda efectuar los ensayos pertinentes que garanticen una remoción de cromo apropiado.

Efecto de la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción

El efecto de la fuerza iónica del medio se evaluó añadiendo NaCl, a las concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1M, a los estándares de cromo de 10, 30 y 50 mg/L a pH 6. Los experimentos se hicieron a un tiempo de contacto de 120 minutos y una dosis de 0.075 g en 15 mL. En los resultados obtenidos, Figura 8.21, es posible observar que la presencia del electrolito tiene un efecto nulo en el proceso de adsorción para cualquiera de las tres concentraciones de cromo utilizadas así como para las tres concentraciones molares de NaCl. En todos los casos se obtuvo una eficiencia por arriba del 99% de adsorción. Esto es congruente con la alta afinidad que muestra el sorbente por el cromo y que prevalece en presencia del electrolito (ANEXO 11, Figuras 11.12 a 11.20).

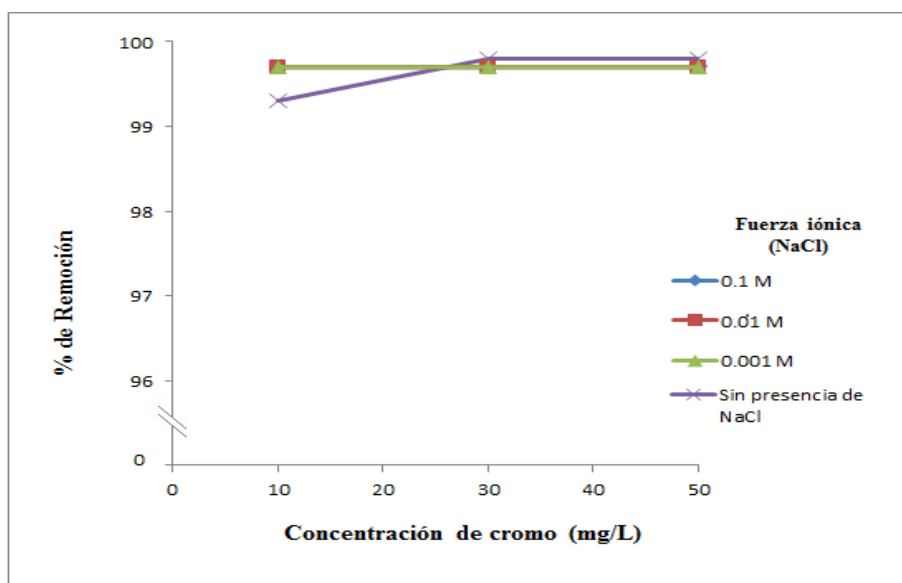


Figura 8.21. Porcentaje de remoción de cromo (III) a concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L sin presencia del electrolito NaCl y a diferentes fuerzas iónicas con concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1M de NaCl.

Presencia de Na

En trabajos previos como en el de Córdova-Molina (2016), se ha observado que la biomasa desorbe iones como el sodio durante los experimentos en lote, esto podría sugerir que un mecanismo de intercambio iónico está involucrado en el proceso de sorción de metales. Para determinar si esto sucede en el presente sistema, se determinaron las concentraciones iniciales y finales de sodio en los experimentos de adsorción de cromo a las concentraciones iniciales de 10, 30 y 50 mg/L y con 0.1M de NaCl. El método analítico utilizado para determinar la concentración de sodio fue la espectroscopía de absorción atómica (AAS).

Los resultados indican que la concentración de sodio no aumenta de manera importante después de realizarse la adsorción en cada experimento, Tabla 8.15, por lo que no es posible asociar la adsorción del cromo a un mecanismo de intercambio iónico.

Estándar en solución 0.1M de NaCl	Concentración inicial de sodio (mg/L)	Concentración final de sodio (mg/L)	Aumento (%)
10 mg/L	2391	2547	6.5
30 mg/L	2456	2630	7.1
50 mg/L	2670	2726	2.1

Tabla 8.15. Concentración inicial y final de sodio en el proceso de adsorción de cromo a las concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L en una solución 0.1M de NaCl, a un pH de 6, con el uso de 0.075g de biosorbente por 15 mL de solución y un tiempo de agitación de 120 minutos.

Isotermas de adsorción para cromo

Así como se calcularon las isotermas de adsorción para arsénico, se llevó a cabo el mismo tipo de cálculo para el caso de cromo. Los datos tomados para los cálculos fueron los obtenidos en las pruebas en lote a pH 4, 5 y 6 con 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución a las concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L con 120 minutos de tiempo de contacto.

Isoterma de Langmuir

Se realizaron los cálculos para la isoterma de Langmuir, obteniéndose una correlación muy baja para los tres valores de pH. Por lo tanto, sólo se muestra la gráfica de la isoterma a las condiciones ideales de mayor adsorción, Figura 8.22 (color azul).

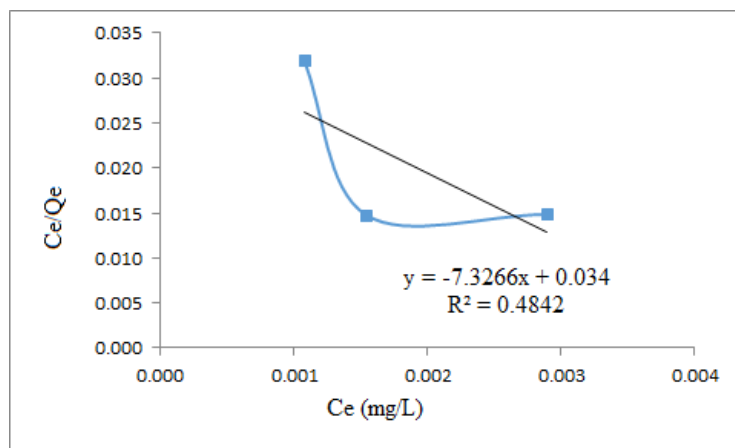


Figura 8.22. Isoterma de Langmuir para cromo a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

Isoterma de Freundlich

Se realizaron los cálculos para ajustar los resultados a la isoterma de Freundlich obteniéndose una buena correlación para los tres valores de pH usados, Figura 8.23. Los valores de n (cerca o por arriba de 1) indican que para los tres valores de pH la intensidad de la adsorción es similar, reportados en la Tabla 8.16.

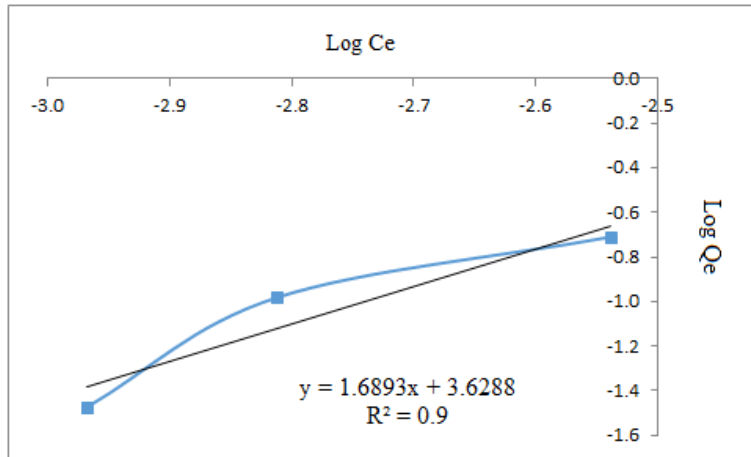


Figura 8.23. Isotherma de Freundlich para cromo a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

pH	K_f (mmol/g)	$1/n$	n	R^2
4	97.48	0.913	1.09	0.9798
5	49.01	1.02	0.98	0.7524
6	4254	0.592	1.69	0.9000

Tabla 8.16. Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de cromo a diferentes valores de pH.

Isotherma de Dubinin-Radushkevich

Se realizaron los cálculos para la isoterma de Dubinin-Radushkevich resultando una buena correlación muy similar a la obtenida para Freundlich, Figura 8.24 y Tabla 8.17.

La energía media de adsorción calculada con el modelo de Dubinin-Radushkevich fue de 7.07 kJ/mol cuando se tiene un valor de pH de 4 y 5, mientras que para un pH de 6 se tiene un valor de 5 kJ/mol.

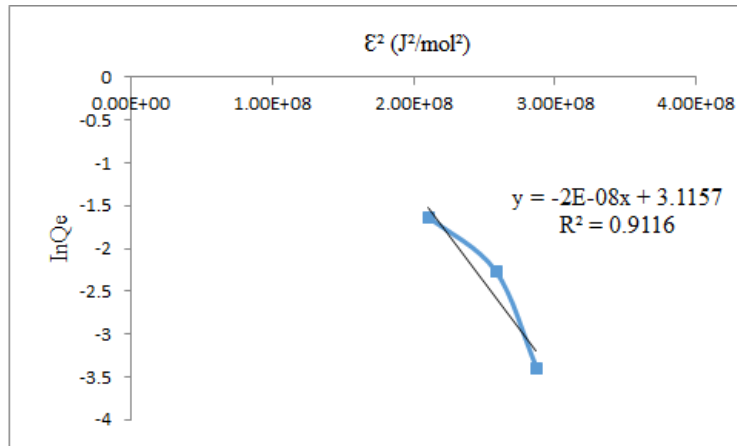


Figura 8.24. Isoterma de Dubinin-Radushkevich para cromo a un pH de 6, con el uso de 0.075 g de macrófita en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

pH	Qmax (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
4	3.12	-1E-08	7.07	0.9894
5	2.54	-1E-08	7.07	0.7667
6	22.5	-2E-08	5.00	0.9116

Tabla 8.17. Valores obtenidos para la isoterma de Dubinin-Radushkevich al ajustar los datos de adsorción de cromo a diferentes valores de pH.

La Tabla 8.18 muestra el resumen para las isotermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich a un pH de 6 con concentraciones iniciales de cromo de 10, 30 y 50 mg/L.

Isoterma	Constante	Valor
Freundlich	K _f (mmol/g)	4254
	n	0.59
	r ²	0.900
Dubinin-Radushkevich	Qmax (mg/g)	22.5
	E (kJ/mol)	5.00
	r ²	0.9116

Tabla 8.18.- Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich para la adsorción de cromo a pH 6.

De acuerdo a estos datos es posible inferir que la adsorción se lleva a cabo bajo las suposiciones de las isothermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich. De acuerdo a la isoterma de Freundlich, la cual propone una adsorción en monocapa y una distribución heterogénea de la energía de los sitios activos, se obtuvo una K_f de 4254 mmol/g lo que indica una alta capacidad de adsorción. La isoterma de Dubinin-Radushkevich también propone una superficie heterogénea por lo cual en menor medida, el proceso de adsorción también puede estarse llevando a cabo por fisisorción gracias al pre-tratamiento térmico que se realizó a la biomasa.

Diversas investigaciones realizadas con biomasa describen una adsorción definida por la isoterma de Langmuir. Sin embargo, las condiciones tanto de la biomasa como de las concentraciones y valores de pH utilizados son muy diferentes al del presente estudio.

Por ejemplo, se tiene el estudio realizado por Low y Lee (1997) en donde se utilizó la biomasa de raíces secas de *Eichhornia crassipes*. La biomasa no fue pre-tratada térmicamente y el pH determinado como ideal para la máxima adsorción del metal fue de 3.05 desde una concentración de 4.31 hasta 136.78 mg/L. La cantidad de biomasa fue de 1 g por 500 mL de solución. Bajo estas condiciones el resultado de la adsorción se ajusta al modelo de Langmuir en donde se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 4.83 mg/g. El valor de R^2 no es reportado.

En el caso de la investigación realizada por Fonseca *et al.* (2014) se realizó una adsorción de cromo en solución acuosa mediante carbón activado de tuza de maíz. El polvo de tuza de maíz fue pre-tratado hasta los 450 °C durante 4 horas. El pH determinado como ideal para la máxima adsorción fue de 6, el único dato que concuerda con el presente trabajo. Se utilizó una dosis de 100 mg por cada 25 mL de solución. Las concentraciones utilizadas fueron desde 20 a 500 mg/L. Para estas condiciones se reporta la isoterma de Langmuir como la mejor opción para describir el proceso de adsorción con un valor de capacidad máxima de adsorción de 34.45 mg/g y una R^2 igual a 0.9994.

Si comparamos los valores de Q_{max} obtenidos en este trabajo por Dubinin-Radushkevich y con los obtenidos por Langmuir en los trabajos citados se observa que son muy cercanos para la *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente, es posible ver que se tiene una buena capacidad de adsorción, la cual es de 22.5 mg/g, lo que hace de este biosorbente una opción viable para adsorción de cromo de un medio acuoso.

Cinética de adsorción de cromo

Como en el caso del arsénico, se llevaron a cabo pruebas a los mismos tiempos pero a una concentración de cromo de 30 mg/L. En la Figura 8.25 se observa el comportamiento de la capacidad de adsorción en función del tiempo.

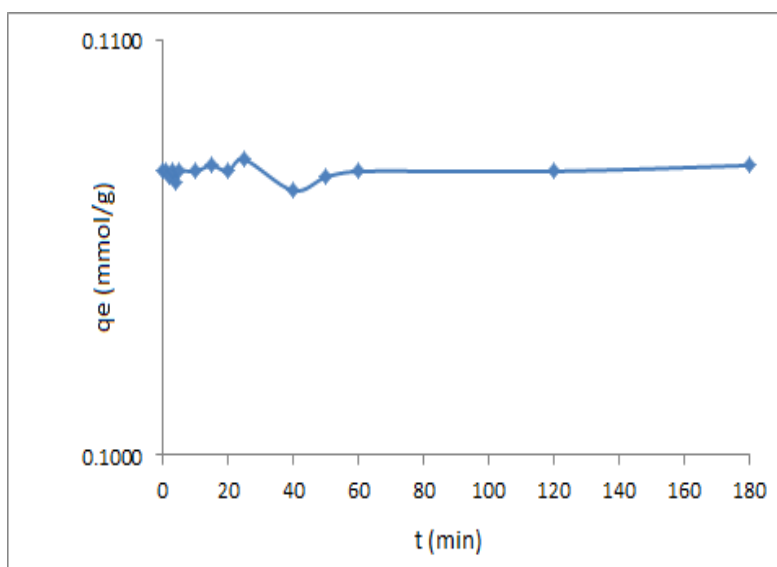


Figura 8.25. Cinética de la remoción de cromo a una concentración de 30 mg/L, 0.075 g de adsorbente y pH de 6.

Al observar la Figura 8.25, es posible contemplar que la adsorción de cromo se lleva a cabo de inmediato, desde que entra en contacto con el sorbente el metal es adsorbido en su totalidad. Sin embargo, se encuentra una ligera disminución en la capacidad de adsorción en el minuto 40, lo que podría deberse a una desorción del metal. A partir del minuto 60 se observa nuevamente la mayor adsorción manteniéndose en equilibrio hasta el minuto 180.

