

01177

8



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

**ADSORCIÓN DE ARSENITOS
SOBRE HEMATITA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTA:
ING. VERÓNICA FUENTES HERNÁNDEZ



DIRECTORA DE TESIS:
M. en I. VERGUINIA PETKOVA SIMEONOVA

CUERNAVACA, MOR.

2002



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.

A mi tutora y directora de tesis:

Con admiración y respeto por la guía y dirección profesional en desarrollo de esta tesis, pero sobre todo por permitirme conocer tu calidad humana y brindarme tu amistad.

¡Muchas Gracias Viky!

Al Ing. Alfredo A. González Camacho

Con mucho cariño, por sembrar en mí la inquietud de ir más allá en mi vida académica y profesional.

¡Muchas Gracias Alfy!

A mi familia:

Papi, Mami,

Fer, Sandy, Dani

Por el gran amor y apoyo que me dieron durante la parte básica para la realización de esta meta y de mi vida. ¡Gracias a cada uno!

A ti Omar:

Por tu comprensión y el gran impulso en el inicio de mi vida profesional, pero sobretodo ¡Gracias por!

El pequeño ser que ahora se desarrolla en mí y a quien dedico este trabajo, ¡Gracias chiquito! por esperar a que yo concretaré esta meta, para ahora gozar plenamente del desarrollo de uno de mis sueños más añorados, ser madre.

En especial a:

¡Ti Señor Jesús!, por que me has dado tanta bendiciones.....pero en específico por la fortaleza que me diste y todas las personas que permitiste que me rodearán y apoyaran para culminar este proyecto!

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABLAS	III
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ARSÉNICO EN FUENTES DE AGUA POTABLE EN MÉXICO	1
1.2 ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN.....	1
1.3 NORMATIVIDAD.....	2
1.4 IMPACTO DEL ARSÉNICO EN EL HUMANO.....	3
1.4.1 Reacciones con los componentes del cuerpo humano.....	3
1.4.2 Efectos en la salud humana	4
1.4.3 Problemática identificada	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 EL ARSÉNICO EN LA NATURALEZA	6
2.2 CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO DEL ARSÉNICO	7
2.3 TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA LA REMOCIÓN DEL ARSÉNICO	10
3. ANTECEDENTES EXPERIMENTALES.....	12
4. OBJETIVOS	16
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
5. METODOLOGÍA, MODELOS EXPERIMENTALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	17
5.1 METODOLOGÍA.....	17
5.1.1 Metodología de flujo discontinuo o batch.....	17
5.1.1.1 Pruebas de acidimetría	17
5.1.1.2 Pruebas de adsorción.....	17
5.1.2 Metodología de flujo continuo.....	20
5.2 DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS EXPERIMENTALES.....	22
5.2.1 Modelo experimental de las pruebas en batch	22
5.2.2 Modelo experimental de las pruebas de flujo continuo	23
5.3 PROCEDIMIENTOS	24
5.3.1 Descripción de los materiales.....	24
5.3.1.1 Materiales sorbentes	24
5.3.1.2 Principales reactivos utilizados	24
5.3.2 Pruebas en batch	26
5.3.2.1 Acidimetría	26
5.3.2.2 Pruebas de adsorción.....	26
5.3.2.2.1 Procedimiento para caracterizar el proceso de adsorción de As en la hematita, en el rango de pH de 6 a 9.....	26
5.3.2.2.2 Procedimiento para determinar de la capacidad de adsorción de la hematita en presencia de sales de Fe (II), Fe (III) y Mn (II).....	27
5.3.2.2.3 Procedimiento para determinar la influencia de los grupos OH- en el mecanismo de adsorción del arsénico en hematita.....	27
5.3.3 Pruebas de flujo continuo	28

5.4 MÉTODOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	28
5.4.1. Parámetros monitoreados y técnicas aplicadas.....	28
5.4.2. Verificación de la medición de As por generación de H ₃ As y absorción atómica	29
6. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.....	32
6.1 PRUEBAS EN BATCH.....	32
6.1.1 Pruebas de acidimetría	32
6.1.1.1 Identificación de grupos activos superficiales para la hematita	32
6.1.1.2 Identificación de rango de pH óptimo	33
6.1.2 Pruebas de jarras.....	36
6.1.2.1 Pruebas de jarras con As y hematita, variando el pH inicial de 6 a 9.	36
6.1.2.2 Pruebas de jarras con adición de sales de hierro (II) y (III), así como de Mn (II).....	43
6.1.2.3 Pruebas de jarras para determinar la influencia de los grupos OH ⁻ en el mecanismo de adsorción de arsénico en hematita y el orden de reacción.....	65
6.2 PRUEBAS DE FLUJO CONTINUO	70
6.3 RESUMEN DE RESULTADOS.....	71
7 CONCLUSIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Localización de zonas de aguas subterráneas contaminadas con arsénico	1
Figura 1.2 Casos de cáncer en la piel y problemas de vasculares periféricos (Taiwan)	5
Figura 2.1 Distribución de arsenatos (a) y de arsenitos (b)	8
Figura 2.2 Distribución de las especies de arsénico en función del pH y del pE	8
Figura 2.3 Distribución de las especies de hierro en función del pH y pE	9
Figura 2.4 Movilidad del arsénico en presencia de hierro en función de pH y pE	9
Figura 5.1 Forma lineal de la isoterma de Langmuir	18
Figura 5.2 Forma linealizada de la isoterma de Freundlich	19
Figura 5.3 Isoterma de BET (a), forma lineal de la isoterma de BET (b)	20
Figura 5.4 Desplazamiento de la zona de adsorción y curva de saturación	21
Figura 5.5 Modelo experimental de las pruebas de flujo discontinuo	22
Figura 5.6 Modelo experimental de las pruebas en continuo	23
Figura 5.7 Equipo de laboratorio para las pruebas de flujo continuo	28
Figura 5.8 Curvas de calibración para determinar As (III) por absorción atómica a partir de generación de hidruros sin prerreducción de estándares	30
Figura 5.9 Curvas de calibración para determinar As (III) por absorción atómica a partir de generación de hidruros según método estándar 3114 b.	30
Figura 6.1 Valoración de óxido de Fe con HCL 0.01N	34
Figura 6.2 Valoración de óxido de Fe con NaOH 0.01 N	34
Figura 6.3 Valoración de hematita con HCl 0.01 N	35
Figura 6.4 Valoración de hematita con NaOH 0.01 N	35
Figura 6.5 Evolución de pH en la solución	36
Figura 6.6 Evolución de As en la solución	37
Figura 6.7 Evolución de la densidad de As en la hematita con respecto al tiempo	38
Figura 6.8 Concentración de Fe en la solución (4.5 hrs)	39
Figura 6.9 Densidad de As y cantidad de Fe desorbido de hematita (4.5 hrs)	40
Figura 6.10 Relación entre As adsorbido y el Fe desorbido de hematita (4.5 hrs)	40
Figura 6.11. Relación de pH inicial y la cantidad de Fe desorbido (15.2 hrs)	41
Figura 6.12 Concentración de Fe y As en la solución (15.2 hrs)	41
Figura 6.13 Distribución de As entre las fases	42
Figura 6.14 Adsorción de As en función de pH inicial de la solución	43
Figura 6.15 Aumento de pH en la suspensión de hematita	44
Figura 6.16 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)	45
Figura 6.17 Relación entre el As adsorbido y el H ⁺	45
Figura 6.18 Concentración de Fe en la solución y su variación durante la prueba	46
Figura 6.19 Relación entre la concentración de fe desorbido y la cantidad de hematita	47
Figura 6.20 Relación entre Fe desorbido, As adsorbido y el pH final en la prueba	47
Figura 6.21 Rrelación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita	48
Figura 6.22 Distribución de As entre las dos fases en equilibrio	48
Figura 6.23 Evolución de la CE en la marcha de la prueba	50
Figura 6.24 Densidad de As en Hematita vs CE	51
Figura 6.25 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)	51
Figura 6.26 Relación entre el As adsorbido y el H ⁺	52
Figura 6.27 Concentración de Fe en la solución y su variación durante la prueba	52
Figura 6.28 Relación entre la concentración de Fe desorbido y la cantidad de hematita	53
Figura 6.29 Relación entre Fe desorbido, as adsorbido y el ph final en la prueba	53
Figura 6.30 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita	54
Figura 6.31 Evolución de la CE en la marcha de la prueba	55
Figura 6.32 Densidad de as en hematita vs CE	56
Figura 6.33 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)	56
Figura 6.34. Relación entre el as adsorbido y el H ⁺	57
Figura 6.35 Concentración de Fe en la solución y su variación durante la prueba	57

Figura 6.36 Relación entre la concentración de Fe desorbido y la cantidad de hematita	58
Figura 6.37 Relación entre Fe desorbido, as adsorbido y el pH final en la prueba	58
Figura 6.38 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita	59
Figura 6.39 Evolución de la CE en la marcha de la prueba.....	60
Figura 6.40 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III).....	60
Figura 6.41 Relación entre el As adsorbido y el H ⁺	61
Figura 6.42 Relación entre Fe desorbido, As adsorbido y el pH final en la prueba	62
Figura 6.43 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita	63
Figura 6.44 Evolución de la CE en la marcha de la prueba.....	63
Figura 6.45 Densidad de arsénico adsorbido en la hematita	64
Figura 6.46 Desorción de hierro de hematita	64
Figura 6.47 pH final en la solución	65
Figura 6.48 Evolucion de As y el pH en la jarra 1	66
Figura 6.49 Evolucion de As y el pH en la jarra 2	66
Figura 6.50 Evolución de la densidad de As	67
Figura 6.51 Densidad de la adsorción vs. pH correspondiente	67
Figura 6.52 Concentración de As y evolución del pH vs. Tiempo de prueba	68
Figura 6.53 Densidad de la adsorción vs. tiempo de prueba.....	69
Figura 6.54 Orden de reacción.....	70
Figura 6.55 Concentración de arsénico del efluente durante los tres ciclos de la prueba	70
Figura 6.56 Concentración de arsénico del efluente 30 cm.....	70