A los datos obtenidos se les aplicó un modelo de regresión polinómica para determinar el orden de la reacción, se obtuvo un orden 2, como puede observarse en la Figura 8.26.

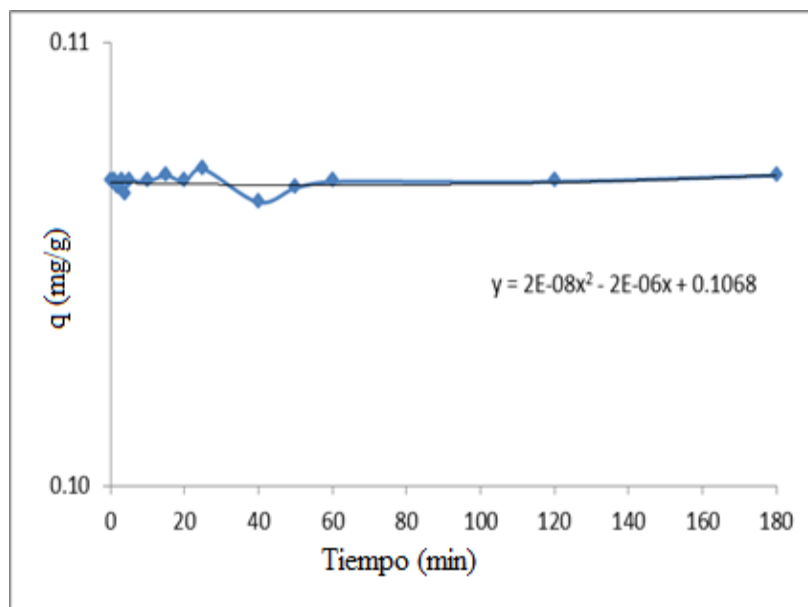


Figura 8.26.- Cálculo del orden de la reacción para la adsorción de cromo con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300°C.

Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular se aplicaron a los datos experimentales como se realizó con el arsénico.

Modelo de pseudo-segundo orden

La correlación de los datos con este modelo es muy alta (0.9998), lo que permite asumir que el comportamiento cinético de adsorción se está llevando a cabo por quimisorción, Figura 8.27. Los valores de la constante K_2 y de R^2 se muestran en la Tabla 8.19.

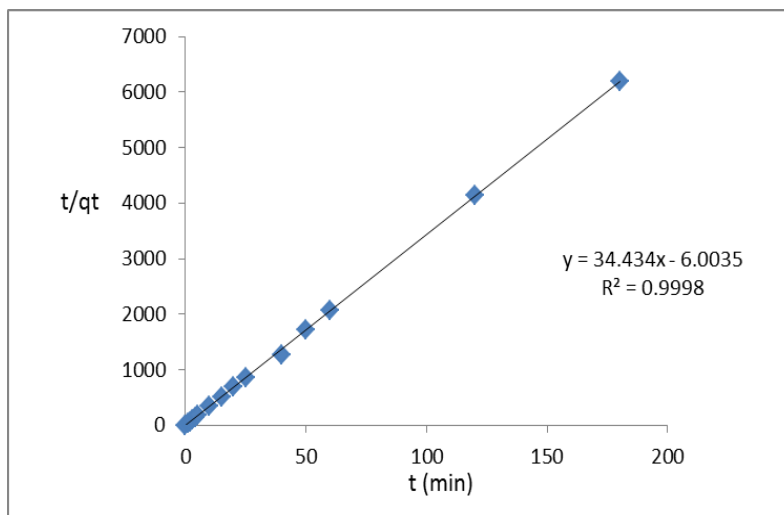


Figura 8.27. Cinética de adsorción de t/qt vs. t con una concentración inicial de cromo de 30 mg/L.

K_2 (g/mmol*min)	Q_e (mmol/g)	$K*Q_e^2$	R^2
-200	0.029	-0.1682	0.9998

Tabla 8.19.- Parámetros cinéticos aplicando el modelo de pseudo-segundo orden para cromo con una concentración inicial de 30 mg/L.

Con el fin de comparar este resultado se calculó también la cinética por los modelos de Elovich y difusión intraparticular.

Modelo de Elovich

La gráfica cinética de qt vs. $\ln t$ para cromo a temperatura ambiente se presenta en la Figura 8.28. De acuerdo al valor de R^2 es posible notar que la adsorción de cromo a las condiciones antes mencionadas no se ajusta a este modelo.

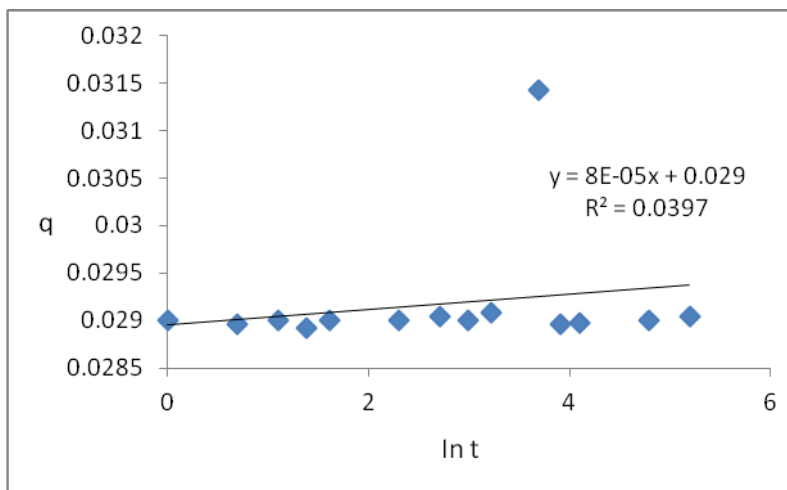


Figura 8.28. Cinética de adsorción de qt vs. $\ln t$ con una concentración inicial de cromo de 30 mg/L.

Modelo de difusión intraparticular

La gráfica cinética de qt vs. \sqrt{t} a temperatura ambiente se presenta en la Figura 8.29. Se observa que los datos obtenidos no tienen correlación con este modelo, $R^2 = 0.0175$.

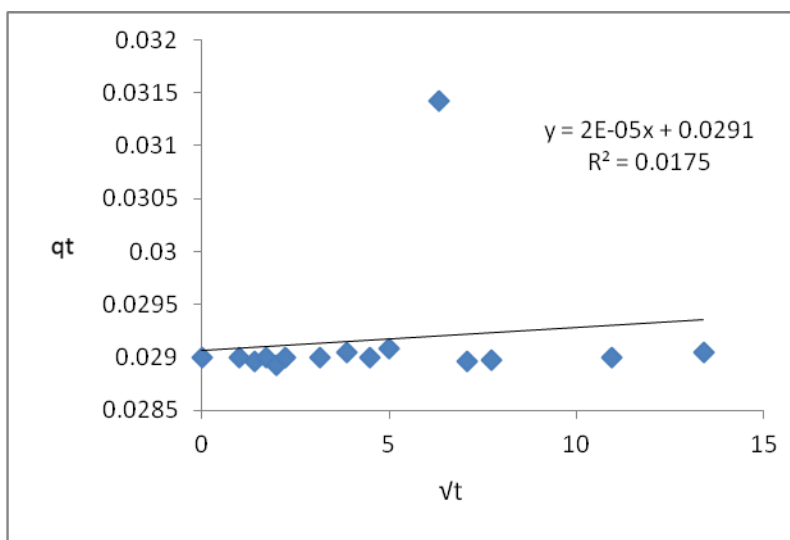


Figura 8.29. Cinética de adsorción de qt vs. \sqrt{t} con una concentración inicial de cromo de 30 mg/L.

Con base en los resultados obtenidos en los tres modelos cinéticos, se determina que la adsorción de cromo se lleva a cabo por quimisorción descrita por el modelo de pseudo-segundo orden. Esto coincide con las investigación de Kumar-Giri (2012) quien también reporta que la adsorción de cromo con *Eichhornia crassipes* se lleva a cabo según el modelo de pseudo-segundo orden obteniendo un valor de R^2 de 0.985.

Usando hueso de aceituna para la adsorción de cromo, Tenorio-Rivas (2006) mostró que la cinética de adsorción predominante sigue un modelo de pseudo-segundo orden, con un valor de R^2 de 0.99 para una concentración inicial de 20 mg/L del metal.

Competencia

Con el fin de determinar el comportamiento del biosorbente en presencia de los dos elementos potencialmente tóxicos se realizaron dos experimentos en lotes a las concentraciones de 0.6 y 10 mg/L de ambos elementos. Las condiciones utilizadas fueron pH igual a 6, una dosis de 0.075g de biosorbente en 15 mL de solución y un tiempo de contacto de 120 minutos. Se observa que la cantidad máxima de adsorción (Q_e) determinada para cada uno de los elementos tiene un comportamiento similar en los dos experimentos: para el caso de la adsorción de arsénico se tiene un valor de Q_e más bajo (Tabla 8.20) que para el cromo. Basándonos en el porcentaje de remoción se obtiene un 42.3% de remoción de arsénico y un 97.4% de cromo para las concentraciones iniciales de 0.6 mg/L. Este comportamiento se mantiene cuando las concentraciones iniciales son de 10 mg/L removiendo el 51.6% de arsénico y el 99.7% de cromo.

Estos resultados corroboran una vez más que el adsorbente tiene una mayor afinidad por el cromo que por el arsénico. El cromo es adsorbido como si el arsénico no estuviera presente, es decir, en el mismo porcentaje, mientras que la adsorción de arsénico se ve severamente disminuida, de un 79.9% a un 42.3%. Esta diferencia en afinidad por los contaminantes puede deberse a la forma en que se presenta cada especie en solución, el arsénico se encuentra como $H_2AsO_4^-$ (un oxianión) mientras que el cromo se presenta como complejos catiónicos.

Por otro lado, se obtuvo una velocidad de reacción mayor para cromo que para arsénico, por medio del modelo de pseudo-segundo orden, siendo una velocidad de reacción de $-200 \text{ g/mmol}\cdot\text{min}$ para cromo y de $-12.46 \text{ g/mmol}\cdot\text{min}$ para arsénico. Adicionalmente, en términos de molalidad, se tiene una mayor concentración de cromo ($1\text{e-}05$) que de arsénico ($8\text{e-}06$). Todo lo anterior explica que el cromo se adsorbe en mayor medida que el arsénico.

Competencia	1	2
Concentraciones iniciales (mg/L)	0.6 As + 0.6 Cr	10 As + 10 Cr
Porcentaje de remoción (%)	42.3 de As 97.4 de Cr	51.6 de As 99.7 de Cr
Qe (mg/g)	0.049 de As 0.084 de Cr	1.07 de As 1.64 de Cr
Qe (mmol/g)	0.00065 de As 0.0016 de Cr	0.014 de As 0.031 de Cr

Tabla 8.20.- Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción (Qe) para dos mezclas de arsénico y cromo.

El único trabajo encontrado en el que se estudia la competencia entre estos elementos es el de Khaodhiar *et al.*, (1999) en donde el adsorbente fue arena recubierta de óxido de hierro (IOCS), con un tiempo de contacto de 10 horas, con una mezcla de 14.98 mg/L de arsénico + 10.38 mg/L de cromo a un pH de 6 y una cantidad de biosorbente de 0.6 g en 15 mL de solución, en donde la solución tiene una concentración de 0.05 mM de NaNO_3 . El porcentaje de remoción de ambos contaminantes fue mucho menor al obtenido en este trabajo, para arsénico fue de 18% y para cromo de 3.8% aproximadamente.

Por lo tanto, puede considerarse una alternativa viable el uso de la *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para la remoción de ambos elementos potencialmente tóxicos en mezcla.

8.4.-Experimentos en columnas: remoción de arsénico

Como segunda etapa se realizaron experimentos en columnas, los cuales son más parecidos a la configuración actual de los procesos de sorción a mayor escala. Para la adsorción de arsénico se varió la velocidad del flujo. Se tomaron los valores determinados en los experimentos en lotes, es decir, pH 6 y 0.075 de biomasa aproximadamente. Las concentraciones iniciales utilizadas fueron 0.3 y 0.6 mg/L. Las velocidades obtenidas mediante una bomba peristáltica correspondieron a 5 y 10 rpm, que en términos de velocidad de flujo (Q_v) corresponden a 0.043 y 0.085 mL/minuto, respectivamente. Todas las columnas se realizaron con una altura de lecho de 1 cm.

Los experimentos en columnas, además de ser más representativas en un proceso industrial, nos otorgan datos valiosos que no es posible obtener con los experimentos en lotes. Los datos obtenidos en experimentación con columnas son: tiempo de ruptura (min), tiempo de saturación, t_s (min), capacidad de adsorción del lecho, q_b (mg/g) y tiempo de vida útil.

Los datos experimentales nos permiten además obtener la curva de ruptura (también conocida como *breakthrough*) graficando el tiempo en minutos vs. C/C_0 , en donde C_0 es la concentración inicial del influente y C la concentración al equilibrio. Esta curva presenta, en el caso de adsorción ideal, una forma de tipo S. La forma de esta curva está determinada por la forma de la isoterma de equilibrio y se encuentra influenciada por los procesos individuales de transporte en la columna y en el adsorbente (Chu, 2004).

El tiempo de ruptura es el tiempo en que se tiene un 10% de la concentración del efluente en el influente, en este punto la adsorción ha comenzado (Ríos y Ortega, 2013). El tiempo de saturación es el tiempo en que se tiene un 95% de la concentración del influente en el efluente (Chatterjee y Schiewer, 2011). La capacidad de adsorción del lecho, q_b (mg/g), es la máxima adsorción del elemento en el biosorbente (Ríos y Ortega, 2013). El tiempo de vida útil de una columna es el tiempo en que tarda en saturarse el biosorbente, por lo cual a menor tiempo de vida útil se presenta una adsorción más rápida.

Efecto de la velocidad

Los primeros experimentos en columnas para la adsorción de arsénico se realizaron a una concentración inicial de 0.3 mg/L a dos velocidades de flujo de prueba (0.043 y 0.085 mL/min). De acuerdo con el tiempo de ruptura al 10% (min), en donde $C/C_0 = 0.1$ y con el tiempo de saturación al 95% (min) donde $C/C_0 = 0.95$, se obtienen los siguientes datos (Figura 8.30 y Tabla 8.21).