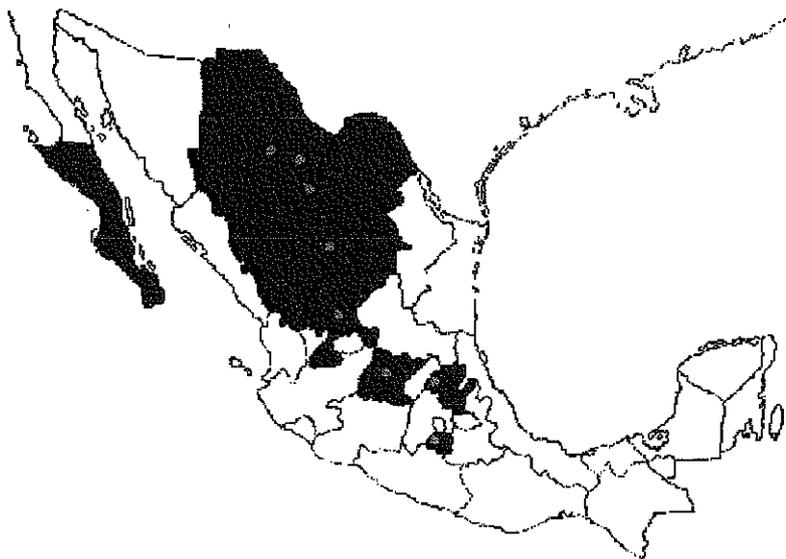
LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Límites permisibles de As según modificación de la NOM-127-SSA1-1994.....	3
Tabla 2.1 Minerales que contiene As en su estructura	6
Tabla 2.2 Eficiencia de coagulantes en la remoción de arsénico	10
Tabla 3.1 Estudios de remoción de arsénico en óxidos metálicos.....	13
Tabla 3.2 Remoción de arsénico (V), pruebas en lote.....	14
Tabla 3.3 Adsorción de arsénico en la zeolita recubierta con óxidos de manganeso.....	14
Tabla 5.1 Descripción de la hematita.....	24
Tabla 5.2 Área superficial de la hematita utilizada en las pruebas de adsorción	24
Tabla 6.1 Cálculos del rango de pH en el que se encuentran grupos superficiales neutros de la hematita.....	32
Tabla 6.2 Balance parcial del As adsorbido y Fe desorbido de la hematita.....	37
Tabla 6.3 Concentraciones de Fe monitoreadas en la serie 4.....	61
Tabla 6.4 Concentración de hierro	66
Tabla 6.5 Resultados de la remoción en línea de arsénico (III) en hematita.....	71
Tabla 6.6 Resumen de resultados.....	72

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Arsénico en fuentes de agua potable en México

En México se ha detectado la presencia de arsénico en cuerpos subterráneos de agua que se utilizan para el abastecimiento de la población, por ejemplo en la comarca lagunera comprendida en los estados de Coahuila y Durango; en Zimapán, Hidalgo; en Acámbaro, Guanajuato; en Zacatecas, Zacatecas; en Huautla, Morelos y en Delicias-Meoqui y Camargo-Jímenez en Chihuahua lugares en donde se alcanzan concentraciones hasta de 1.0 mg/L^[15], y en San Antonio, Baja California hasta 2.5 mg/l. (Figura 1.1).



Otras localidades o comunidades donde recientemente se han encontrado indicios de contaminación con As en presas y fuentes subterráneas, son: Santa María de la Paz, S.L.P.^[11], Ciudad Ayala, Morelos y en San Juan Curario en Uriangato, y Cuerámara, municipios de Guanajuato [18 y 19]

Figura 1.1 Localización de zonas de aguas subterráneas contaminadas con arsénico

1.2 Origen de la contaminación

La contaminación originada en la Comarca Lagunera, se ha concluido^[10], que es principalmente de origen natural, debido al contenido de arsénico en las formaciones geológicas calcáreas^[25] del lugar, sin perjuicios de que existan causas de contaminación secundarias como humos, polvos, desechos sólidos y descarga de aguas residuales de las industrias existentes o por el empleo de plaguicidas para propósitos agrícolas.

De la misma forma para la zona norte del estado de Guanajuato, esta contaminación se ha identificado como de origen natural, ya que el agua extraída es muy antigua y ha pasado mucho tiempo en contacto con las estructuras geológicas que contiene en su estructura este elemento^[25].

Sin embargo, la contaminación por arsénico también puede derivarse de aguas residuales de minas y molinos. Azcue y Nriagu (1995) encontraron concentraciones menores a las de la norma en el Río Moira, Ontario de 0.7 µg/L aguas arriba de la influencia de los trabajos de una mina de oro; mientras que aguas abajo las concentraciones se incrementaron a 23 µg/L. Así frecuentemente se incrementan notablemente las concentraciones que rebasan las normas y límites; tales tendencias anómalas están localizadas cerca y alrededor de estas fuentes de contaminación principalmente por la fuerte afinidad de adsorción de óxidos minerales, especialmente óxidos de Fe, y por la oxidación del As bajo condiciones neutras o medianamente ácidas^[25].

1.3 Normatividad

La Agencia de Protección Ambiental de los E.U. (USEPA) clasifica al arsénico como cancerígeno, debido a la evidencia de sus efectos adversos sobre la salud humana y estima el riesgo de cáncer en 1: 10,000 a un a concentración de 2 µg/L basado solo en cáncer de piel^[1].

La Organización Mundial de la Salud (WHO, World Health Organization) se basa en el alto riesgo de cáncer en la piel para establecer un límite para el arsénico en el agua potable de 0.01 mg/L^[1].

La USEPA modificó recientemente el límite máximo permitido, estableciéndolo en 0.01 mg/l (para cumplir en el 2006)^[16]. Sin embargo se ha iniciado un proceso de revisión para este límite, por cuestiones de congruencia entre aspectos económicos y los efectos reales del As en la salud humana, principalmente por la solvencia que puedan tener pequeñas comunidades, para proporcionar agua con la calidad requerida por este estándar. Dando oportunidad a verificar si realmente este es el límite mínimo necesario para proteger la salud humana, ya que algunos estudios epidemiológicos (por ejemplo en Taiwan^[1]) estiman que el límite se debe reducir a 0.02 mg/l.

En México, la Norma Oficial Mexicana 127-SSA1 de calidad de agua para uso y consumo humano se modificó el pasado 20 de noviembre del 2000, programando una paulatina reducción (según tabla 1.1) hasta alcanzar el límite máximo permisible de 0.025 mg/l a cumplir en el 2005.

Limite permisible (mg/l)	Año
0.045	2001
0.040	2002
0.035	2003
0.030	2004
0.025	2005

Tabla 1.1 Límites permisibles de As según modificación de la NOM-127-SSA1-1994 (20 de noviembre del 2000)

1.4 Impacto del arsénico en el humano

El arsénico puede penetrar al organismo humano por la vía digestiva (absorción por el tracto gastrointestinal), aspiración y escasamente a través de la piel. Por la vía digestiva, la más común, puede ingresar por medio de sales solubles o insolubles, las cuales pueden estar en estado sólido o bien disueltas en agua y el grado de absorción que se estima está en un rango de 40 a 100 por ciento para humanos.

El arsénico se acumula en todos los órganos del cuerpo y en especial en aquellos que tienen un alto contenido en radicales sulfhidrilos (SH) como la piel, pelos, uñas, arterias e hígado. Numerosos estudios epidemiológicos han documentado las diferencias básicas en la interacción de arsénico inorgánico pentavalente y trivalente con los órganos del cuerpo humano^[25].

1.4.1 Reacciones con los componentes del cuerpo humano

Existe una importancia determinante al observar las diferencias en la distribución del arsénico pentavalente y trivalente en los tejidos del cuerpo humano.

El arsénico inorgánico pentavalente y los fosfatos son análogos; lo que significa que los arsenatos compiten con los fosfatos en los procesos activos de transporte. Consecuentemente la adición de los fosfatos puede disminuir en el intestino y riñón por la reabsorción de arsenatos^[23]. Los arsenatos también pueden sustituir a los fosfatos en los huesos. A niveles bioquímicos los arsenatos pueden acoplarse a la fosforilación oxidativa en las mitocondrias por sustitución de fosfatos inorgánicos en la síntesis de ATP^[24].

En el caso del arsenito, las reacciones son muy rápidas con los grupos sulfhidrilos de las diversas enzimas y proteínas. Esta afinidad por los grupos sulfhidrilos explica la acumulación en los tejidos ricos en queratina tales como uñas, cabello y piel. El arsenito también interactúa con los contenidos sulfhidrúlicos celulares como los tripéptidos, glutatiónes, en los diferentes niveles de los procesos de metilación. Ya que los arsenatos pueden ser reducidos a arsenitos en el cuerpo humano, el suministro de arsenatos puede inhibir a las enzimas y reaccionar con las enzimas y péptidos celulares. Incluso puede reducir el arsénico pentavalente a trivalente siguiendo la adición de un grupo metilo y formando complejos con arsénicos trivalentes que pueden ser sustraídos por metilación^[25].

1.4.2 Efectos en la salud humana

El arsénico se ha asociado con efectos tóxicos, produciendo impactos en la salud humana después de ingesta oral o inhalado. Estos efectos tóxicos dependen de las formas de exposición y de los estados de oxidación en que se encuentre el arsénico. Generalmente se reconoce que el arsénico inorgánico soluble es más tóxico que en forma orgánica, y las formas trivalentes son más tóxicas que el arsénico en forma pentavalente^[25].

Principales efectos tóxicos agudos:

- Daño gastrointestinal severo (dolores, vómito, diarrea, deshidratación)
- Vaso - dilatación e hiperhemia que conduce a baja presión sanguínea (hipotensión e hipoxia).
- Daño renal con reducción del volumen urinario.
- Depresión, parálisis de la respiración y muerte.
- Puede resultar en una encefalitis hemorrágica.

Principales efectos tóxicos crónicos:

- Inflamación de los ojos y tracto respiratorio, insuficiencia pulmonar por enfisema.
- Pérdida de apetito y peso.
- Daño hepático con ictericia (eliminación de bilirrubina por piel y mucosas principalmente), cirrosis (inflamación y muerte de células hepáticas) y ascitis (acumulación de líquido en cavidad abdominal).
- Isquemia de miocardio.
- Hipertensión.
- En el sistema nervioso: polineuritis.
- Hiperqueratosis: palmar y plantar, descamación, pérdida del cabello.
- Cáncer de piel y problemas vasculares periféricos (pie negro) figura 1.2^[25].

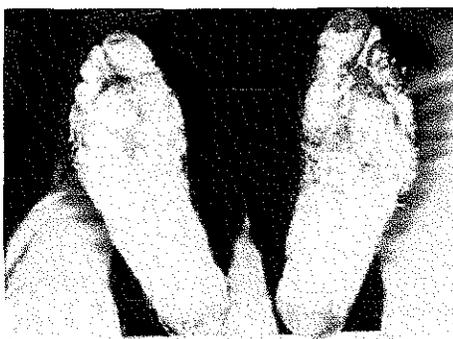
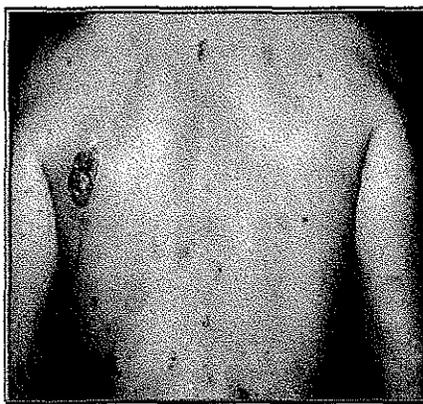


Figura 1 2 Casos de cáncer en la piel y problemas de vasculares periféricos (Taiwan)

1.4.3 Problemática identificada

De los antecedentes mencionados en este capítulo podemos rescatar los siguientes datos importantes:

- En 9 estados existen localidades rurales expuestas crónicamente al arsénico a través del agua para beber, en concentraciones que exceden o están muy cercanas a la concentración permisible, por la modificación a la norma NOM-127 SSA1 límites permisibles de calidad de agua para uso y consumo humano, publicada en noviembre del 2000.
- Las fuentes de agua potable mencionadas anteriormente son subterráneas, que disuelven el As contenido en las estructuras geológicas con las que tienen altos tiempos de contacto y también son aguas con alto poder reductivo, por lo que las especies predominantes de As se encuentran en estado de oxidación de +3.
- Estas regiones se han asociado a una elevada prevalencia de alteraciones cutáneas y cáncer de la piel, así como con alteraciones vasculares periféricas y otras lesiones que disminuyen la calidad y esperanza de vida.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El arsénico en la naturaleza

El arsénico existe en forma natural presentando diferentes valores de valencia (-3, 0, +3, +5). Una lista de los minerales con arsénico más comunes se muestra en la tabla 2.1. Las mayores concentraciones de estos minerales se encuentran en las áreas mineralizadas y asociados con metales en transición como el Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W and Mo. La forma más abundante de As como mineral es la arsenopirita, FeAsS ^[25]

Mineral	Composición	Ocurrencia
Arsénico nativo	As	Hidrotermal
Niquelita	NiAs	Deposito y norias
Realgar	As ₂ S	Depósitos frecuentemente asociados con arcillas y calizas, así como en géisers.
Orpiment	As ₂ S ₃	Venas hidrotermales, géisers y productos volcánicos.
Cobaltita	CoAsS	Depósitos con altas temperaturas y rocas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Es el mineral con más abundancia de arsénico y predominantemente se encuentra en venas minerales
Tennantite	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Venas hidrotermales
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	Venas hidrotermales
Arsenolita	As ₂ O ₃	Mineral secundario formado por oxidación de la arsenopirita, arsénico nativo y otros minerales de As.
Claudetite	As ₂ O ₃	Mineral secundario formado por oxidación de realgar, arsenopirita y otros minerales de As.
Scorodite	FeAsO ₄ · 2H ₂ O	Mineral secundario
Agnibrita	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	Mineral secundario
Hoernesite	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	Mineral secundario y aguas residuales
Hematita	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	
Conichalcite	CaCu(AsO ₄)(OH)	Mineral secundario
Pharmacosiderite	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ · 5H ₂ O	Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de As.

Fuente: [25]

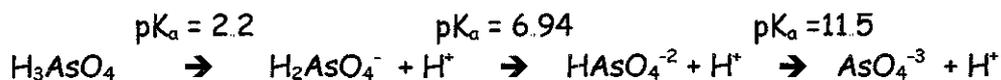
Tabla 2.1 Minerales que contiene As en su estructura

Sin embargo también podemos encontrar As disuelto en el agua. En condiciones naturales, el rango y las concentraciones más altas de arsénico se encuentran en aguas subterráneas, como resultado de la fuerte influencia de las interacciones roca-agua que movilizan y acumulan el As en la misma. Estas interacciones se ven favorecidas por las características geoquímicas y físicas de los acuíferos.

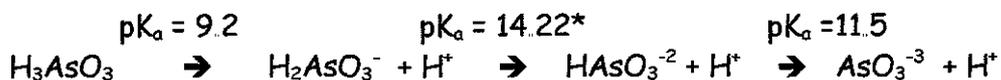
2.2 Características y comportamiento del arsénico

Las concentraciones de As en aguas naturales varían en más de cuatro órdenes de magnitud, dependiendo de la fuente de origen, de la cantidad disponible y del ambiente geoquímico local. En las aguas naturales el arsénico se presenta en varios estados de oxidación: semi - metálico As^0 , o en forma de iones como arsenato As^{+5} , arsenito As^{+3} y arsinas As^{-3} . La valencia más estable es +5, con la cual forma arsenatos, pero con relativa facilidad, en presencia de cuerpos reductores, pasa a +3, a cero y hasta a -3. De aquí que los compuestos arsenicales den origen a muchas reacciones de oxidación y reducción. Entre estos compuestos se encuentran: AsH_3 , As_2O_3 , As_2O_5 , ácido arsénico H_3AsO_4 y ácido arsenioso H_3AsO_3 ^[15].

La diferencia en la estructura molecular de los arsenatos y los arsenitos es el doble enlace del oxígeno con el arsénico presente en los arsenatos, la cual aumenta la habilidad de ionización provocando así que la molécula del ácido arsénico pierda el ion hidrógeno H^+ , formando varios aniones:

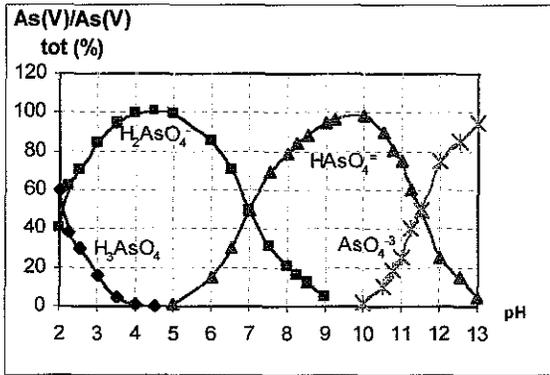


Mientras que las formas dominantes no iónicas y aniónicas de arsenito As(III) son características bajo condiciones anóxicas, a un pH mayor de 7.0 (por ejemplo en aguas subterráneas), y se forman como resultado de la disociación del ácido arsenioso:



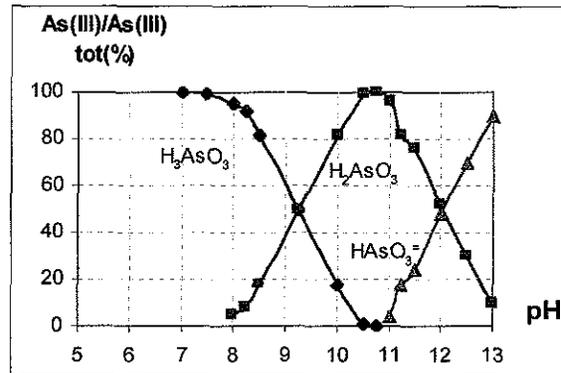
La figura 2.1 muestra las distribuciones de las especies de arsenatos y arsenitos, en esta figura se puede observar que las especies predominantes en el rango de pH (6.5-8) del agua natural son: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, H_3AsO_3 ^[15].

El diagrama pH vs. pE describe las condiciones termodinámicas en las que son estables las formas del arsénico en el agua y su distribución. La figura 22.2 muestra el diagrama anteriormente mencionado a una concentración de 0.75 mg/L de As (10^{-5} mol/L).



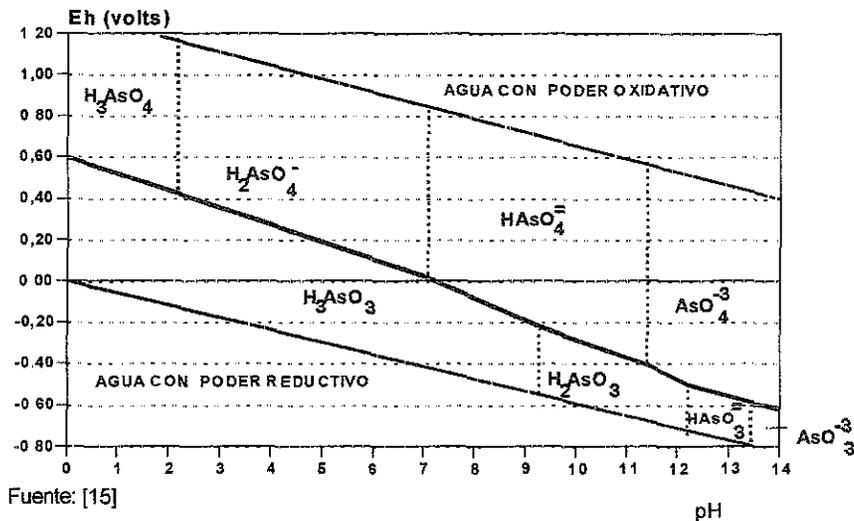
Fuente: [15]

a)



b)

Figura 2.1 Distribución de arsenatos (a) y de arsenitos (b)



Fuente: [15]

Figura 2.2 Distribución de las especies de arsénico en función del pH y del pE.

Es importante entender claramente como se comporta el arsénico en el agua natural, así como conocer las condiciones que facilitan su remoción en los procesos tratamiento ya conocidos.

Los ácidos arseniosos pueden adsorberse o coprecipitar con óxidos de hierro y en forma similar se comportan los ácidos arsenicos ^[12]. Superponiendo los diagramas de pH vs. pE del arsénico (figura 2.2) y del hierro (figura 2.3) se observan las condiciones de pH y pE que se deben mantener para lograr mayores eficiencias de remoción de arsénico (figura 2.4), debido a que en esta zona el anión de arsénico queda adsorbido e inmóvil sobre los hidróxidos de hierro. Sin embargo en la zona que indica condiciones reductoras, como es el caso de aguas subterráneas (con un pH de 6 a 8 generalmente), el Fe se encuentra en forma soluble (como hidróxidos solubles de Fe), mientras que el As se encuentra como As (III) formando un compuesto neutro H_3AsO_3 (además de

otras especies de As (V) como son HAsO_4^- y H_2AsO_4 , por lo que la movilidad del arsénico es variable.