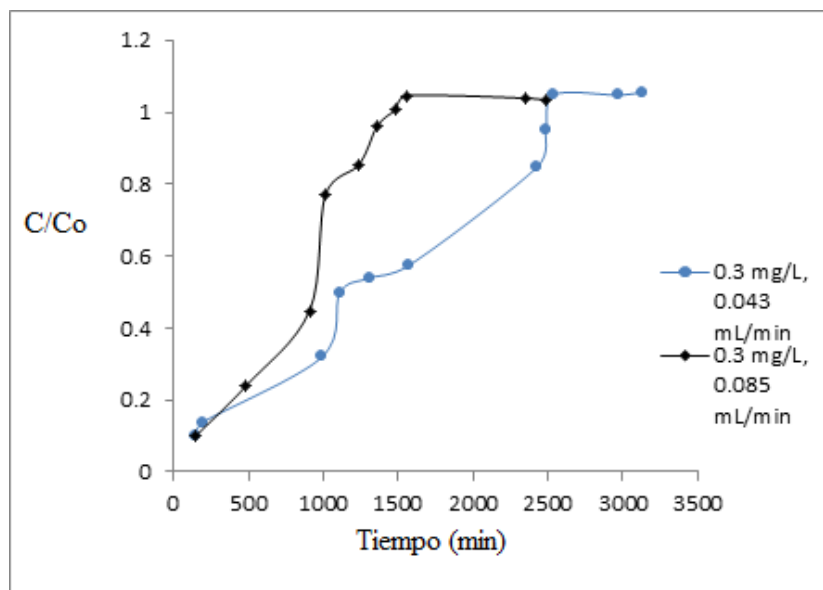


Figura 8.30. Curvas de ruptura para la adsorción de arsénico a diferentes velocidades de flujo (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 0.3 mg/L.

Concentración inicial de arsénico (mg/L)	Flujo volumétrico (mL/min)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, q _b (mg/g)	Tiempo de saturación, t _s 95% (min)	Tiempo de vida útil (hrs)
0.3	0.043	139	0.023	2485	41
0.3	0.085	146	0.049	1359	22

Tabla 8.21. Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción del lecho, tiempo de saturación y tiempo de vida útil para la adsorción de arsénico a una concentración inicial de 0.3 mg/L en una columna a dos diferentes flujos volumétricos.

Los siguientes experimentos se realizaron con una concentración inicial de arsénico de 0.6 mg/L a las dos diferentes velocidades de flujo (mL/min). Los datos obtenidos se muestran en la Figura 8.31 y Tabla 8.22.

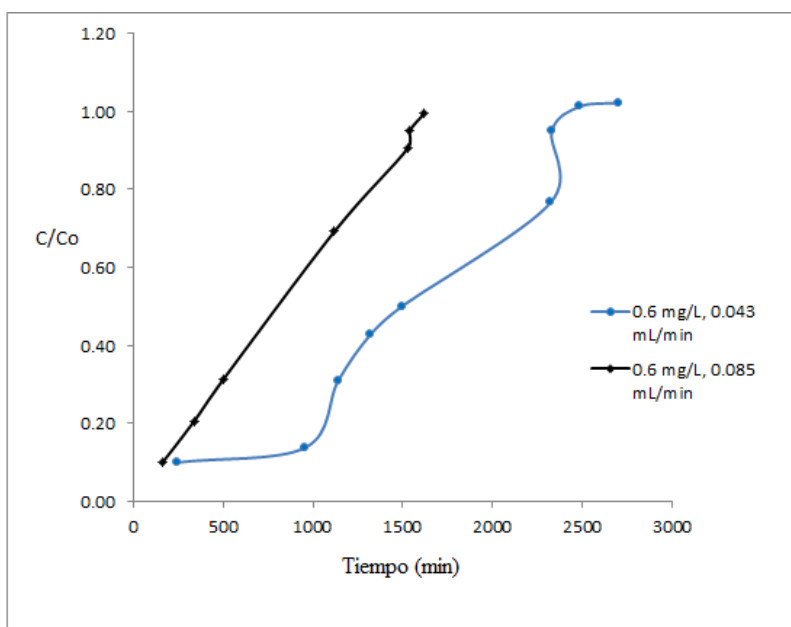


Figura 8.31. Curvas de ruptura para la adsorción de arsénico a diferentes velocidades de flujo (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 0.6 mg/L.

Concentración inicial de arsénico (mg/L)	Flujo volumétrico (mL/min)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, q_b (mg/g)	Tiempo de saturación, t_s 95% (min)	Tiempo de vida útil (hrs)
0.6	0.043	245	0.084	2330	38
0.6	0.085	162	0.110	1538	25

Tabla 8.22. Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción del lecho, tiempo de saturación y tiempo de vida útil para la adsorción de arsénico a una concentración inicial de 0.3 mg/L en una columna a dos diferentes flujos volumétricos.

Observando la Figura 8.30 y la Tabla 8.21, en donde se presentan las curvas de ruptura y los datos obtenidos para una concentración inicial de 0.3 mg/L a las velocidades de flujo volumétrico de 0.034 y 0.085 mL/min, se observa que a menor velocidad de flujo, se tiene un tiempo de vida útil mayor y una capacidad máxima de adsorción de 0.023 mg/g. A mayor velocidad de flujo, el tiempo de vida disminuye pero la capacidad máxima de adsorción aumenta, con un valor de 0.049 mg/g.

En la Figura 8.31 y Tabla 8.22 se muestran las curvas de ruptura y los datos obtenidos para una concentración inicial de 0.6 mg/L a las velocidades de flujo volumétrico utilizadas anteriormente. Puede observarse que al aumentar la concentración de arsénico en la solución, el tiempo de vida útil disminuye pero la capacidad de adsorción aumenta. Así, para un flujo volumétrico de 0.034 mL/min se tiene una capacidad máxima de adsorción de 0.084 mg/g y con un flujo volumétrico de 0.085 mL/min la capacidad máxima de adsorción fue de 0.11 mg/g.

Estos datos coinciden con la información publicada por Chu (2004) en donde el uso de velocidades altas de flujo reduce el tiempo que el elemento está en contacto con la biomasa, por lo tanto, se tiene un menor tiempo de biosorción.

De acuerdo con Taty *et al.*, (2005) un incremento en la concentración inicial modifica la velocidad de adsorción e incrementa la capacidad de adsorción del lecho. Ríos y Ortega (2013) comentan que al tenerse un gradiente de concentración bajo se tiene un transporte lento debido a una disminución del coeficiente de difusión, por lo tanto se emplea un tiempo mayor para saturar los sitios activos.

El valor de la capacidad máxima de adsorción (q_b) está relacionado con el cambio de concentración y velocidad, en donde se obtiene un valor más alto de q_b a mayor concentración y a mayor velocidad. El aumento de la concentración inicial ocasiona un incremento en la fuerza motriz (diferencia de concentración entre el soluto en el adsorbente y el soluto en la disolución) del proceso de adsorción (Ríos y Ortega, 2013).

En cuanto a la forma de cada curva, ninguna presenta una forma de S, por lo cual no se está presentando un proceso ideal. Esto puede deberse al tipo de adsorción presente entre el arsénico y la biomasa de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C, que, como ya se analizó, se está llevando a cabo por una combinación de procesos tanto de difusión intraparticular como de quimisorción. Es más probable que la forma de las curvas de ruptura se deba al proceso de difusión intraparticular entre los poros de la biomasa inmovilizada, pues es necesaria la difusión del arsénico en los poros de la biomasa antes de realizarse la toma de los iones por el adsorbente (Chu, 2004). De acuerdo con Cooney (1991) esta forma de curva de ruptura se observa comúnmente en una sorción en fase líquida donde la difusión intraparticular es el proceso de transporte limitante.

En un estudio realizado por Kundu *et al.* (2004) se presentan dos curvas de ruptura para remoción de arsénico con el uso de cemento Portland como adsorbente. Las concentraciones iniciales fueron de 0.4 y 0.5 mg/L. La altura del lecho consistió en 5 cm de algodón hidrófilo como base, 5 cm de fibra de vidrio y 25 cm de adsorbente. El flujo fue ascendente con la ayuda de una bomba peristáltica con una velocidad de flujo de 25 mL/min. De acuerdo a las curvas de ruptura, se alcanza un tiempo de saturación de 1200 minutos aproximadamente para una concentración inicial de 0.4 mg/L. El tiempo de saturación para una concentración de 0.5 mg/L fue de 1000 minutos aproximadamente.

Comparando estos datos con el estudio realizado en este trabajo con el biosorbente *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C, es posible notar que se tiene un mayor tiempo de saturación (2330 minutos a una concentración inicial de 0.6 mg/L), y por tanto de vida útil, que con el uso de cemento Portland. Es importante notar que la altura del lecho con el uso de cemento Portland supera 25 veces la altura utilizada con *Eichhornia crassipes*, lo cual muestra que con muy poca cantidad de *Eichhornia crassipes* es posible realizar la biosorción de una manera eficiente. La velocidad de flujo utilizada por Kundu *et al.*, también es mucho mayor, siendo la velocidad de flujo con el uso de biosorbente de 0.043 mL/min contra 25 mL/min. con el uso de cemento Portland. Por lo tanto, tampoco es necesario aplicar una velocidad de flujo alta para lograr una buena adsorción de arsénico, lo cual facilita un manejo de equipos a menor escala con resultados satisfactorios.

Con base en los resultados obtenidos y comparando con otro adsorbente, el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C en experimentos en columnas muestra resultados positivos para la remoción de arsénico. Las condiciones llevadas a cabo a nivel laboratorio y el tiempo de vida útil obtenida permiten seleccionar a este biosorbente como una buena opción para la remoción de arsénico en soluciones acuosas.

8.5.- Experimentos en columnas: remoción de cromo

Como en el caso de los experimentos en columnas para la remoción de arsénico, las variables que se tomaron en cuenta fueron: velocidad de flujo (mL/min) y el uso de dos diferentes concentraciones. Se tomaron las condiciones determinadas en los experimentos en lotes, los cuales fueron: pH de 6 y 0.075 g de biomasa aproximadamente. Las concentraciones iniciales utilizadas fueron 10 y 30 mg/L. Las velocidades obtenidas mediante una bomba peristáltica correspondieron a 0.043 y 0.085 mL/min (5 y 10 rpm), Todas las columnas se realizaron con la misma altura de lecho de 1 cm.

Los datos obtenidos en experimentación con columnas fueron tiempo de ruptura (min), tiempo de saturación, t_s (min), capacidad de adsorción del lecho, q_b (mg/g) y tiempo de vida útil, así como las curvas de ruptura.

Efecto de la velocidad

Fueron realizados dos experimentos en columnas a dos velocidades, a una concentración de 10 mg/L. Las curvas de ruptura se muestran en la Figura 8.32. La forma en cada curva de ruptura tiende a formar una S en el caso de la concentración de 10 mg/L a 0.043 mL/min, por lo cual podemos inferir que se trata de un proceso ideal (cuando se trabaja bajo las condiciones antes mencionadas). Al comparar cada curva de ruptura y los datos experimentales mostrados en la Tabla 8.23, es posible observar que a una velocidad menor el tiempo de saturación es mayor, siendo éste de 15346 minutos. Al aumentar la velocidad, el tiempo de saturación es menor, obteniéndose un valor de 11413 minutos. El tiempo de vida útil de la columna a 0.043 mL/min fue de 255 horas y para la columna a 0.085 mL/min fue de 190 horas.

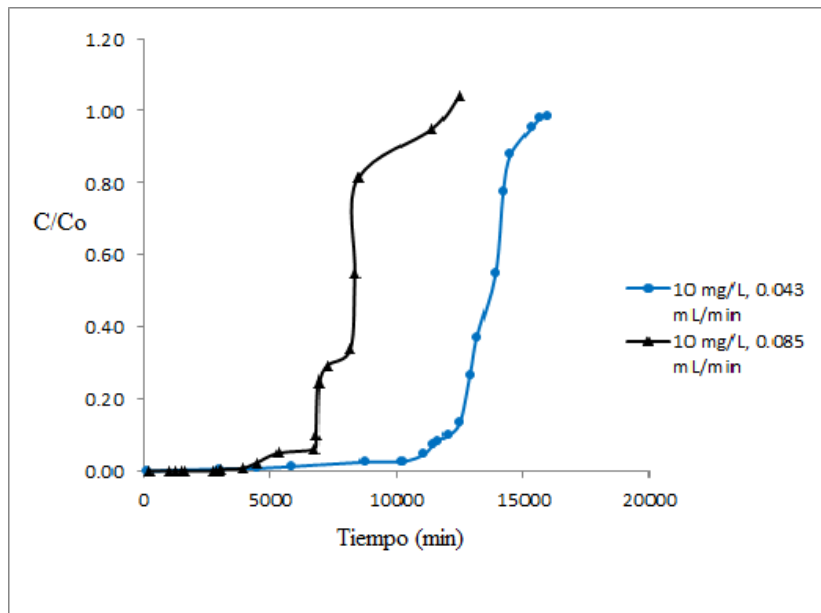


Figura 8.32. Curvas de ruptura para la adsorción de cromo a diferentes velocidades (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 10 mg/L.

Concentración inicial de cromo (mg/L)	Masa de adsorbente (g)	Flujo volumétrico (mL/min)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, q_b (mg/g)	Tiempo de saturación, t_s 95% (min)	Tiempo de vida útil (hrs)
10	0.0754	0.043	12054	68.74	15346	255
10	0.0754	0.085	6821	76.89	11413	190

Tabla 8.23. Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, tiempo de saturación y tiempo de vida útil de los experimentos en columnas para remoción de cromo a una concentración inicial de 10 mg/L con un flujo volumétrico de 0.043 y 0.085 mL/min.

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de cromo a una concentración más alta, se realizaron dos pruebas en columnas a una concentración inicial de 30 mg/L y a las dos velocidades ya descritas anteriormente. En la Figura 8.33 se muestran las curvas obtenidas y en la Tabla 8.24 los resultados.

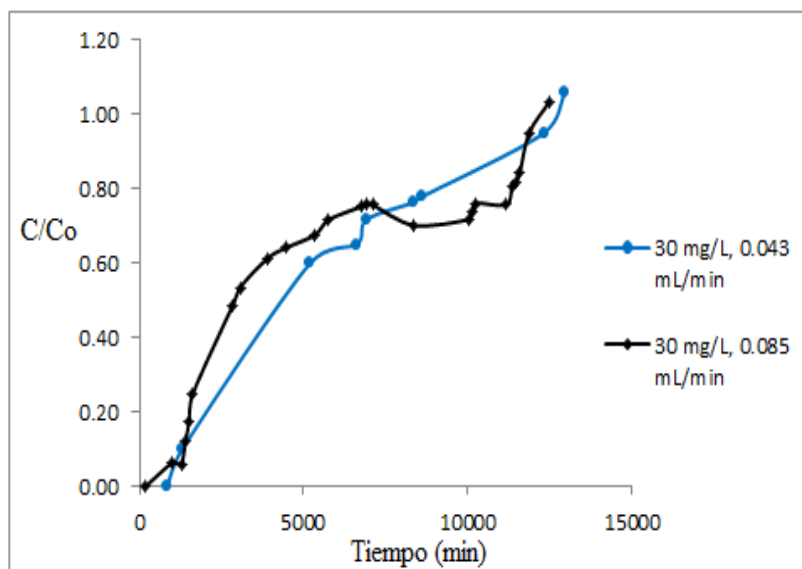


Figura 8.33. Curvas de ruptura para la adsorción de cromo a diferentes velocidades (0.043 y 0.085 mL/min) con una concentración inicial de 30 mg/L.