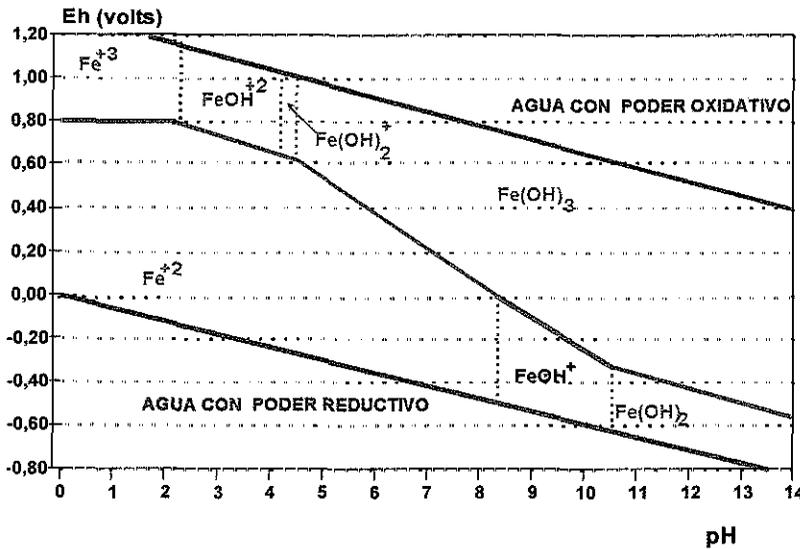


Figura 2 3 Distribución de las especies de hierro en función del pH y pE

Fuente: [15]

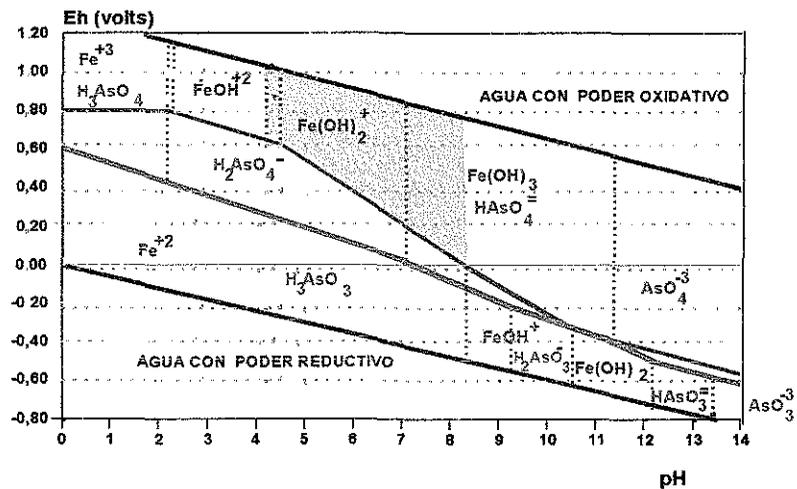


Figura 2 4 Movilidad del arsénico en presencia de hierro en función de pH y pE

Fuente: [15]

Los procesos de adsorción de arsénico sobre algún sólido se determinan de las interacciones entre los grupos activos en la superficie del sólido y el As disuelto en el medio acuoso. El intercambio de ligaduras y las reacciones de coordinación que proceden en la superficie son los mecanismos que gobiernan la inmovilización del As. Debido a lo cual se forman enlaces con la superficie del mineral y complejan el contaminante disuelto en el agua.

Otra forma de remoción es la adsorción de los aniones del mismo conjunto o a través de varios iones (de otros elementos) presentes en la solución formándose complejos superficiales ternarios.

2.3 Tecnologías actuales para la remoción del arsénico

Las tecnologías utilizadas actualmente para la remoción de arsénico del agua son coagulación, adsorción en carbón activado o alumina activada, intercambio iónico, electrodiálisis, nanofiltración y osmosis inversa^[6 7 13 18].

En la coagulación de As(V) con sales de Al(III) y Fe(III) a través de un tren de tratamiento convencional que incluya coagulación-floculación, sedimentación y filtración, es un método reconocido como uno de los más eficientes (tabla 2.2) para la remoción del arsénico de aguas superficiales, en las cuales la turbiedad es alta y además de remover el arsénico se deben remover otros contaminantes.

Coagulante	Arsenato (AS V)		Arsenito (As III)	
	% Remoción	pH	% Remoción	pH
Sulfato Férrico ($Fe_2(SO_4)_3$)	100	< 9.0	20	< 9.0
Sulfato de Aluminio ($Al_2(SO_4)_3$)	90	< 7.0	50	< 7.0

Tabla 2.2 Eficiencia de coagulantes en la remoción de arsénico

Para el caso de las fuentes de aguas subterráneas el tratamiento convencional no se recomienda ya que la calidad de esta agua es mejor que la del agua superficial, por lo que la operación de este tren de tratamiento se vuelve complejo por la cantidad de coagulante necesario, los volúmenes de lodo producido y el costo de la planta y en la mayoría de estos casos el intercambio iónico o la adsorción, sobre alguno de los medios mencionados, resultan más factibles.

El potencial redox y el pH son muy importantes para poder elegir la alternativa de tratamiento más económica (intercambio iónico o adsorción). Ya que los procesos mencionados dependen del grado de disociación del As, la cual está en función del potencial redox y del pH del agua. Como ya vimos en la sección 2.2, para el As (V) las constantes de disociación son menores que para el As (III), por lo que su grado de disociación es mayor. Se ha observado, en experimentación en laboratorio con alumina activada, que la remoción del As(V) de 0.1 mg/L a 0.05 mg/L es más eficiente (por tratar 80 veces más volumen de agua) en comparación con la remoción de As(III) bajo las mismas condiciones, la desventaja de este tipo de tratamientos para aguas subterráneas es que se necesita de un paso de acondicionamiento previo para oxidar del arsénico (III) a arsénico (V).

En estos casos, aun cuando el intercambio iónico o la adsorción con alumina resultan más factibles, el costo de tratamiento es muy alto, por ejemplo una planta para tratar

100 L/s por intercambio iónico es de 1 650 000.00 U.S.D., o por ósmosis inversa es de \$ 1 600 000.00 M/N (1997) ^[15]

Las grandes plantas de remoción de arsénico han sido efectivas bajo un amplio rango de condiciones económicas y ambientales, en diversos países; sin embargo la mayoría de la gente expuesta a arsénico en agua potable vive en comunidades rurales, generalmente pobres, donde el tratamiento central de grandes volúmenes de agua contaminada con arsénico no es prácticamente posible y como se puede apreciar de la información anterior, estos procesos resultan altamente costosos para el tratamiento de pequeños volúmenes de agua, por lo que se necesita buscar otras alternativas de tratamientos factibles de aplicación en el caso de pequeños sistemas de abastecimiento ^[15 y 25].

3. ANTECEDENTES EXPERIMENTALES

Como en la mayoría de los casos de metales traza, el arsénico en aguas naturales normalmente es controlado por las interacciones sólido-líquido. Por lo que observando esto, se ha identificado y estudiado la importancia de los óxidos para el control de la concentración de arsénico en el agua natural (tabla 3.1)

Mineral	Comentarios	Referencia
Oxidos de aluminio	Se evaluó la adsorción de As(V) y As(III) en alúmina activada: en función del pH, cinética y punto de fuga. Se hizo regeneración por desorción con NaOH. Se ajustó el en función del pH la isoterma de Langmuir (para As) y modelos de complejación superficial (para protones).	Ghosh and Yuan (1987)
Hidróxidos de aluminio amorfos	Se precipito As(V) con Al(OH) ₃ en un rango de pH entre 3 y 10. La adsorción excede 15 mol kg ⁻¹ a pH ≈ 5. Los datos se ajustan perfectamente a la isoterma de Langmuir.	Anderson et al. (1976)
Hfo (ferrihidrito)	Se evaluó la cinética y el comportamiento del pH en la adsorción de As (V) y As(III) en Hfo (202 m ² g ⁻¹). Se encontraron altas densidades de adsorción de As(V) y As(III) (superiores a 4-5 mol As kg ⁻¹) cuando se trata de concentraciones mayores. El pH de adsorción se evaluó en función de la variación de carga de As _T .	Raven et al. (1998)
Hfo (ferrihidrito)	Se evaluaron las isoterma de adsorción para arsenitos y arsenatos en un rango de concentraciones de 10 ⁻⁷ M o 10 ⁻³ M (pH 4-10). Para bajas concentraciones se ajusto la isoterma de Langmuir y para altas concentraciones se obtuvo un ajuste lineal. Dzombak y Morel (1990) ajustaron sus datos a un modelo de doble capa difusa.	Pierce and Moore (1982)
Hfo (ferrihidrito)	Se evaluó la adsorción de As (V) y As (III) sobre Hfo con concentraciones de As significativas ambientalmente (en un rango bajo, micromolar) y pH entre 4 y 9. Se compararon los resultados con el modelo predicho por Dzombak and Morel (1990) concordando en forma general. Los SO ₄ disminuyen la adsorción de As(V) y As(III), especialmente a pH bajos, mientras que el Ca incrementa la adsorción de As(V) a pH altos. 1 mM de bicarbonatos no afecta significativamente la adsorción de As(V) o As(III).	Wilkie and Hering (1996)
Hfo (ferrihidrito)	Un amplio estudio ángulos de dispersión de rayos x efectuado con 2 series de coprecipitación de ferrihidrito con cantidades variables de As(V) sugiere que el As reduce el tamaño del cristal debido a la formación de complejos con fuertes enlaces entre As(V) y Fe(O, OH) ₆ octaédrico. La relación molar de saturación de As-Fe es de 0.68.	Waychunas et al. (1996)
Hfo (ferrihidrito)	Se evaluó la adsorción de As(III) y As(V) con relación a la adsorción-desorción de OH ⁻ realizado con dos series de ferrihidrito sintético. El As (V) a pH menor de 9.2 esta relacionado con la adsorción de 1 mol de OH ⁻ por mol de As adsorbido, mientras que para As (III) < 0.25 mol de As por mol de Fe. A pH 4.6 la relación fue mucho menor para la adsorción de As(V) y bajo estas condiciones hay una liberación neta de H ⁺ por arsenito. Estas diferencias reflejan que el mecanismo de adsorción de As y la influencia del pH dependen de la adsorción.	Jain et al. (1999)
Hidróxido férrico granular (akageneite)	Es un estudio sobre las isoterma de As(V) ajustadas en un rango de concentración de sub-µM. La competencia de los SO ₄ es significativa en concentraciones de mM a pH menores de 7 solamente, mientras que la competencia de los fosfatos se da en concentraciones típicas de agua subterránea.	Driehaus et al. (1998)
Goetita	Un estudio de adsorción de As (III) en goetita sintética sugiere un encapsulamiento esférico. Los datos de As (III) se ajustan a una capacidad constante por SCM.	Manning et al. (1998)
Goetita	Se evaluó la adsorción en batch de As (V) en goetita sintética. El pH se muestra en un límite cercano a 9. Los datos muestran un ajuste a la isoterma de Langmuir, presumiblemente a pH constante (con As arriba de 60 mg l ⁻¹).	Matis et al. (1997)
Goetita	Se aplico el modelo de complejación superficial CD-Music a datos de la literatura para la adsorción de aniones en goetita, incluyendo la competición de As(V)-P. Este modelo es más promisorio que el SCM para modelar los sistemas de complejación natural.	Hiemstra and van Riemsdijk (1999)
Goetita	La adsorción de As(V) en goetita primeramente para estudiar el impacto de la floculación y electrocinética. No se realizaron isoterma. El pH final vario pero no definitivamente.	Matis et al. (1999)
Hematita		Fendorf et al. (1997)
Oxidos de manganeso	La remoción de As (III) y As(V) por MnO ₂ es similar, arriba de 5 mmol As mol ⁻¹ el Mn alcanza concentraciones de equilibrio en la solución de µM de As. Obedece la isoterma de Freundlich. El As (III) se oxido a As (V). La oxidación y adsorción del As (III) fue rápida (en minutos). Se monitoreo Mn liberado, el efecto del pH, sulfatos,	Driehaus et al. (1995)

	fosfatos y calcio.	
Barnesita, criptomelanea y pirolusita	Se estudio la adsorción de As(III) y As(V) y la cinética de oxidación de As (III) en presencia de varios óxidos de manganeso. Se determinó la adsorción de As(III) (por unidad de peso de los óxidos): criptomelanea>barnesita>porolusita mientras que para el As (V): criptomelanea>pirolusita>barnesita (nodetectable) No se obtuvieron isotermas.	Oscarson <i>et al.</i> (1983)
Goetita, hematita y lepidocrocita	Pruebas de adsorción en batch de As (V) y AS(III), MMAA y DMMAA en minerales naturales (grano-capa y muy baja área superficial de HE-Ar). La adsorción de As: goetita general>lepidocrocita>> hematita (a pH entre 2 y 12, con máximo frecuente entre 5 y 8). A pH de 7 en la goetita, el As (III) >MMAA>DAMA>As (V) (?) FA (arriba de 50 mg/l) disminuye la adsorción de As. Se obtuvieron los valores de Kd.	Bowell (1994)
Alúmina, hematita, cuarzo y caolín	La adsorción de As (V) en condiciones naturales áreas superficiales bajas de alumina, hematita, cuarzo y caolín (0.12- 5 m ² g ⁻¹) a pH entre 3 y 10 La adsorción decrece con el pH; alúmina = caolín > hematita >>cuarzo. Se obtuvieron valores de Kd e isotermas a bajas concentraciones. Algunos sulfatos compiten, especialmente a pH menores de 7. FA (> 10 mg/l) generalmente reduce la adsorción a pH entre 5 y 7 pero no a pH mayores de 7 donde FA no es adsorbido.	Xu <i>et al.</i> (1988)
Alúmina	La adsorción en alúmina natural se comporta del a siguiente manera As(V) > As (III) > MMAA = DAMA a pH > 6. La máxima adsorción para As (V) fue a pH = 5 y a pH = 7 para As (III). Para el As (V), pero no para el As (III), la adsorción decrece rápidamente decrece a pH mayores de 6 El log Kd (1 kg-1) en concentraciones de micromoles (a pH = 7) fue entre 2.5 y 3.5 para el As (V) y cercano a 1.5 para As (III). FA disminuye la adsorción.	Xu <i>et al.</i> (1991)

Hfo = Hydrus ferric oxide or ferrihydrite
EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure
MMAA = Monomethylarsonic acid, CH₃AsO(OH)₂
CD-MUSIC =Charge Distribution –Multisite Complexation model
SCM = Surface Complexation Model
XANES = X-ray absorption near-edge structure
DMAA = Dimethylarsinic acid (CH₃)₂AsO(OH)
FA = Fulvic acid

Fuente: [25]

Tabla 3.1 Estudios de remoción de arsénico en óxidos metálicos

En México, el IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua) realizó, en 1997, un estudio en el cual se han identificado la hematita y la zeolita recubiertas con óxido de manganeso como materiales sorbentes factibles para la remoción de arsénico, reportando los siguientes resultados:

En pruebas en batch:

Es notable la remoción de arsénico por minerales naturales con alto contenido de hierro y manganeso como: el ferromanganeso, hematita, dióxido de manganeso y carbón activado con sulfato de cobre. Estos minerales son buenos adsorbedores de arsénico (V) sobresaliendo los dos primeros; en forma general se puede decir que la remoción de arsénico (V) es más eficiente comparada con la remoción de las especies de As(III). Además se encontró que la hematita (en una dosis de 0.42 g/0.4 L) remueve casi al 100% el As (V) durante 40 hrs. lo cual no ocurre en el caso del óxido de manganeso y oxido de Fe rojo, como se puede ver en la tabla 3.2, las concentraciones finales de As (V) en las pruebas con estos minerales son siempre más altas que las obtenidas en las pruebas con hematita bajo las mismas condiciones.

La tecnología disponible para el tratamiento de agua con las características mencionadas, es de alto costo e ineficiente para remover directamente el As (III) presente en las fuentes de aguas subterránea.

En pruebas en línea:

Sin embargo, en las pruebas realizadas en línea se reportan mayor eficiencia de remoción de arsénico (III), en una columna con zeolita recubierta con óxido de manganeso, cuando se adicionan sales de fierro y manganeso.

Material	Masa (g/0.4L)	Tiempo (hrs)	pH	PH ajus	As final (mg/L)	Masa (g/0.4L)	Tiempo (hrs)	pH	PH ajus	As final (mg/L)
Blanco		0.0	3.38	—	—					
		18.0	3.36	—	1.7 - 3.0					
Hematita	0.42	0.0	9.88	6.83	—	2.42	0.0	10.82	4.81	—
		18.0	8.11	—	0.1 - 0.5		18.0	6.93	—	0.0
		20.0	—	5.55	—		20.0	7.13	6.71	—
		24.0	6.91	3.95	0.1		22.8	6.84	6.31	—
		40.0	6.25	—	0.0 - 0.1		40.0	6.81	—	0.1
MnO2	0.42	0.0	6.69	—	—	2.408	0.0	8.69	—	—
		18.0	8.14	—	1		18.0	8.35	—	0.1 - 0.5
		20.0	8.25	6.47	—		20.0	8.4	6.8	—
		23.6	—	4.53	—		23.3	8.06	5.68	—
		40.0	7.19	—	1		40.0	8.02	—	0.1 - 0.5
Oxido de Fe	0.41	0.0	3.92	—	—	2.41	0.0	7.11	—	—
		18.0	5.53	—	1.7 - 3.0		18.0	8.14	—	1.0 - 1.7

FUENTE [15]

Tabla 3.2 Remoción de arsénico (V), pruebas en lote

No	Forma de As	Sal	Dosis de Fe o Mn (mg/L)	pH influente	Tiempo (hrs)	Flujo (mL/min.)	Remoción (%)	Observaciones
1	Na2HAsO4	FeCl3*H2O	0.58-0.68	7.56-7.68	5.25	1000-500	< 25	La reducción del flujo afecta significativamente la remoción del As (V)
2	Na2HAsO4	FeCl3*H2O	1.0-1.32	7.63-7.77	5.25	1000-500	< 31	
3	Na2HAsO4	FeSO4*7H2O	1.6-1.9	7.35-7.48	6.42	500	54-39	
4	Na2HAsO4	MnSO4*H2O	1.4-4.2	7.74-7.81	6.42	500	55-0	la capacidad se agota rápidamente
5	Na2HAsO4	FeCl3*H2O	1.0-1.37	7.5-7.6	5.09	500	77-31	Rapido agotamiento de la capacidad
6	Na2HAsO4	FeCl3*H2O	1.5-5.7	7.5-8.35	4.41	500	< 29	En el influente se aplico oxidante, NaOCl
7	As2O3	FeCl3*H2O	1.62-6.5	7.58-8.83	4.41	500	43-29	
8	As2O3	FeCl3*H2O	1.34-1.45	7.41-7.6	5.09	500	91-53	

FUENTE [15]

Tabla 3.3 Adsorción de arsénico en la zeolita recubierta con óxidos de manganeso

Los resultados obtenidos en esta prueba demuestran lo contrario a lo explicado en la literatura, la cual indica que la remoción de arsenatos es mayor comparada con la de los arsenitos y como se observa en la tabla 3.3 la prueba No. 8, comparada con los resultados de la prueba No. 5 demuestran que la remoción de As(III) sobre la película

de óxido de manganeso supera la remoción de $As(V)$ en la presencia de cloruro férrico en la solución, aún cuando el pH al que se llevó a cabo la experimentación, los arsenitos se encuentran en estado neutro y no disociados.

Por lo anterior es importante evaluar la influencia de las sales de hierro y manganeso en el proceso de sorción de arsénico (III) sobre los minerales con alto contenido de hierro, para identificar los parámetros operacionales que influyen significativamente en el proceso.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Identificar los parámetros que caracterizan el proceso de adsorción y favorecen la remoción de As (III) del agua sobre la hematita, así como el efecto de la adición de sales de Fe(II), Fe(III) y Mn (II) en el mismo proceso.

4.2 Objetivos específicos

- Determinar los parámetros del proceso de adsorción de arsénico sobre hematita natural tales como: orden de la reacción, el coeficiente de adsorción en batch, efecto de hierro desorbido, grupos activos superficiales de hematita y reacciones que proceden a todo el rango de pH con el fin de establecer el rango óptimo para la remoción de arsénico mediante este material.
- Evaluar el efecto de la adición de sales de hierro y manganeso en el proceso de adsorción de As (III) sobre hematita natural.
- Determinar la cantidad del sorbente requerido y la eficiencia de la hematita respecto a la remoción de arsénico en columnas de adsorción.

5. METODOLOGÍA, MODELOS EXPERIMENTALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

5.1 Metodología

La metodología que se siguió en el presente estudio, para cumplir con los objetivos planteados es la siguiente:

5.1.1 Metodología de flujo discontinuo o batch

5.1.1.1 Pruebas de acidimetría

Las pruebas de acidimetría permiten establecer los rangos del pH en los cuales se favorece la protonización o la hidratación del sólido y cuantificar los grupos activos del mismo.

La titulación de un material con una solución ácido - base valorado y la medición simultánea de pH y conductividad eléctrica de la solución es un método utilizado para establecer el comportamiento y los rangos de pH donde ocurre la solubilización del material.