Concentración inicial de cromo (mg/L)	Masa de adsorbente (g)	Flujo volumétrico (mL/min)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, q_b (mg/g)	Tiempo de saturación, t_{s95} (min)	Tiempo de vida útil (hrs)
30	0.0752	0.043	1296	22.23	12317	205
30	0.0751	0.085	1390	47.20	11873	197

Tabla 8.24. Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, tiempo de saturación y tiempo de vida útil de los experimentos en columnas para remoción de cromo a una concentración inicial de 30 mg/L con un flujo volumétrico de 0.043 y 0.085 mL/min.

La Figura 8.33 muestra las curvas de ruptura, en donde ya no es posible ver una forma definida tipo S, por lo cual ya no son consideradas como curvas ideales. Los datos experimentales obtenidos muestran tiempos de saturación menores que en la experimentación realizada con una concentración inicial de 10 mg/L para una velocidad de 0.043 mL/min, mientras que para una velocidad de 0.085 mL/min no existe una diferencia significativa.

El tiempo de saturación a una velocidad de 0.043 mL/min fue de 12317 minutos y a una velocidad de 0.085 mL/min se obtuvo un tiempo de saturación de 11873 minutos. El tiempo de vida útil para la columna con menor velocidad fue de 205 horas y para la columna con una mayor velocidad fue de 197 horas. La capacidad de adsorción del lecho, q_b , para la columna a 0.043 mL/min fue de 22.23 mg/g y para una velocidad mayor de 0.085 mL/min se obtuvo un valor de 47.20 mg/g.

De acuerdo con estos datos de capacidad máxima de adsorción, las columnas con mayor rendimiento y tiempo de vida útil son las que presentan una concentración de influente de 10 mg/L de cromo, a los dos flujos volumétricos.

Comparación entre adsorción de arsénico y cromo en experimentos en columnas.

Se realizó una prueba única a una concentración de 0.6 mg/L de cromo y se comparó con el experimento llevado a cabo en columnas para arsénico con una concentración también de 0.6 mg/L. La velocidad de flujo fue de 0.085 mL/min y la altura de la columna fue de 1 cm.

En la Figura 8.34 es posible observar el comportamiento de las curvas de ruptura para remoción de cromo y de arsénico. En términos de tiempo de saturación, es evidente la diferencia que existe en la adsorción de arsénico y cromo, en donde se obtiene un tiempo de saturación mucho mayor en la adsorción del cromo. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 8.25.

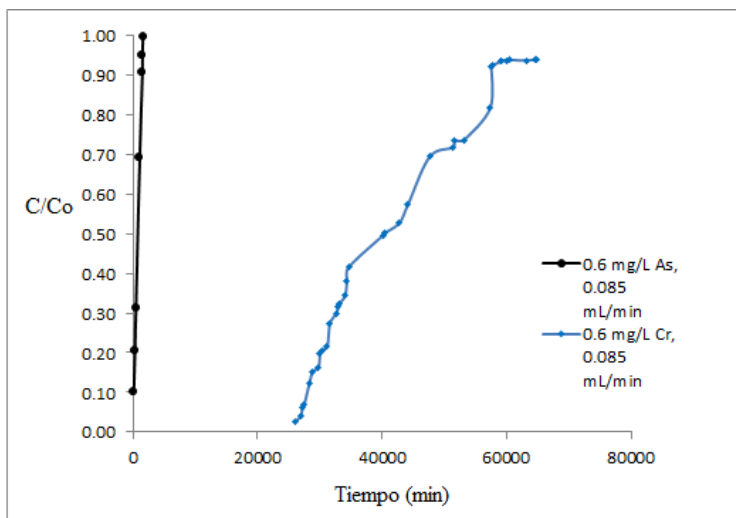


Figura 8.34. Curvas de ruptura para la adsorción de arsénico y cromo a una concentración inicial de 0.6 mg/L con una velocidad de 0.085 mL/min.

Concentración inicial del elemento (mg/L)	Masa de adsorbente (g)	Flujo volumétrico (mL/min)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, qb (mg/g)	Tiempo de saturación, ts 95% (min)	Tiempo de vida útil (hrs)
As 0.6	0.0747	0.085	162	0.11	1619	27
Cr 0.6	0.0749	0.085	28360	19.31	64915	1081

Tabla 8.25. Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, tiempo de saturación y tiempo de vida útil de los experimentos dinámicos en columnas para remoción de arsénico y cromo a una concentración inicial de 0.6 mg/L con un flujo volumétrico de 0.085 mL/min.

El tiempo de saturación obtenido para la adsorción de arsénico fue de 1,619 minutos mientras que para el caso de la adsorción del cromo, el tiempo de saturación fue de 64,915 minutos. Este fue el valor determinado como el final de la prueba y corresponde al 95% del tiempo, ya que no fue posible realizar más mediciones hasta alcanzar el 100% debido a los tiempos tan altos. El tiempo de vida útil de la columna de arsénico fue de 27 horas y para la columna de cromo fue de 1,081 horas. La capacidad de adsorción del lecho también muestra una gran diferencia, para la remoción de arsénico la qb fue de 0.11 mg/g mientras que para la adsorción de cromo fue de 19.31 mg/g.

Estos datos nos permiten observar una mayor afinidad del biosorbente para la adsorción de cromo, observándose una alta eficiencia. Debido al tiempo de saturación tan largo de esta prueba, se decidió que fuera la única.

Los resultados obtenidos permiten decir que el biosorbente *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C es una alternativa más eficiente para la adsorción de cromo que para arsénico, al obtenerse altos tiempos de vida útil y altos valores de capacidad de adsorción en pruebas en columnas.

9. CONCLUSIONES

La biomasa de *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C no tiene la capacidad de remover arsénico. Sin embargo, cuando es pre-tratada térmicamente a 300 °C es capaz de remover al elemento por arriba del 80% a las tres concentraciones iniciales trabajadas (0.03, 0.3 y 0.6 mg/L).

La biomasa de *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C remueve cromo por arriba del 90 % para las concentraciones iniciales trabajadas (10, 30 y 50 mg/L). Este porcentaje se incrementa al 99 % con el pre-tratada térmico, indicando una alta afinidad del sorbente por este metal.

La caracterización de la biomasa de *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C y pre-tratada térmicamente a 300 °C muestra la presencia de los grupos funcionales amino, los cuales pueden ser responsables en su mayor parte de la adsorción de arsénico. Se identificaron también grupos de ácido carboxílico, cuyos hidroxilos se relacionan con la adsorción de cromo. El área superficial del sorbente aumenta diez veces con el pre-tratamiento térmico (de 1.1 m²/g a 13.3 m²/g), lo cual disminuye el tamaño de la partícula y aumenta su porosidad. Este aumento en el área superficial aunado a que parte de la materia orgánica de la superficie del sorbente se está eliminando, tiene un efecto positivo en la adsorción de arsénico, lo que puede deberse a que los grupos funcionales activos en el proceso quedan más expuestos y a la presencia de más poros.

El sorbente pre-tratado térmicamente remueve de manera eficiente al arsénico y al cromo en experimentos en lotes a pH 6, con 0.075 g de biosorbente en 15 mL de solución y 120 minutos de tiempo de contacto.

En presencia de NaCl en el medio, la remoción de arsénico disminuye de manera importante cuando se tiene una concentración inicial de 0.03 mg/L del elemento, mientras que a concentraciones mayores (0.3 mg/L y 0.6 mg/L) no hay un efecto significativo. La adsorción del cromo no se ve afectada por el electrolito.

Cuando ambos elementos se encuentran presentes en solución, el cromo es adsorbido con la misma eficiencia, como si el arsénico no se encontrara presente. El porcentaje de remoción de arsénico se ve severamente afectado por la presencia del cromo, lo que corrobora la alta afinidad del sorbente por el cromo. Al comparar las velocidades de reacción obtenidas para cada elemento, se tiene una velocidad de reacción mayor para el cromo que para el arsénico, lo cual permite inferir que el cromo se adsorbe antes que el arsénico, saturando los sitios de adsorción y provocando que el arsénico se adsorba en menor porcentaje.

La adsorción de arsénico puede describirse bajo los modelos de Dubinin-Radushkevich y Freundlich con una Q_{max} de 0.024 mg/g en el que predomina un proceso de fisisorción, según valor de energía obtenido por Dubinin-Radushkevich (7.07 kJ/mol), en una superficie tipo monocapa con infinitud de sitios activos cuya energía está distribuida de manera heterogénea.

La adsorción de cromo se describe según las isothermas de Freundlich y Dubinin-Radushkevich con una K_f de 4254 (mmol/g) lo cual indica una alta afinidad del cromo por el sorbente. La adsorción es en monocapa con una distribución heterogénea de la energía de los sitios activos. La isoterma de Dubinin-Radushkevich también propone una superficie heterogénea con un valor de Q_{max} de 22.5 mg/g por lo cual en menor medida, el proceso de adsorción también puede estarse llevando a cabo por fisisorción gracias al pretratamiento térmico que se realizó a la biomasa.

La cinética de sorción para arsénico está dada por los modelos de difusión intraparticular y pseudo-segundo orden, en donde se sugiere una adsorción física por medio de difusión en el poro del biosorbente y una adsorción química por medio de la formación de enlaces. La cinética de sorción para cromo está definida por el modelo de pseudo-segundo orden, lo que sugiere una adsorción química por medio de formación de enlaces.

Los experimentos en columnas presentan un tiempo de vida útil mayor a menores concentraciones y menor velocidad. La adsorción de cromo y de arsénico se llevó a cabo de manera eficiente, por lo que el sorbente es una alternativa viable para la adsorción de estos dos elementos, siendo posible llevar a mayor escala cada proceso.

El uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada térmicamente a 300 °C como biosorbente para arsénico y cromo representa una potencial alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico y cromo.

10. REFERENCIAS

Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi RD. 2003. Biosorption of heavy metals. Research Journal of Chemical Environment. 7, 71-78.

Ahalya, N., Kanamadi, R., Ramachandra, T. 2005. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). Electron. Journal of Biotechnology. 8, 258-264.

Alluri, H., Ronda, S., Settalluri, V., Bondili, J., Suryanarayana, V., Venkateshwar, P. 2007. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. African Journal of Biotechnology. 6, 2924-2931.

Algarra-Cuesta, J. 2015. Evaluación de un filtro con biomasa (Cáscara de limón mandarina; *citrus limonia*) para remoción de cromo III presente en solución acuosa. Universidad Libre de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Ambiental. Tesis de licenciatura para Ingeniero Ambiental. 27p.

Alvarado, S., Guédez, M., Lué-Merú, M., Nelson, G., Alvarado, A., Arroyo, J., Gyula, Z. 2008. Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plants Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemna minor*). Bioresource Technology 99, 8436-8440.

Alvarez, S., Maldonado, M., Gerth, A., Kusch, P. 2004. Caracterización de agua residual de curtidería y estudio del lirio acuático en la recuperación de cromo. Información Tecnológica. 15, 75-80.

Alves, M., Beca, C., Carvalho, R., Castanheria, J., Periera, M., Vascondos, L. 1993. Chromium removal in tannery wastewater “polishing” by *Pinus sylvestrius* bark. Water Research. 27, 1333–1338.

Arango, A. 2006. Caracterización geológico-ambiental de la cuenca del río Chichimequillas, Estado de Querétaro. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría para Ciencias de la Tierra. p146.

Arellano-Aguilar, O., Ortega-Elorza, L., Gesundheit-Montero, P. 2012. Estudio de la contaminación en la cuenca del río Santiago y la salud pública en la región. Greenpeace. Unión de Científicos Comprometidos con la Sociedad. http://www.uccs.mx/downloads/index.php?id=file_5066eea7d2001 revisado el 15/07/2015.

Argun, M., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141, 77-85.

Arteaga, A., Cuéllar, W., Ramirez, D.R., Ríos, S., Giraldo, S. 2010. Manejo de plantas acuáticas invasoras en embalses de EPM. Caso: Buchón de agua (*Eichhornia crassipes*) en el embalse Porce II, Antioquia-Colombia. *EPM* 3, 22-35.

Atehortua, E., Gartner, C. 2013. Estudios preliminares de la biomasa seca de *Eichhornia crassipes* como adsorbente de plomo y cromo en aguas. *Revista Colombiana de Materiales* 4, 81-92.

Atkins, P. 2001. *Physical chemistry*, six edition. Oxford, University Press, United States of America. p857.

Bai, R., y Abraham, T. 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresources technologies* 79, 73-81.

Bates, E., Dean, P., Klich, I. 1992. Chemical stabilization of mixed organic and metal compounds- EPA site program demonstration of the silicate technology corporation process. *Journal of the air & waste management association*. 42, 724-728.

Bang, S., Patel, M., Lippincott, Lee., Meng, X. 2005. Removal from arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere* 60, 389-397.

Barros Junior, L., Macedo, G., Duarte, M., Silva, E., Lobato, A., 2003. Biosorption of cadmium using the fungus *Aspergillus niger*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 20, 229-239.

- Bhattacharya, P., Welch, A., Kenneth, Stollenwerk, K., McLaughlin, M., Bundschuh, J. Panaullah, G. 2007. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment* 379, 109–120.
- Bednar, A., Garbarino, J., Ranville, J., Wildeman, T. 2005. Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration* 85, 55–62.
- Cabrera, L., Rodríguez, M. 1997. El estado actual del medio ambiente en Querétaro. Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ), p171.
- Carballo, L. 2002. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Bogotá. p65,70.
- Cárdenas, S. 2002. The Government of Queretaro response to an impending water crisis. Universidad de Nebraska, Lincoln, USA. Tesis doctoral. p174.
- Carpena, R.O., Bernal, M.P. 2007. Claves de la Fitorremediación: fitotecnologías para la recuperación de suelos. *Ecosistemas* 16, 1-3.
- Carrillo-González, R; González-Chávez, M. 2009. La nanotecnología en la agricultura y rehabilitación de suelos contaminados. *Mundo Nano* 2, 50-63.
- Carrión, C., Ponce-de León, C., Cram, S., Sommer, I., Hernández, M., Vanegas, C. 2012. Aprovechamiento potencial del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) en Xochimilco para Fitorremediación de metales. *Agrociencia* 46, 609-620.
- Cañizares-Villanueva R. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42,131-143.
- Centeno, J., Mullik, F., Martínez, L., Page, N., Gibb, H., Longfellow, D., Thompson, C., Ladich, E. 2002. Pathology related to chronic arsenic exposure. *Environmental Health Perspectives* 110, 883–886.
- Center, T.D., Spencer, N.R., 1981. The phenology and growth of water hyacinth (*Eichornia crassipes*) in a eutrophic north-central Florida lake. *Aquatic Botany* 10, 1–32.