Por la cantidad de ácido (H^+) utilizado y la evolución del pH en la solución, se puede valorar la cantidad de (OH^-)'s liberados del material sorbente, es decir se pueden cuantificar los sitios potenciales de adsorción del material de interés.

Cuando la titulación se efectúa con una base (OH^-), se puede calcular la cantidad de protones H^+ liberados del sólido con base al cambio de pH en la solución.

5.1.1.2 Pruebas de adsorción

Para evaluar los parámetros que caracterizan el proceso de adsorción y favorecen la remoción de As (III) del agua sobre la hematita, se realizaron pruebas de jarras.

La capacidad adsorción de un material se define como la cantidad del soluto removida por peso unitario del sorbente. La cantidad máxima de arsénico que se puede adsorber sobre hematita se determina cuando ya no existe migración del contaminante de la fase líquida al sorbente, es decir en el equilibrio.

La capacidad de adsorción se puede determinar a través de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich o BET, dependiendo de la naturaleza de las interacciones que se presenten entre el sorbato y el sorbente. Por lo que se realizaron una serie de pruebas de jarras hasta alcanzar el equilibrio entre la cantidad de As disuelto en la solución y el contenido en la superficie del mineral sorbente que se esta evaluando.

Cuando la adsorción del sorbato se realiza formando una capa simple en la superficie del sorbente, se supone que existe una distribución uniforme de energías de adsorción sobre la superficie misma y la capacidad de adsorción se puede calcular según ecuación de Langmuir 5.1 o 5.2 (figura 5.1), en donde b es una constante relacionada con la energía o entalpía neta, ΔH de adsorción ($b \propto e^{-\Delta H/RT}$) y Q^o es el número de moles de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente que forman la monocapa completa en la superficie del sólido^[20].

$$q_e = \frac{Q^o b C}{(1 + b C)} \quad \text{ecuación 5.1}$$

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{b Q^o} + \frac{C}{Q^o} \quad \bullet \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b Q^o} \left(\frac{1}{C} \right) \quad \text{ecuación 5.2}$$

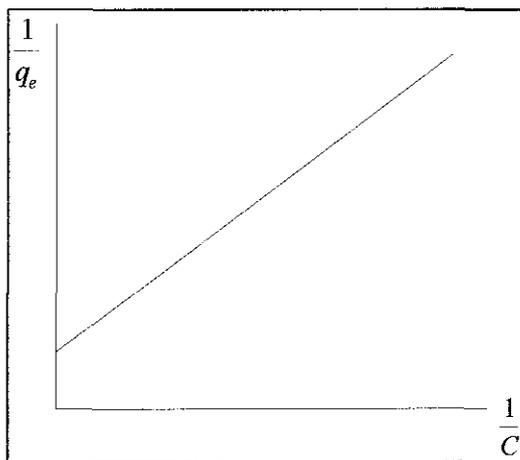


Figura 5.1 Forma lineal de la isoterma de Langmuir

Para el caso especial donde las energías superficiales son heterogéneas, el termino energético b de la ecuación de Langmuir varía en función de la superficie cubierta (q_e), debido estrictamente a variaciones del calor de adsorción por lo que la capacidad de adsorción se determina mediante la ecuación (5.3 o 5.4) de Freundlich^[20].

$$q_e = K_f C^n \quad \text{Ecuación 5.3}$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$$

Ecuación 5.4

donde K_f y n son constantes, y $n > 1$, $K_f \propto RTnbe^{\Delta H/RT}$ (figura 5.2)

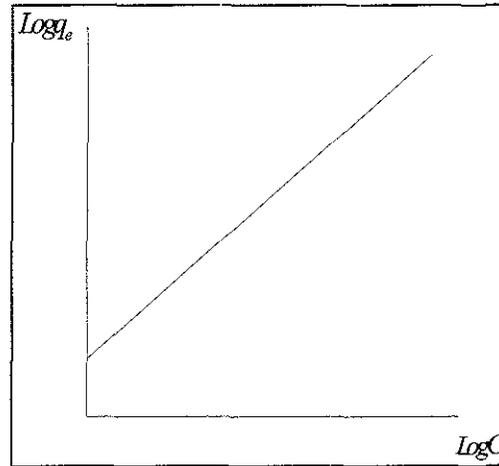


Figura 5.2 Forma linealizada de la isoterma de Freundlich

El modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller) supone que se forman varias capas de moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente, por lo que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa, además supone que una capa determinada no necesita completarse para que se inicien las siguientes capas, por lo que la concentración en equilibrio implica varios tipos de superficies en el sentido de números de capas moleculares en cada recinto superficial.

El modelo de BET se representa por la ecuación 5.5 y figura 5.3 a) en la que todas las capas después de la primera tienen energías de adsorción idénticas.

$$q_e = \frac{BCQ^0}{(C_s - C) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C}{C_s} \right) \right]}$$

Ecuación 5.5

La curva típica para este modelo se puede interpretar más fácilmente graficando (figura 5.3 b) los datos experimentales de forma lineal con la ecuación 5.6

$$\frac{C}{(C_s - C)q_e} = \frac{1}{bQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0} \right) \left(\frac{C}{C_s} \right)$$

Ecuación 5.6

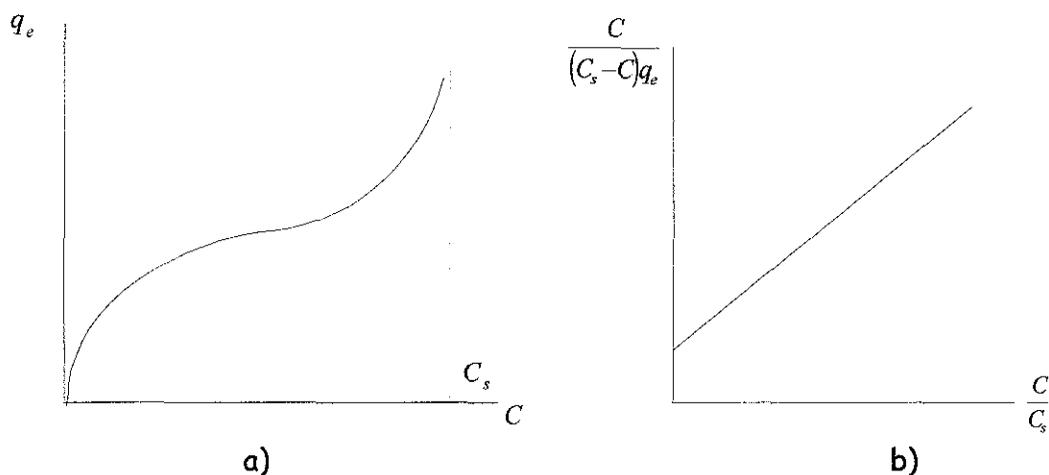


Figura 5.3 Isoterma de BET (a), forma lineal de la isoterma de BET (b)

5.1.2 Metodología de flujo continuo

Determinación de la capacidad de sorción de los minerales sorbentes

Las pruebas en línea vinculan el tiempo de residencia hidráulica del flujo con la remoción del contaminante de interés o la tasa de transformación físico-química en lecho. En este aspecto las pruebas en continuo proporcionan información más práctica para la remoción de arsénico. Por lo anterior se decidió hacer pruebas en una columna con alimentación continua y lecho del mineral sorbente en estado estacionario.

La longitud de la columna donde ocurre la adsorción se denomina zona de adsorción, Z_s . En esta zona el soluto es transferido de la fase líquida a la fase sólida, es decir en esta zona procede la transferencia de masa. En la zona de arriba el soluto está en equilibrio entre las dos fases y su concentración no sufre cambios, puesto que esta zona está saturada, en la zona más abajo tampoco ocurre transferencia de masa, es decir, esta zona todavía no aporta a la remoción del contaminante Figura 5.4. Los límites de la zona de adsorción determinan el frente de trabajo o la zona donde procede la transferencia (remoción).

En caso de curvas simétricas (caso común) está comprobado que la longitud de la zona de adsorción, Z_s , está relacionada con la longitud de la columna y los volúmenes V_B y V_T con la ecuación 5.7

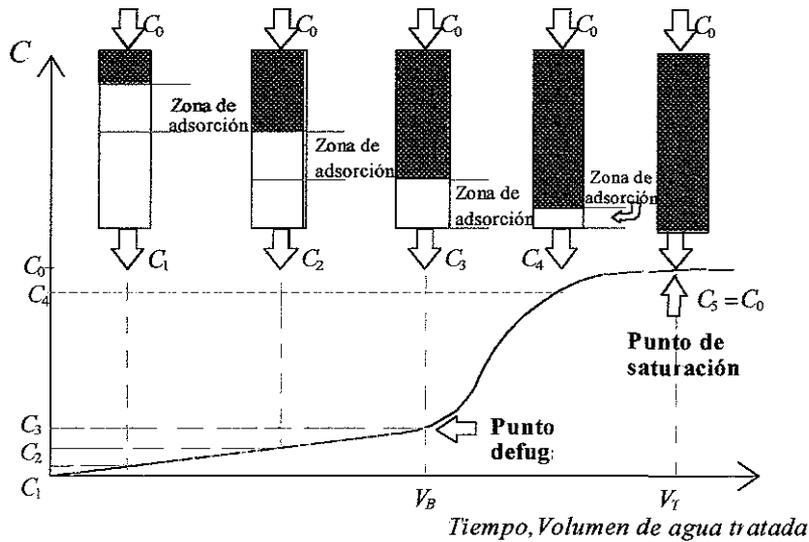


Figura 5.4 Desplazamiento de la zona de adsorción y curva de saturación

$$Z_s = Z \left[\frac{V_Z}{V_T - 0.5V_Z} \right], \text{ donde } V_Z = V_T - V_B \quad \text{Ecuación 5.7}$$

A medida que la solución fluye a través de la columna, el frente de trabajo se traslada en la dirección del flujo hasta alcanzar el fondo de la columna obteniéndose un efluente con la concentración que aumenta significativamente hasta que se establezca a un valor constante - en este momento el límite superior de Z_s alcanza el fondo de la columna, realmente la zona de adsorción desaparece, $C_{efl} = C_0$, y toda la columna esta saturada.

El área arriba de la curva representa la masa total del soluto adsorbida en la columna y es igual a la ecuación 5.8

$$M_{TOT} = \int_0^V (C_0 - C) dV \quad \text{Ecuación 5.8}$$

donde el límite superior del integral es el volumen tratado hasta obtener una concentración aceptable (calidad requerida).