Chatterjee, A., Schiewer, S. 2011. Biosorption of Cadmium (II) Ions by Citrus Peels in a Packed Bed Column: Effect of Process Parameters and Comparison of Different Breakthrough Curve Models. *Clean-Soil , Air, Water* 39, 874-881.

Chatterjee, A., Schiewer, S. 2014. Effect of competing cations (Pb , Cd , Zn , and Ca) in fixed-bed column biosorption and desorption from citrus peels. *Water, air, soil pollution*, 2–13.

Chaudhry, S., Zaidi, Z., Siddiqui, S. 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): Modelling and process optimization. *Journal of Molecular Liquids* 229, 230-240.

Chigbo, F.E., Smith, R.W., Shore, F.L. 1982. Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by the water hyacinth *Eichornia crassipes*, *Environmental Pollution*. 27, 31–36.

Chu, K. 2004. Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal* 97, 233-239.

CNA, 2008. Estadísticas del Agua en México 2008. Comisión Nacional del Agua, México. p227.

Cooney, D. 1991. The importance of axial dispersion in liquid-phase fix-bed adsorption operations. *Chemical Engineering Communications*. 110, 217-231.

Córdova-Molina, C. 2016. Biosorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} en solución bajo diferentes condiciones de laboratorio usando la macrófita acuática *Typha latifolia* inerte. Tesis de maestría en Ciencias de la Tierra. Centro de Geociencias. Universidad Nacional Autónoma de México.

CQRN, 2003. El sistema de agua en la región Querétaro de la cuenca Lerma-Chapala. Tomo VII. Centro Queretano de Recursos Naturales, Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro. p124.

Das, N., Vimala, R., Karthika, P. 2007. Biosorption of heavy metals - An overview. *Indian Journal of Biotechnology* 7, 159-169.

Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, Y., Zheng, B., Cai, X. 2016. Competitive removal of Cd(II) and Pb(II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. RSC Advances. 6, 5223-5232.

Duarte, E., Olivero, J., Jaramillo, B. 2009. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosán obtenido de desechos de camarón. Scientia et Technica. 42, 290-295.

Elangovan, R., Philip L, Chandraraj K. 2008. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. Journal of Hazardous Materials 152, 100–112.

Elifantz, H., Tel-Or, E. 2002. Heavy metal biosorption by plant biomass of the macrophyte *Ludwigia stolonifera*. Water, Air and Soil Pollution 141, 207-218.

EPA 2000. https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chemical_precipitation.pdf, consultado en abril de 2015.

Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solivio, C., Veglio, F., 2001. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH a biomass concentrations. Hydrometallurgy 60, 129–141.

Friss, M., Keith, M. 1998. Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. Biotechnology and Bioengineering 35, 320-325.

Fonseca, R., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. 2014. Adsorción de Cr (III) desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de *Zea mays*. AFINIDAD LXXII 569, 31-36.

Gadd, G., White C., de Rome L. 1988. Heavy metal and radionuclide by fungi and yeasts in Biohydrometallurgy. A. Rowe, Chippenham, Wilts, UK.

Galun, M., Galun, E., Siegel, B., Keller, P., Lehr, H. 1987. Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium biomass*: Kinetic and uptake parameters. Water, Air, Soil Pollutants 33, 359-371.

Geankoplis C.J, 1999. Procesos de separación líquido-líquido y sólido-fluido. Procesos de transporte y operaciones unitarias: México, CECSA, p773-832.

Glibota, G. 2005. Absorción de arsénico en filtros de carbón activado comerciales (análisis y comparación de resultados). Universidad Nacional del Nordeste, Comunicaciones científicas y tecnológicas. Resumen T-092.

González-Sánchez, G. 2011. Evaluación de la capacidad de remoción de cadmio con *Eichhornia crassipes* muerta. Universidad Tecnológica de Querétaro. Tesis de Licenciatura en Ingeniero Ambiental, p24.

Govindaswamy, S., Schupp, D., Rock, S. 2011. Batch and continuous removal of arsenic using hyacinth roots. *International Journal of Phytoremediation* 13, 513-527.

Harun, N., Tuah, P., Markom, N., Yusof, M. 2008. Distribution of heavy metals in *Monochoria hastata* and *Eichornia crassipes* in natural habitats. In: *International Conference on Environmental Research and Technology*, 550–553.

Hasan, S., Ranjan, D., Talat, M. 2010. Water hyacinth biomass (WHB) for the biosorption of hexavalent chromium: Optimization of process parameters. *Biological Resources*. 5, 563-575.

Hidalgo, S. 2004. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. *Universitat Politècnica de Catalunya, España*. p 57.

Ho, Y., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34, 451-465.

Hódi, M., Polyák, K., Hlavay, J. 1995. Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods. *Environmental International* 21, 325-331.

Hussain, S., Mahmood, T, Malik, S. 2010. Phytoremediation technologies for Ni⁺⁺ by water hyacinth. *African Journal of Biotechnology* 9, 8648-8660.

Hughes, M., Beck, B., Chen, Y., Lewis, A., Thomas, D. 2011. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*. 123, 305-332.

Ingole, N., Bhole, A. 2003. Removal of heavy metals from aqueous solution by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA 52, 119-128.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), 2009. Metales pesados. Acceso libre, consulta: Abril de 2015. <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>

IUPAC. 1995. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. Pure & Applied Chemistry. 67, 1699-1723.

Jain, C., Ali, I., 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. Water Research 34, 4304–4312.

Katsoyiannis, I., Zouboulis, A. 2004. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. Water Research 38, 17–26.

Khaodihar, S., Azizian, M., Osathaphan, K., Nelson, P. 1999. Copper, Chromium and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system. Water, air and soil pollution 119, 105-120.

Khezami, L., Capart, R. 2005. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 123, 223-231.

Kondo, H., Ishiguro, Y., Ohno, K., Nagase, M., Toba, M., Takagi, M. 1999. Naturally occurring arsenic in the groundwaters in the southern region of Fukuoka Prefecture, Japan. Water Research 33, 1967–1972.

Kratochvil, D., Volesky, B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. TibTech 16, 291-300.

Kundu, S., Kavalakatt, S., Pal, A., Gosh, S., Mandal, M., Pal, T. 2004. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. Water Research 38, 3780-3790.

Kumar-Giri, A. 2012. Removal of arsenic (III) and chromium (VI) from the water using phytoremediation and bioremediation techniques. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry. Department of Chemistry, National Institute of Technology , Rourkela. p106-113.

Lavado-Meza, C., Oré-Jiménez, F. 2016. Estudio de la biosorción de plomo divalente de soluciones acuosas usando biomasa modificada de marlo de maíz (*Zea mays*). Revista de la Sociedad Química del Perú 82, 403-414.

Lenntech. 2016. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm> Consultado 22/02/17.

Ley Federal de Derechos, 2014. Price Waterhouse Coopers S.C., México. Título Segundo. De los Derechos por el uso o aprovechamiento de bienes del dominio público. Capítulo XIV. Derecho por uso o aprovechamiento de bienes del dominio público de la nación como cuerpos receptores de las descargas de aguas residuales p277.

Lin, S., Wang, G., Na, Z., Lu, D., Liu, Z. 2012. Long root *Eichhornia crassipes* as a biodegradable adsorbent for aqueous As(III) and As(V). Chemical Engineering Journal 183, 365-371.

Lorenzen, L. Deventer, J., Landi, W. 1995. Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. Minerals Engineering 8, 557-569.

Low, K., Lee, C. 1997. Non-living biomass of water hyacinth roots as a sorbent of chromium (III) in aqueous solution. Pertanika Journal of Science and Technology 5, 147-155.

Lutchmiah, K., Verliefde, A., Roest, K., Rietveld, L., Cornelissen, E. 2014. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review. Water Research 58, 179-197.

Mahamadi C, Nharingo T. 2010a. Utilization of water hyacinth weed (*Eichhornia crassipes*) for the removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from aquatic environments: an adsorption isotherm study. Environmental Technology 31, 1221-1228.

Mahamadi C, Nharingo T. 2010b. Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn (II) ions onto *Eichhornia crassipes* in Binary and Ternary systems. *Bioresources Technology* 101, 859-864.

Mahamadi, C. 2011. Water hyacinth as a biosorbent: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology* 5, 1137-1145.

Mahmood T., Malik S., Hussain S. 2010c. Biosorption and recovery of heavy metals from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) ash. *Bioresources Technology* 5, 1244-1256.

Malik., A. 2007. Environmental challenge vis a vis opportunity: The case of water hyacinth. *Environment International* 33, 122-138.

Marín-Allende, M. 2010. Remoción de As en solución empleando biomazas no vivas de maleza acuática. Tesis de maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. p65-69.

Martelo, J., Borrero, J. 2012. Macrófitas flotantes en el tratamiento de aguas residuales: una revisión del estado del arte. *Ingeniería y Ciencia*. 8, 221-243.

Martínez, C., Torres, L., García, R. 2013. Evaluación de la cinética de adsorción de Zn^{2+} y Cd^{2+} a partir de soluciones unitarias y binarias por raíces de *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia*. *Avances en ciencias e ingeniería*. 4,1-14.

Masto, R., Kumar, S., Rout, T., Sarkar, P., George, J., Ram, L. 2013. Biochar from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its impact on soil biological activity. *Catena* 111, 64-71.

Mathieu, P., Buchet, J., Roels, H., Lauwerys, R. 1981. The metabolism of arsenic in humans acutely intoxicated by As_2O_3 : its significance for the duration of BAL therapy. *Clinical Toxicology* 18, 1067-1075.

Matteoda, E., Blarasin, M., Damilano, G., Cabrera, A., Giuliano-Albo, J. 2009. Cromo en aguas subterráneas y superficiales en el entorno de una curtiembre, relación con valores de fondo natural. *Boletín Geológico y Minero* 120, 617-630.

Mclaren, S., Kim, N. 1995. Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environmental Pollution* 90, 67–73.

Miranda-Arce, M., Lot, A. 1999. El lirio acuático, ¿una planta nativa de México? *Ciencias* 53, 50-54.

Miretzky, P., Muñoz, C., Carrillo-Chavez, . 2007. Experimental binding of lead to a low cost on biosorbente: Nopal (*Opuntia streptacantha*). *Bioresource Technology* 99, 1211-1217.

Miretzky, P., Muñoz, C. 2011. Enhanced metal removal from aqueous solution by Fenton activated macrophyte biomass. *Desalination* 271, 20-28.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B., Biswas, M. 2005. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science* 60, 3049–3059.

Muñoz, M. 2007. Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (*Eleocharis acicularis*) muerta. Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. p20-21, 102.

NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Tabla 3, 12. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana, SEMARNAT 1996.

NOM-127-SSA1-1994, 2000. Modificación a la norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

NMX-AA-036-SCFI-2001 (<https://agua.org.mx/biblioteca/nmx-aa-036-scfi-2001-analisis-de-agua-determinacion-de-acidez-y-alcalinidad-en-aguas-naturales-residuales-y-residuales-tratadas-metodo-de-prueba>). Consultado en Abril del 2017.

Norandi, M. 2005. Están contaminados todos los acuíferos superficiales: expertos. Ediciones La Jornada. p52-59.

Oliveira, H. 2012. Chromium as an environmental pollutant: insights on induced plant toxicity. Journal of Botany 1-8.

OMS, 2003: Chromium in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/4).

OMS, 2003: Arsenic in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/75).

Ortega-Guerrero, A. 2009. Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. Revista Mexicana de Ciencias Biológicas 26, 143-161.

Pacheco, M., Pimentel, J., Roque, W. 2010. Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L). Sociedad química del Perú 76, 279–292.

Panthi, S., Wareham, D. 2014. Kinetic study of adsorption of arsenic onto New Zealand Ironsand (NZIS). Journal of Environmental Science and Health 49, 1474-1480.

Parga, J., Carrillo, F. 1996. Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. Metalurgia Madrid 32, 254-261.

Pérez-Villareal. 2008. Caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea del Valle de Querétaro para el estudio de sistemas de flujo. Tesis de maestría para Ciencias Ambientales. p38.

Perrusquía, G. 2003. Sistemas Acuáticos Sustentables: estudio para la ciudad de Querétaro y sus alrededores. Tomo VI. Centro Queretano de Recursos Naturales, Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro. p91.

Pinzón-Bedoya, M., Vera, L. 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja. *Dyna* 160, 95-106.

Rmalli, A., Harrington, C., Ayub, M., Haris, P. 2005. A biomaterial based approach for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 279-282.

Ríos, V., Ortega, C. 2013. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquía* 66, 141-158.

Sancha, A., Litter, M., Ingallinella, A. 2010. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. *Iberoarsen*. Argentina, p20.

Sánchez, K., Colina, G., Pire, M., Díaz, A., Carrasquero, S. 2013. Capacidad de adsorción del carbón activado sobre cromo total proveniente de los desechos de tenerías. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia* 36, 45-52.

SEMARNAT, 2003. Informe de la situación del medio ambiente en México. *Compendio de Estadísticas Ambientales*, 280 pp.

Schmidt, W., Lazos-Martínez, R. 2000. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Centro Nacional de Metrología. www.cenam.mx. Consultado en Octubre del 2017.

Schneider, I., Rubio, J., Misra, M., Smith, R. 1995. *Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions. *Minerals Engineering* 8, 979–988.

Shekinah, P., Kadirvelu, K., Kanmani, P., Senthilkumar, P., Subburam, V. 2002. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from *Eichhornia*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 458–464.

Shrivastava, A., Gupta, V. 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientist*. 2, 21-25.

Sinha, S., Pandey, K., Mohan, D., Singh, K.P. 2003. Removal of fluoride from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 6911–6918.

Smedley, P., Kinniburgh, D. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568.

Squibb, K., Fowler, B. 1983. The toxicity of arsenic and its compounds. *Biological and environmental effects of arsenic*. Editor: Fowler B. Amsterdam. Elsevier Science Publishers, 233–69.

Taty, V., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y. 2005. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 123, 135-144.

Tenorio-Rivas, G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química. P102, 104, 146.

Tejeda, C., Herrera, A., Ruiz, E. 2016. Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios. *Ciencia y Desarrollo* 7, 31-36.

Thirullavukkarasu, O., Viraraghavan, T., Subramanian, K. 2002. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand. *Water, air, and soil pollution* 142, 95-111.

Trasobares-Sánchez, J. 2011. Torrefacción de biomasa: Diseño y propuesta económica de un reactor experimental. Centro Politécnico Superior, Universidad Zaragoza. Tesis de licenciatura para Ingeniero Químico. p12.

Ting, Y., Teo, W. 1994. Uptake of cadmium and zinc by yeast: effects of co-metal ion and physical/chemical treatments. *Bioresource Technology* 50, 113–117.

Tseng, C., Tseng, C., Chiou, H., Hsueh, Y., Chong, C., Chen, C. 2002. Epidemiologic evidence of diabetogenic effect of arsenic. *Toxicology Letters* 133, 69–76.

USGS. Science for a changing world. http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/ Consultado en Noviembre del 2016.

Vaughan, D. 2006. Arsenic. *Elements*. 2, 71-75.

Veglio, F., Beolchini, F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hidrometallurgy* 44, 301-316.

Velázquez, M. 2012. Tratamiento de aguas residuales en el proceso de galvanoplastia en TRW. Universidad Tecnológica de Querétaro. Tesis de Licenciatura para Ingeniero Ambiental. p8.

Vijayaraghavan, K., Yun, Y. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26, 266–91.

Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. 59, 203–216.

Volesky, B. 2007. Biosorption and me. *Water research* 41, 4017-4029.

Wang, J., Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27, 195–226.

Water Treatment Solutions Lenntech. 2015. Netherlands. Acceso libre, consulta: Abril del 2015. <http://www.lenntech.es/metales-pesados.htm#ixzz3Z0mSPcXE>

Welch, A., Westjohn, D., Helsel, D., Wanty, R. 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* 38, 589–604.

Wingrich, H., Wolf, C. 2002. Research on the removal of arsenic from drinking water by flocculation with iron solutions and adsorption with granulated iron hydroxides (GEH). *Journal of Water Supply: Research and Technology –AQUA* 51, 273–281.

wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/ consultado en abril del 2017.

www.100ciaquimica.net/temas/tema6/punto2a.htm consultado en mayo del 2017.

www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s15.htm consultado en septiembre del 2017.

www.google.com.mx/maps/place/Lago+El+Divino+Redentor/@20.4714946,-100.0294632,4721m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x85d3739fbcf52eb9:0xe304564a1f4344c5!8m2!3d20.4673051!4d-100.0107966 consultado en octubre del 2017.

www.paratodomexico.com/estados-de-mexico/estado-queretaro/hidrologia-queretaro.html

consultado en noviembre del 2017.

Yao, H., Ramelow, G. 1997. Evaluation of treatment techniques for increasing the uptake of metal ions from solution by nonliving biomass derived from several strains of lichen, Sphagnum (peat) moss, and Eichhornia crassipes (water hyacinth) root. *Microbios* 90, 97–109.

Zaloga, G., Deal, J., Spurling, T., Richter, J., Chernow, B. 1985. Case report: unusual manifestations of arsenic intoxication. *American Journal Medical Science* 289, 210–4.

Zheng, J., Feng, H., Lam, M., Lam, P., Yan-Wei, D., Yu, H. 2009. Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. *Journal of Hazardous Material* 171, 780–785.

Zouboulis, A., Katsoyiannis, A. 2002. Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 6149-6155.

11. ANEXOS

11.1.- Análisis de elementos presentes en la *Eichhornia crassipes* seca a 60 °C por Espectroscopía de Emisión Atómica Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Valores obtenidos del estándar de laboratorio y el certificado de acuerdo a tres muestras de control de laboratorio (MCL).

MCL EPA 200.7

Elemento	As1890	B 2497	Be3130	Cd2144	Co2286	Cr3578
Longitud de onda	189.042 {478}	249.773 {135}	313.042 {108}	214.438 {457}	228.616 {447}	357.869 {94}
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Valor obtenido del estándar en laboratorio	1.2750	1.157	0.2551	0.5044	0.5032	1.267
Certificado	1.2706	1.2706	0.2541	0.5082	0.5082	1.2706

Elemento	Cu3247	Mo2020	Ni2316	Pb2203	Se1960	Tl3519	V 2924	Zn2138
Longitud de onda	324.754 {104}	202.030 {467}	231.604 {446}	220.353 {453}	196.090 {472}	351.924 {96}	292.402 {115}	213.856 {458}
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Valor obtenido del estándar en laboratorio	1.232	0.5012	1.238	1.274	1.247	1.174	0.486	1.413
Certificado	1.2706	0.5082	1.2706	1.2706	1.2706	1.2706	0.5082	1.2706

MCL QCS26 5 ppm

Elemento	As1890	B 2497	Be3130	Cd2144	Co2286	Cr3578
Longitud de onda	189.042 {478}	249.773 {135}	313.042 {108}	214.438 {457}	228.616 {447}	357.869 {94}
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Valor obtenido del estándar en laboratorio	5.311	4.985	4.991	5.072	5.117	5.391
Certificado	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019

Elemento	Cu3247	Mo2020	Ni2316	Pb2203	Se1960	Tl3519	V 2924	Zn2138
Longitud de onda	324.754 {104}	202.030 {467}	231.604 {446}	220.353 {453}	196.090 {472}	351.924 {96}	292.402 {115}	213.856 {458}
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Valor obtenido del estándar en laboratorio	4.958	5.133	4.939	5.126	5.153	4.95	4.891	5.199
Certificado	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019	5.1019

MCL MAYORES

Elemento	Ca3158	K_7664
Longitud de onda	315.887 {107}	766.490 {44}
Unidades	ppm	ppm
Valor obtenido del estándar en laboratorio	47.39	48.54
Certificado	50.3605	50.3545

Tabla 11.1. Valores obtenidos del estándar de laboratorio y el certificado de acuerdo a tres muestras de control de laboratorio (MCL).

Valores de desviación estándar para cada elemento determinado

Elemento	Concentración (mg/L)	Desviación Estándar
As 1890	0.011	0.0002
B 2497	0.079	0.0014
Be 3130	0.001	0.0080
Cd 2144	0.001	0.0010
Co 2286	0.035	0.0001
Cr 3578	0.010	0.0048
Cu 3247	0.015	0.0700
Mo 2020	0.009	0.0004
Ni 2316	0.069	0.0005
Pb 2203	0.004	0.0008
Se 1960	0.004	0.0004
Tl 3519	0.028	0.0142
V 2924	0.026	0.0113
Zn 2138	0.107	0.0004

Tabla 11.2.-Valores de desviación estándar para cada elemento determinado

11.2.-Análisis de Arsénico por Espectroscopía de Emisión Atómica Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Condiciones instrumentales para lectura de arsénico:

Gas argón, estándar interno de itrio grado Instra a una concentración de 1 mg/L y estándares EPA 200.7. El equipo utilizado fue un iCAP 6000 Series, marca Thermo Scientific.

Preparación de la curva de calibración

Se utilizó una solución stock certificada con una concentración de 1000 mg/L de arsénico marca Inorganic Venture. Fueron preparadas diluciones a partir de la solución stock para obtener la concentración a utilizar de acuerdo a los valores necesarios para obtener la curva. Cada estándar de calibración se prepara con el uso del mismo ácido (HNO₃) y agua desionizada.

Curva de calibración para arsénico:

Estándar	mg/L
Blanco	HNO ₃ al 2%
Estándar 1	0.005
Estándar 2	0.010
Estándar 3	0.050
Estándar 4	0.100
Estándar 5	1.000
Estándar 6	10.00
Estándar 7	25.00

Tabla 11.3.- Curva de calibración para arsénico

11.3.-Análisis de Cromo por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama (AAS)

Condiciones instrumentales para lectura de cromo:

Gas de aire-acetileno, HNO₃ como blanco y estándares EPA 7190, además de una muestra de control de laboratorio (MCL). El equipo utilizado fue un Aanalyst 300, marca Perkin Elmer.

Preparación de la curva de calibración

Se utilizó una solución stock certificada con una concentración de 1000 mg/L de cromo marca Perkin Elmer. Fueron preparadas diluciones a partir de la solución stock para obtener la concentración a utilizar de acuerdo a los valores necesarios para obtener la curva. Cada estándar de calibración se prepara con el uso del mismo ácido (HNO₃) y agua desionizada.

Curva de calibración para cromo:

Estándar	mg/L
Blanco	HNO ₃ al 2%
Estándar 1	0.2
Estándar 2	0.5
Estándar 3	1.0
Estándar 4	3.0
Estándar 5	6.0
Estándar 6	10.0
Estándar 7	15.0
Muestra Control de Laboratorio (MCL)	5
Concentración Característica (CC)	4

Tabla 11.4. Curva de calibración para cromo

11.4.-Análisis de sodio por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama (AAS)

Condiciones instrumentales para lectura de sodio:

Gas de aire-acetileno, HNO₃ como blanco y estándares EPA 7770, además de una muestra de control de laboratorio (MCL). El equipo utilizado fue un Analyst 300, marca Perkin Elmer.

Preparación de la curva de calibración

Se utilizó una solución stock certificada con una concentración de 1000 mg/L de sodio marca Perkin Elmer. Fueron preparadas diluciones a partir de la solución stock para obtener la concentración a utilizar de acuerdo a los valores necesarios para obtener la curva. Cada estándar de calibración se prepara con el uso del mismo ácido (HNO₃) y agua desionizada.

Curva de calibración para sodio:

Estándar	mg/L
Blanco	HNO ₃ al 2%
Estándar 1	5
Estándar 2	10
Estándar 3	20
Estándar 4	40
Estándar 5	60
Estándar 6	80
Estándar 7	100
MCL	50
Concentración Característica (CC)	80

Tabla 11.5. Curva de calibración para sodio

11.5.- Diagramas de especiación de arsénico

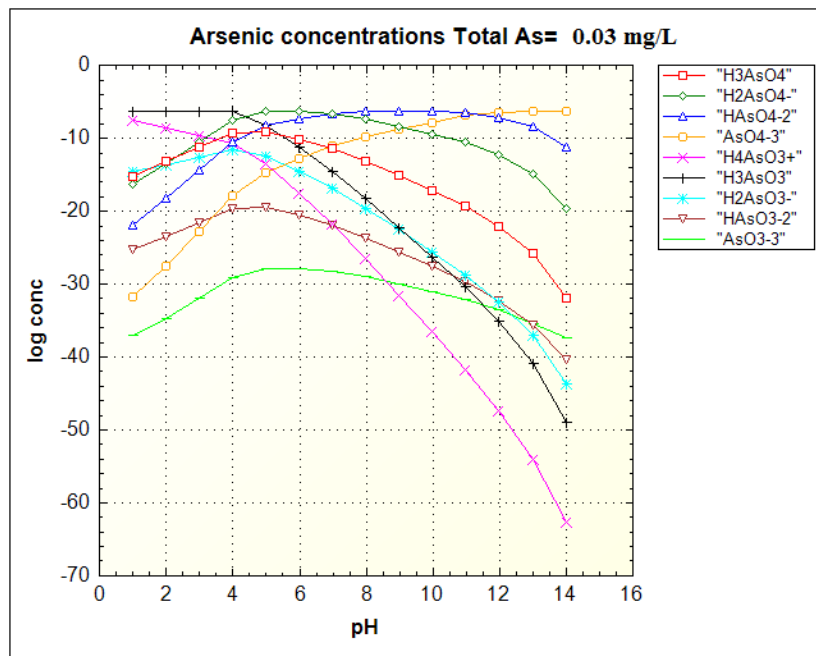


Figura 11.1.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.03 mg/L.

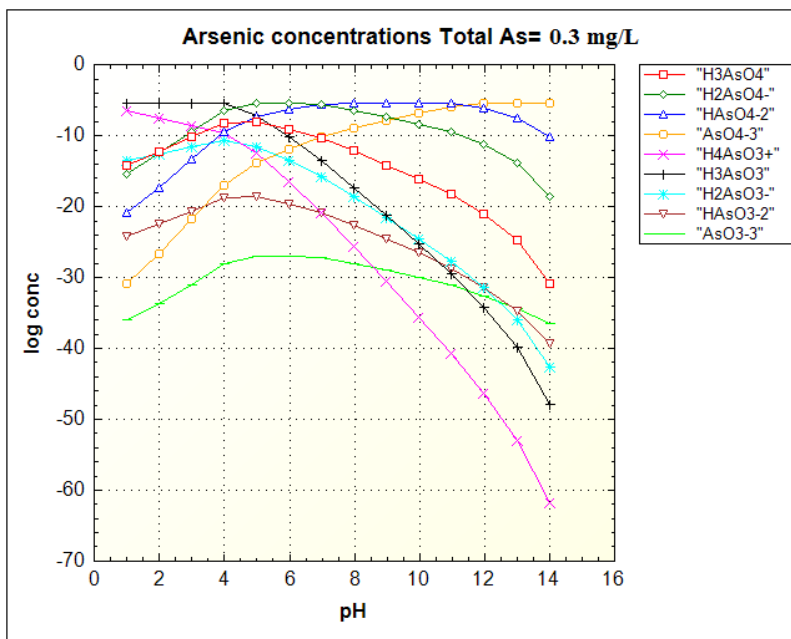


Figura 11.2.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.3 mg/L.

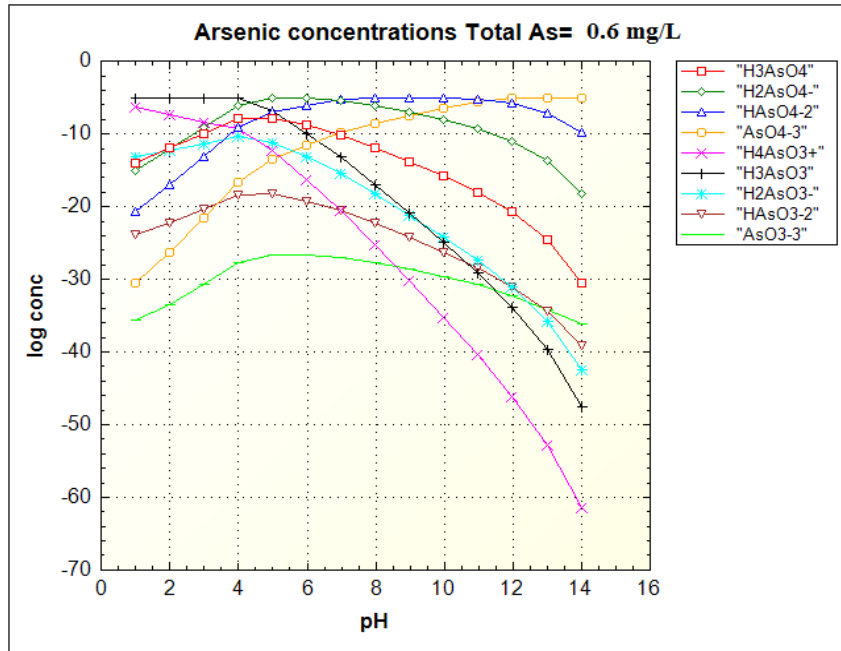


Figura 11.3.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L.