En el momento de saturación completa ($C_{efl} = C_0$), el área arriba de la curva representa la cantidad (masa) máxima del soluto adsorbida en la columna, en este momento la columna entera esta en equilibrio con el influente y efluente, es decir, tenemos estado estacionario.

Para el diseño, dos parámetros son realmente de interés: el volumen procesado hasta el punto de quiebre, VB y la naturaleza de la curva de saturación entre VB y VT

De estas pruebas en columna se puede determinar el volumen procesado hasta el punto de fuga, VB, (volumen tratado hasta obtener una concentración en el efluente $C_e < C_{NOM}$).

La capacidad promedio por ciclo se determina a través de la ecuación 5.9

$$C_{promedio} = \frac{M_{AsTotal}}{M_{Hematita}} \quad \text{Ecuación 5.9}$$

donde $M_{Hematita}$ es el peso del mineral empacado en la columna de experimentación y $M_{AsTotal}$ es la Masa de Arsénico acumulada o retenida en la hematita para cada ciclo.

5.2 Descripción de los modelos experimentales

5.2.1 Modelo experimental de las pruebas en batch

Las pruebas en batch se realizaron en un equipo de jarras Phipps & Bird 7790-400 utilizando 4 jarras, para variar el pH y la cantidad de material sorbente; algunas pruebas se realizaron solo con dos jarras. La agitación se controló con el tacómetro que tiene integrado el equipo, ya que proporciona una velocidad constante y uniforme en cada jarra, figura 5.5.

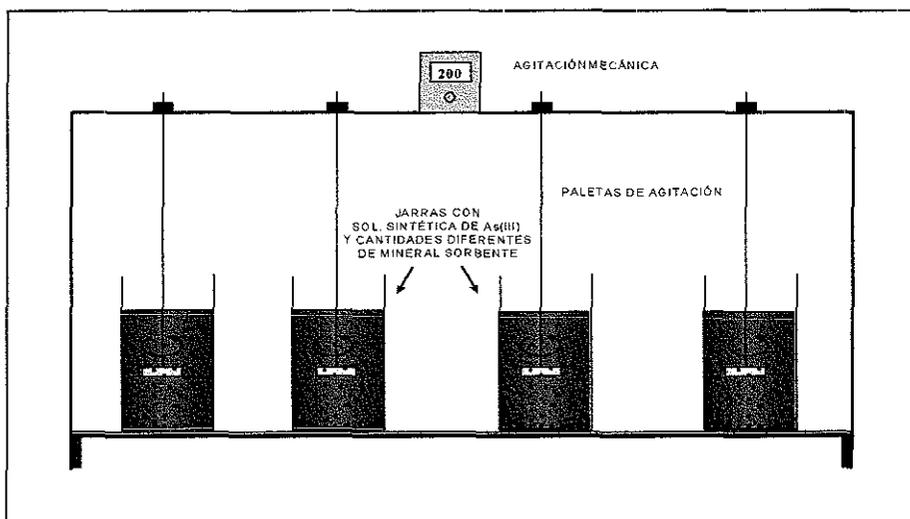


Figura 5.5 Modelo experimental de las pruebas de flujo discontinuo

5.2.2 Modelo experimental de las pruebas de flujo continuo

Para las pruebas en continuo se utilizaron columnas de acrílico transparente que permiten observar el medio de contacto durante el empacamiento del mismo y el flujo la solución de alimentación. Este tipo de columnas facilita la identificación de burbujas o algún otro efecto que impacte el proceso de la adsorción.

La columna cuenta con válvulas de descarga cada 15 cm de distancia, facilitando monitoreo durante las pruebas. La solución de As (III) se preparó en tambos de plástico y se suministró a la columna mediante una bomba peristáltica Masterflex, permitiendo así controlar el flujo y cuantificar el gasto que pasa por la columna. Figura 5.6.

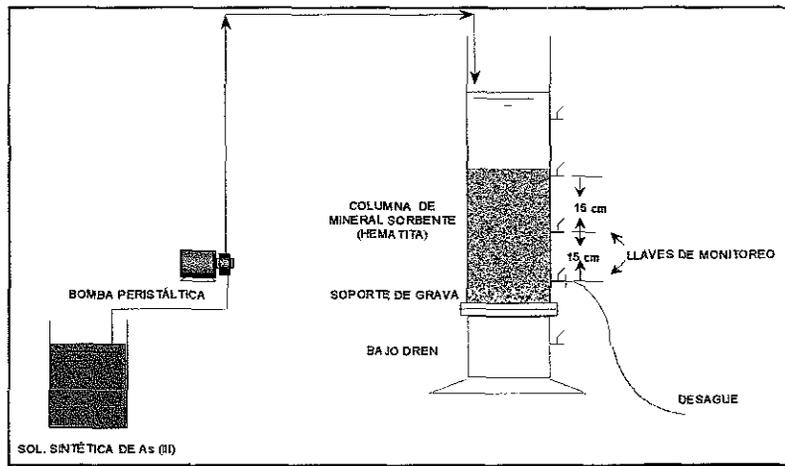


Figura 5.6 Modelo experimental de las pruebas en continuo

El tiempo de retención de la solución sintética de As (III) se calculó en función del caudal y del área transversal de la columna, ecuación 5.10.

$$t_r = \frac{(A)(H)(\varepsilon)}{Q} \quad \text{Ecuación 5.10}$$

en donde:

- t_r es el tiempo de retención de la solución en la columna
- H altura del lecho del material empacado en la columna
- A es el área transversal de la columna
- ε la porosidad del medio, en el caso de hematita es 0.53
- Q es el caudal alimentado

5.3 Procedimientos

5.3.1 Descripción de los materiales

Se describen los minerales sorbentes y principales reactivos utilizados en las pruebas experimentales

5.3.1.1 Materiales sorbentes

Principalmente se utilizó hematita como mineral sorbente a evaluar, sin embargo también se utilizó óxido de hierro grado analítico en las pruebas de acidimetría para observar la interferencia en la adsorción del As (III) de los diferentes constituyentes de la hematita natural.

Fe₂O₃

Oxido de Fe (III) hidratado

Formula FeO(OH)

Peso molecular 88.85

Maya 30-50

Proveedor Aldrich Chemical Company, INC.

Hematita

La hematita en forma granular se adquirió en Químicos, Reactivos y Minerales, S.A. de C.V.

Material	Composición Predominante	Observaciones
Hematita <small>[15]</small>	α -Fe ₂ O ₃	pH _{zpc} (Punto de carga cero=8.4) Pureza 70%

Tabla 5.1 Descripción de la hematita

Area sup (m ² /g)	Vm	Densidad ρ (T/m ³)	Coef. Uniformidad	Porosidad ϵ (%)
0.4198 <small>[15]</small>	0.096	3.89	1	53.27

Tabla 5.2 Área superficial de la hematita utilizada en las pruebas de adsorción

5.3.1.2 Principales reactivos utilizados

Se hizo una solución stock de As (III) a partir dióxido de arsénico en polvo, As₂O₃, para la preparación del agua del agua a tratar.

La solución del arsenito se preparará a partir de trióxido de arsénico, utilizado en todas las pruebas de laboratorio.

Formula	As_2O_3
As_2O_3 mínimo	99%
Peso molecular	197.8
Proveedor	Sigma Chemical Co.

Para las pruebas en batch con sales de hierro y manganeso se utilizaron sulfato ferroso, sulfato férrico y sulfato de manganeso (II), de los cuales se describen sus características a continuación.

Sulfato de ferroso

Formula	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Concentración	100%
Material soluble	0.01%
Peso molecular	278.03
Proveedor	Químicos Monterrey.

Sulfato de férrico

Formula	$Fe_2(SO_4)_3$
Concentración de Fe	20%
Nombre comercial	Ferrix
Proveedor	Kemwater

Sulfato de manganeso (II)

Formula	$MnSO_4 \cdot H_2O$
pH de Sol. al 5% a 25 °C	4
Material soluble	0.01%
Metales pesados (PB)	< 0.002%
Proveedor	J.T. Baker S.A. de C.V.

5.3.2. Pruebas en batch

5.3.2.1 Acidimetría

- 1.) Colocar 6 g de mineral a evaluar en un reactor con 4 boquillas, agregar un litro de agua destilada.
- 2.) Colocar a través de las boquillas de la tapa del reactor un conductímetro, un potenciómetro y un difusor de nitrógeno.
- 3.) Agitar constantemente hasta que el pH se estabilice.
- 4.) Colocar HCl 0.01N en una bureta graduada, y por la cuarta boquilla del reactor ir adicionando un volumen conocido del ácido en intervalos de tiempos regulares (cada minuto), registrar el pH y C. E. correspondientes a cada volumen de ácido adicionado hasta alcanzar un pH aproximadamente de 3.
- 5.) En el momento de alcanzar el pH = 3, retirar la bureta que contiene ácido y burbujear nitrógeno a través del difusor (por 10 minutos).
- 6.) Posteriormente llenar una bureta con solución de KOH 0.01N, y repetir el paso 4 con esta solución hasta alcanzar un pH = 11.

5.3.2.2 Pruebas de adsorción

5.3.2.2.1 Procedimiento para caracterizar el proceso de adsorción de As en la hematita, en el rango de pH de 6 a 9.

- 1.) Prepara 4 litros de solución con 2 mg/L de As (III) a partir de la solución stock con 1 mg/mL de As (III)^[13].
- 2.) Adicionar en cada jarra (de 2 L) las cantidades de 4, 8, 12 y 16 g del mineral sorbente a evaluar (correspondiente a una concentración final de 2, 4, 6 y 8 g/l) y agregar 1000 mL de agua desionizada.
- 3.) En 4 vasos de precipitados agregar 1000 ml de sol con 2 mg/L de As
- 4.) Ajustar el pH a 6, 7,8 y 9 en cada uno de los vasos de precipitado y jarra
- 5.) Adicionar la solución de cada vaso de precipitado a cada una de las jarras que tenga el pH respectivo.
- 6.) Iniciar la agitación a una velocidad de 200 r.p.m.
- 7.) Monitoreo el pH de cada jarra durante el desarrollo de prueba
- 8.) Tomar alícuotas de 70 mL de cada jarra en intervalos de 5 horas, medir la concentración de fierro total y pH. Cuando el pH este en equilibrio tomar una alícuota de 110 mL para determinar As total por absorción atómica y fierro total.

5.3.2.2 Procedimiento para determinar de la capacidad de adsorción de la hematita en presencia de sales de Fe (II), Fe (III) y Mn (II).