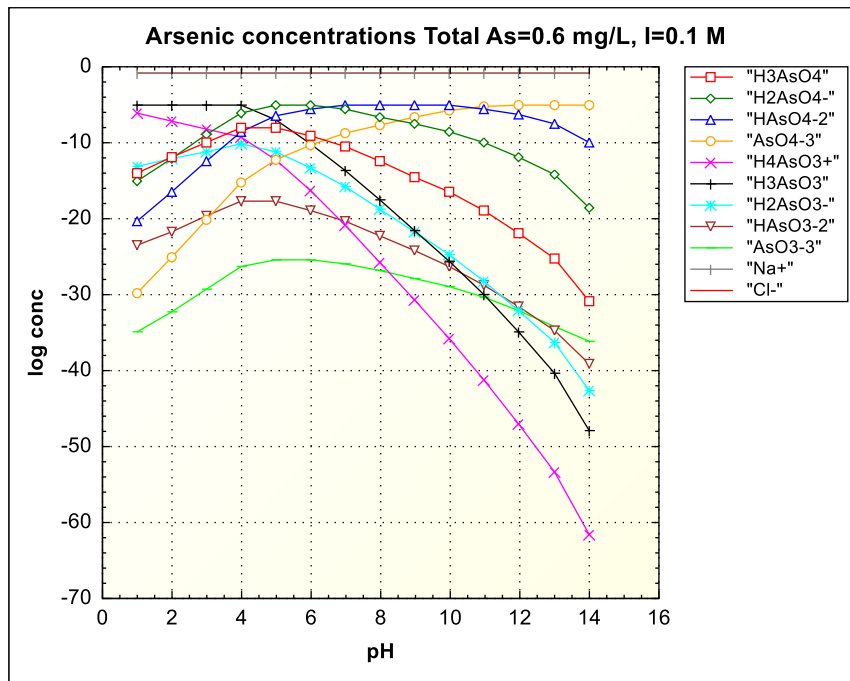


Figura 11.4.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L en presencia de NaCl 0.1M.

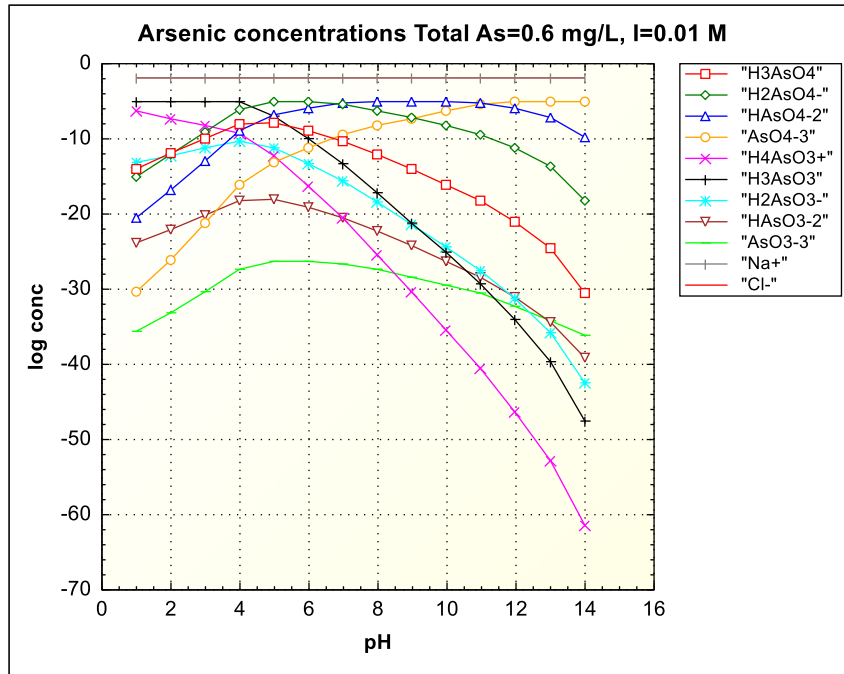


Figura 11.5.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L en presencia de NaCl 0.01M.

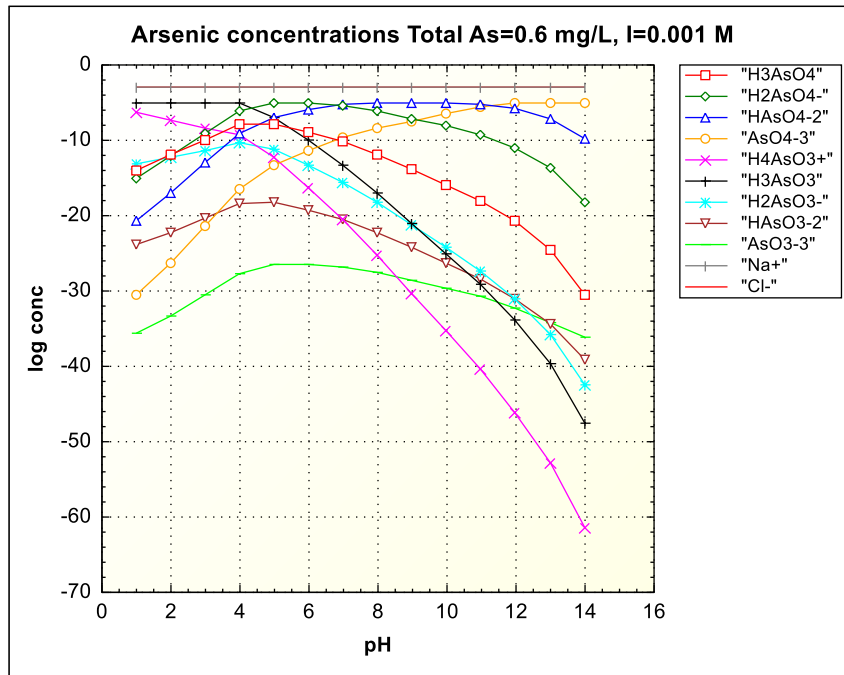


Figura 11.6.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.6 mg/L en presencia de NaCl 0.001M.

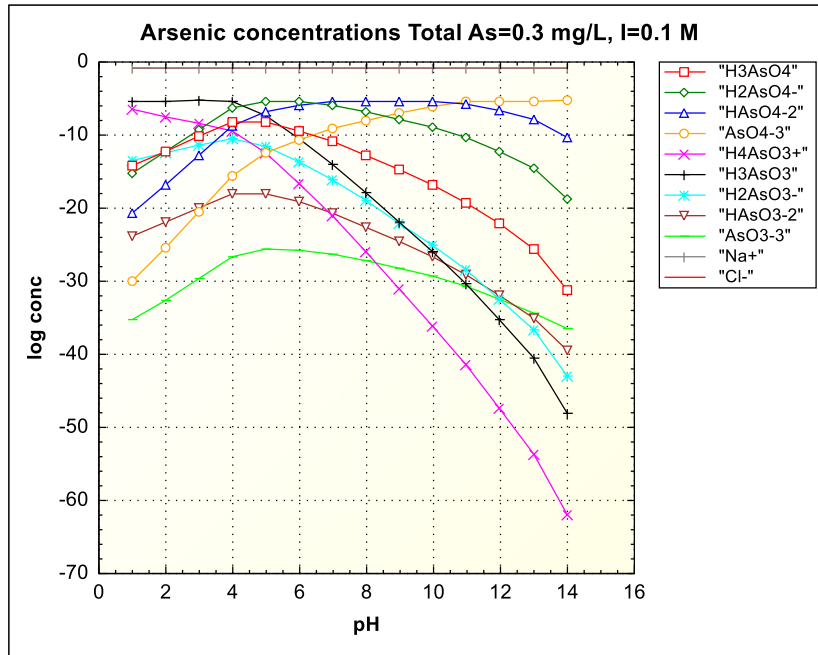


Figura 11.7.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.3 mg/L en presencia de NaCl 0.1M.

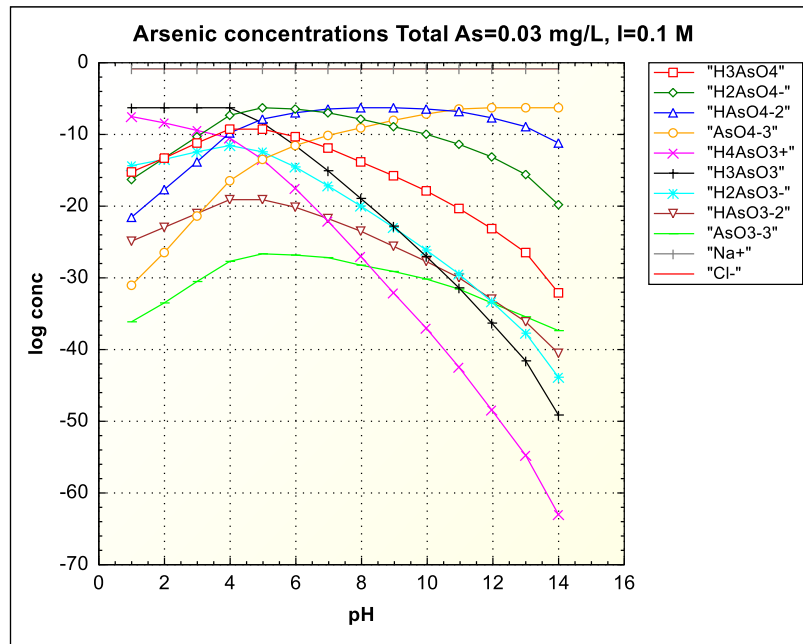


Figura 11.8.- Diagrama de especiación de arsénico a una concentración de 0.03 mg/L en presencia de NaCl 0.1M.

11.6.- Diagramas de especiación de cromo

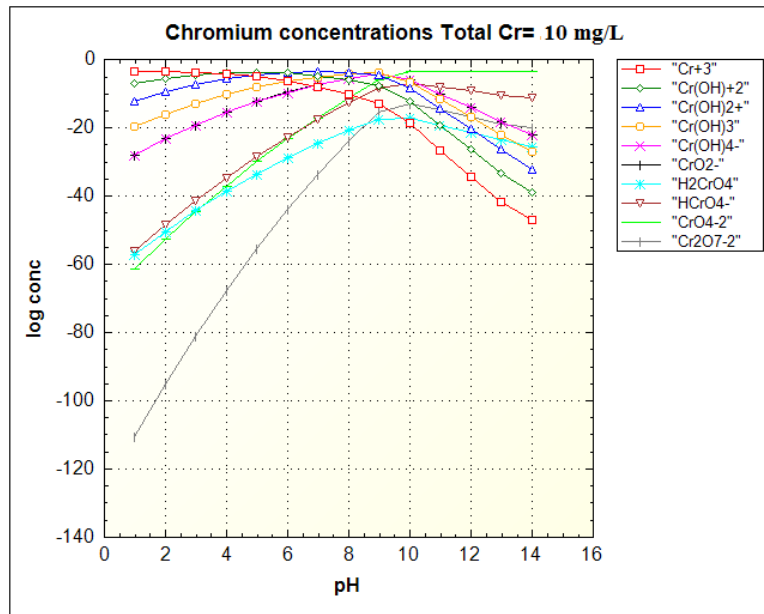


Figura 11.9.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L.

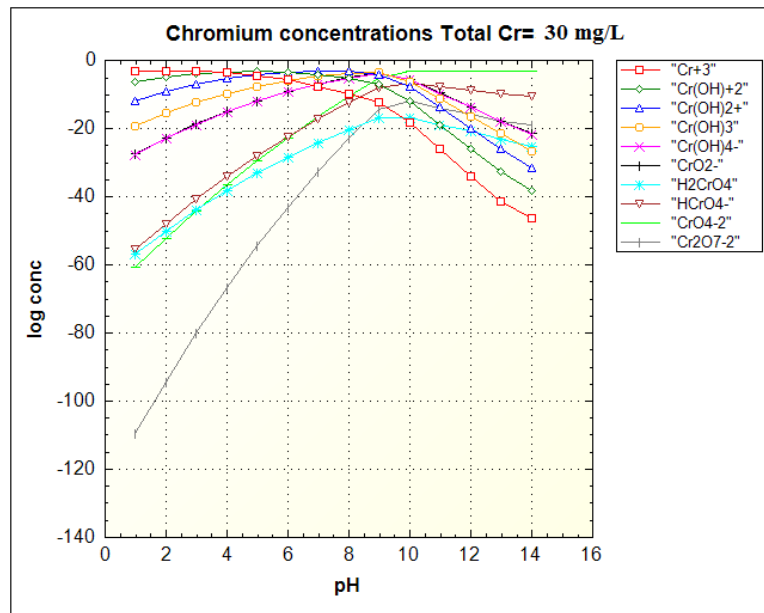


Figura 11.10.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L.

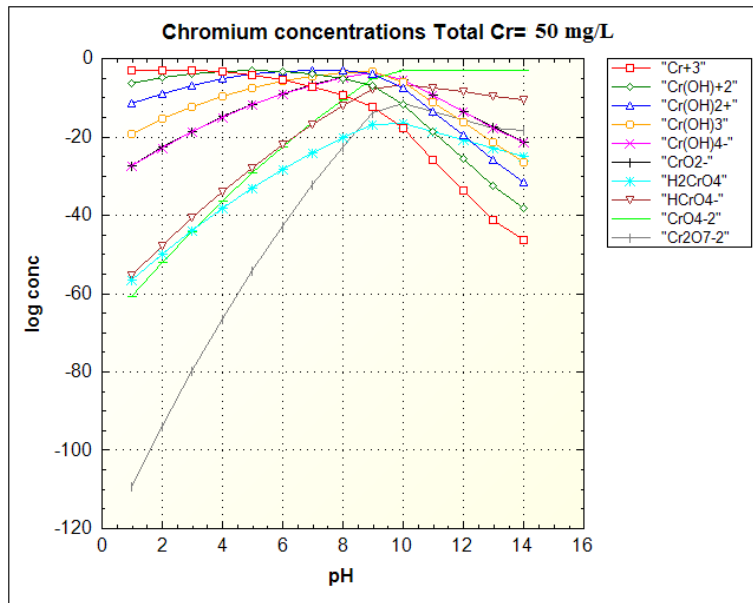


Figura 11.11.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L.

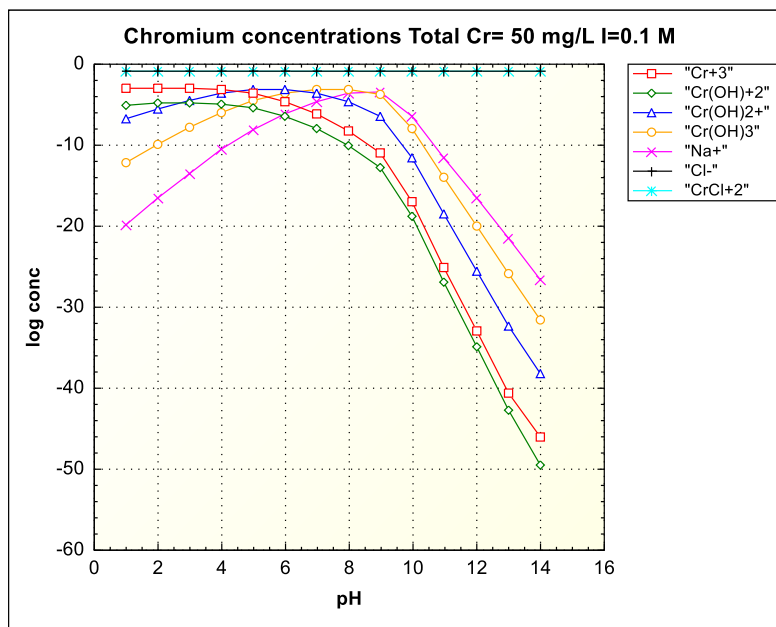


Figura 11.12.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L en presencia de NaCl 0.1M.

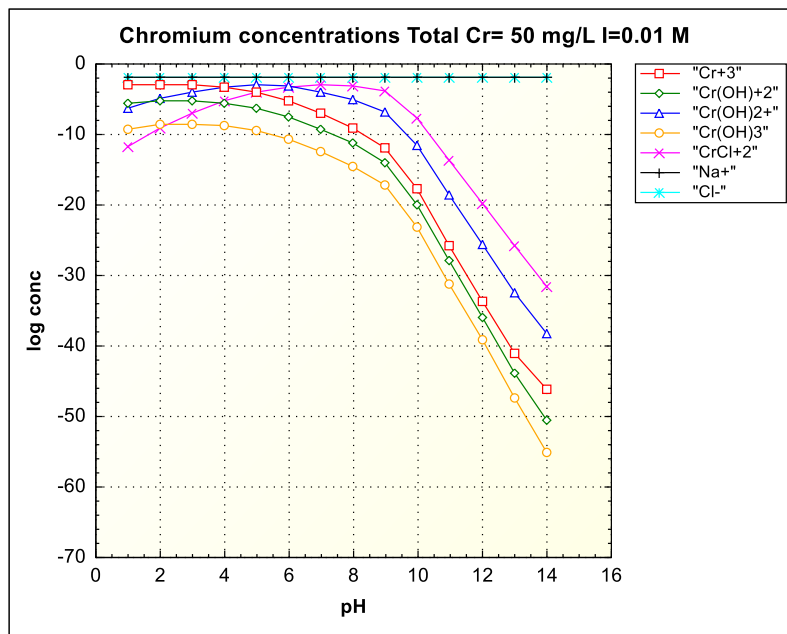


Figura 11.13.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L en presencia de NaCl 0.01M.

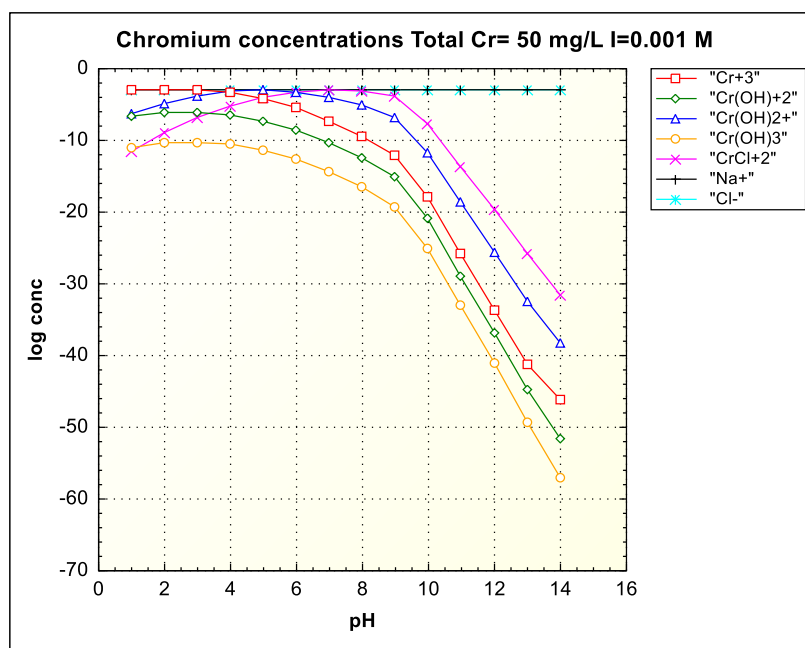


Figura 11.14.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 50 mg/L en presencia de NaCl 0.001M.

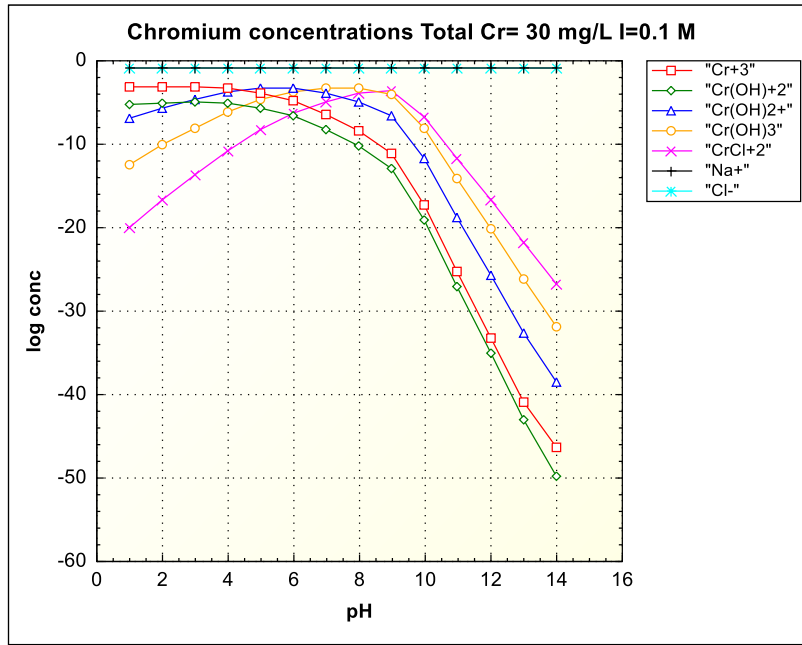


Figura 11.15.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L en presencia de NaCl 0.1M.

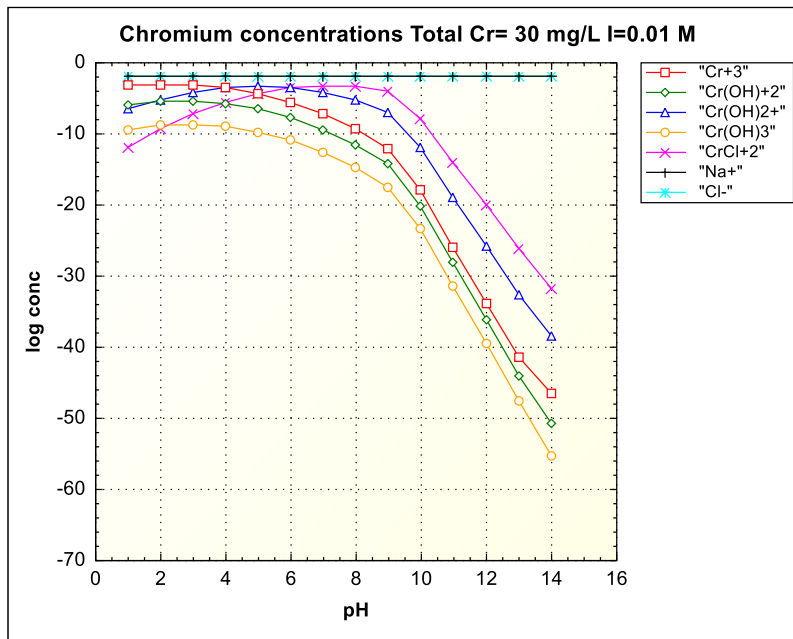


Figura 11.16.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L en presencia de NaCl 0.01M.

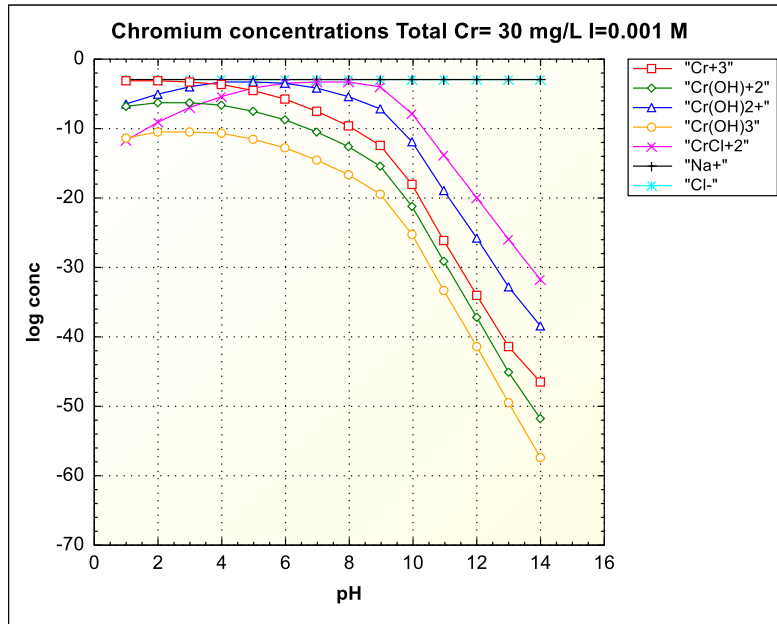


Figura 11.17.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 30 mg/L en presencia de NaCl 0.001M.

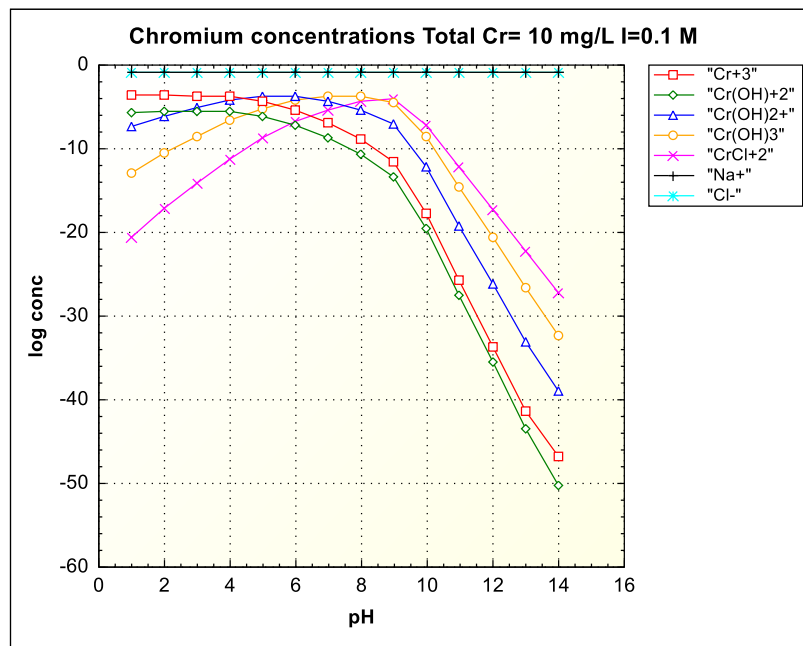


Figura 11.18.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L en presencia de NaCl 0.1M.

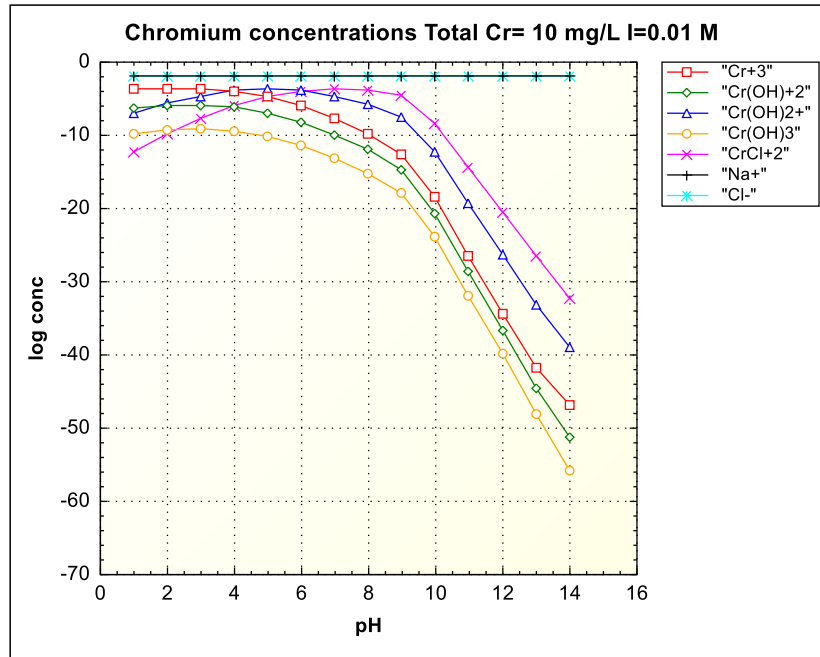


Figura 11.19.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L en presencia de NaCl 0.01M.

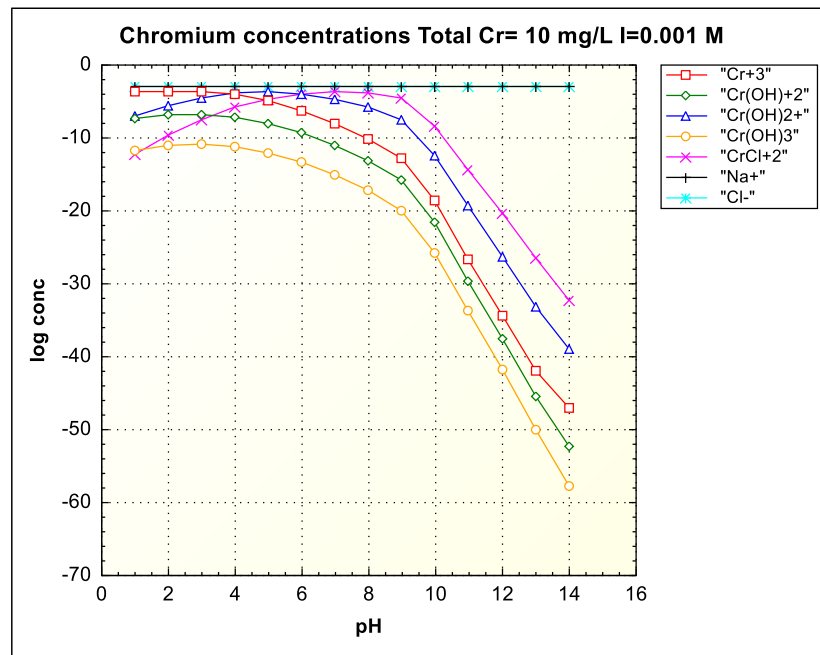


Figura 11.20.- Diagrama de especiación de cromo a una concentración de 10 mg/L en presencia de NaCl 0.001M.