- 1.) Prepara 4 litros de solución con 2 mg/L de As (III) a partir de la solución stock con 1 mg/mL de As (III).
- 2.) Adicionar en cada jarra las cantidades de 4, 8, 12 y 16 g del mineral sorbente a evaluar (correspondiente a una concentración de 2, 4, 6 y 8 g/l) y agregar 1000 mL de agua desionizada.
- 3.) Adicionar al mismo tiempo en cada una de las jarras 1000 mL de la solución con 2 mg/L de As (III) y el volumen correspondiente de la sol. de sal a evaluar para suministrar una dosis de 1 mg/L del catión de interés (Fe (II), Fe (III) o Mn (II)).
- 4.) Iniciar la agitación a una velocidad de 200 r.p.m.
- 5.) Inmediatamente determinar el pH inicial de cada jarra.
- 6.) Tomar alícuotas de 70 mL de cada jarra en intervalos de 5 horas y determinar la concentración de fierro total y pH de cada muestra. Cuando el pH este en equilibrio tomar una alícuota de 110 mL y determinar fierro total por el método colorimétrico de Hach y As total por absorción atómica.
- 7.) Repetir el procedimiento para cada uno de las siguientes sales FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y MnSO_4 .

5.3.2.2.3 Procedimiento para determinar la influencia de los grupos OH- en el mecanismo de adsorción del arsénico en hematita.

- 1.) Prepara 4 litros de solución con 1 mg/L de As (III) a partir de la solución stock con 1 mg/mL de As (III).
- 2.) Vaciar dos litro de la solución preparada a cada jarra y ajustar el pH a 8. Dos jarras en total.
- 3.) Adicionar 16 g a cada jarra del mineral sorbente a evaluar (concentración correspondiente a 8 g/L).
- 4.) Iniciar inmediatamente agitación a una velocidad de 200 r.p.m.
- 5.) Monitorear el pH de cada jarra.
- 6.) En la jarra 1 se observa como varia el pH conforme procede la agitación.
- 7.) En la jarra 2 se ajusta el pH a 8, con una solución de NaOH, según procede la agitación.
- 8.) Tomar alícuotas de 100 ml de cada jarra en intervalos de 5 horas y determinar la concentración de Fe total y As total por el método de Merckquant, hasta alcanzar el equilibrio.
- 9.) Repetir el procedimiento, adicionando NaCl en lugar de NaOH.

5.3.3 Pruebas de flujo continuo

- 1.) Preparar una solución con 1 mg/L de As (III)
- 2.) Empacar la columna de acrílico con hematita, con una altura del lecho de 30 cm.
- 3.) Alimentar con una bomba peristáltica la solución de As a un flujo de 100 ml/seg, controlando el mismo con la última llave de descarga de la columna.
- 4.) Tomar alícuotas de 250 ml de la última llave y de la penúltima (30 y 15 cm. De profundidad del lecho respectivamente), en intervalos de 2 horas hasta que la concentración de la muestra a 30 cm de profundidad sea similar a la concentración de la solución alimentada, por lo menos en dos muestras consecutivas.
- 5.) Determinar pH, Fe total y As por merckquant y absorción atómica para cada muestra tomada.
- 6.) Retrolavar la columna de hematita recirculando una solución de NaCl al 10%, grado técnico, hasta que la concentración de As en la solución mencionada sea constante. La medición del As en esta solución solo se realiza por el técnica analítica de Merckquant.
- 7.) Cambiar la solución de NaCl por solución fresca y repetir el paso 6 y 7 hasta que la concentración de As en la solución de NaCl sea muy cercana a cero.

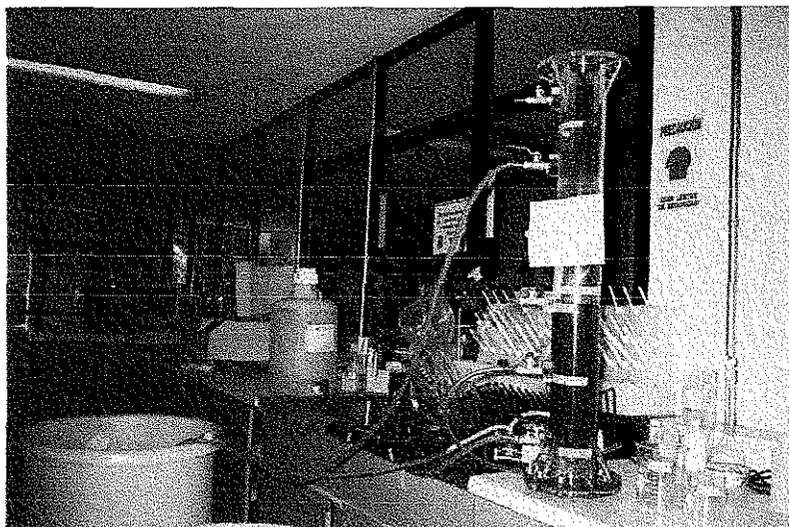


Figura 5.7 Equipo de laboratorio para las pruebas de flujo continuo

5.4 Métodos y técnicas analíticas

5.4.1. Parámetros monitoreados y técnicas aplicadas

Los parámetros que se monitorearon en las diversas pruebas, con las frecuencias mencionadas en los procedimientos correspondientes (sección 5.3) son As, Conductividad Eléctrica, pH, Fe y Mn.

La concentración de arsénico se determinó mediante el método semicuantitativo Merckoquant, el cual utiliza *Zinc* y *ácido clorhídrico* para producir hidruro de arsénico (arsina) a partir de las formas de arsénico (III). Dicho compuesto reacciona con bromuro de mercurio (II) formando halogenuros mixtos de arsénico y mercurio, que colorean una varilla indicadora, los valores que pueden ser leídos con este método son 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.7 y 3.0 mg/L, también se determinó la concentración de As mediante espectroscopia por absorción atómica, la cual se detalla la sección 5.4.2 ; por lo que las muestras para esta técnica de medición se preservarán con HNO_3 a un pH menor de 2.0.

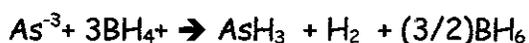
Las concentraciones de Fe y Mn se determinarán usando un espectrofotometro Hach Drel 2000 con los siguientes métodos colorimétricos: 1-10 Fenantrolina (ferrover), 1-(2- pirilidazo)-2-naftol (PAN). El pH de las muestras se monitoreó utilizando un potenciómetro Orión 420 y la conductividad eléctrica con un conductímetro Hach.

5.4.2. Verificación de la medición de As por generación de H_3As y absorción atómica.

La concentración de As fue determinada por el método analítico de generación de hidruros por espectrometría de absorción atómica utilizando el equipo Perkin Elmer en el laboratorio del IMTA.

En los análisis de As para las muestras de las pruebas descritas en la sección 6.1.2.1 y 6.1.2.2 utilizó un estándar universal de metales QCS-19 con adición de HNO_3 al 3%. La preparación y pretratamiento de los estándares y muestras fue realizada según el manual de operación de equipo Perkin Elmer establecido en el IMTA como procedimiento del laboratorio. Cabe notar que el procedimiento mencionado no incluye la prerreducción de las muestras, por lo cual las mediciones de As (III) efectuadas con el estándar QCS-19 dan un error del orden del 100%.

Como se puede observar claramente en las figuras 5.8 a y b, el rango de la absorbancia medida, para la misma cantidad de masa de As, con el estándar QCS-19 es menor entre un 50 y 60% que la medida con el estándar As_2O_3 . La diferencia anterior es consecuencia directa del mecanismo de medición realmente utilizado, ya que para determinar las concentraciones de este metal, por el método mencionado, se requiere que todo el As presente en las muestras este en forma de arsenitos, para que se pueda realizar la cuantificación completa según la siguiente reacción:



En este método una vez obtenido el AsH_3 , se arrastra a la celda de medición en forma de gas, donde se cuantifica la masa de As (en ng). La reacción anterior es valida solamente para As^{-3} , de tal manera que si el As presente en las muestra se encuentra en otro estado de oxidación no es cuantificado en la celda de medición, por no haber reaccionado con el borohidruro. De aquí se puede concluir que es imprescindible que todo el As sea reducido a As^{-3} antes de ser analizado por este método.

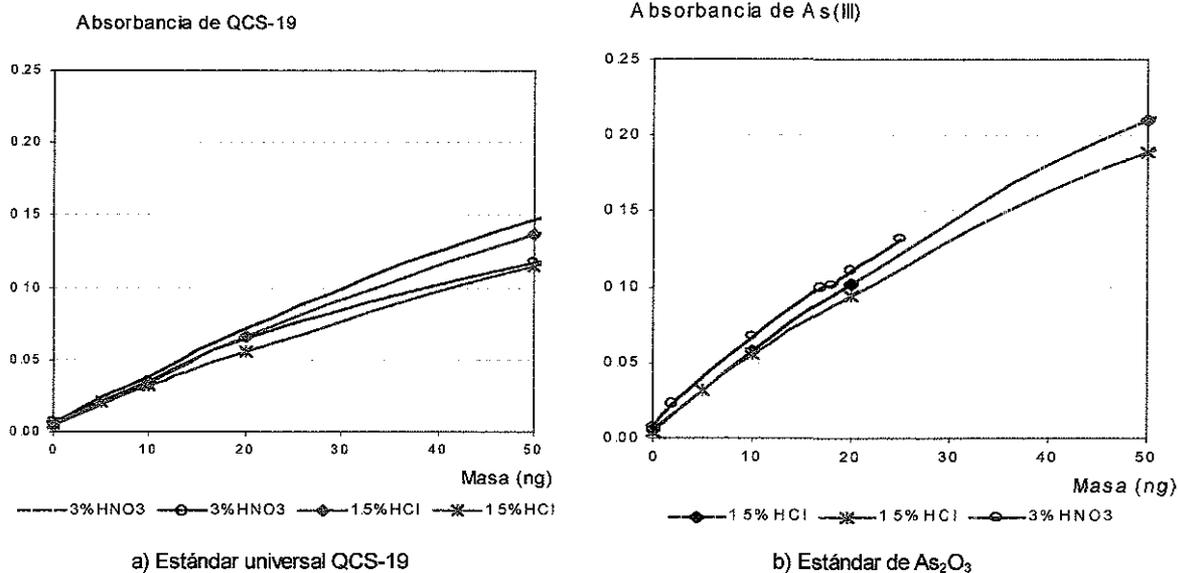


Figura 5.8 Curvas de calibración para determinar As (III) por absorción atómica a partir de generación de hidruros sin prerreducción de estándares

El efecto del tipo de ácido utilizado en la preparación de los estándares y el aporte del ácido ascórbico se presenta en la figura 5.9

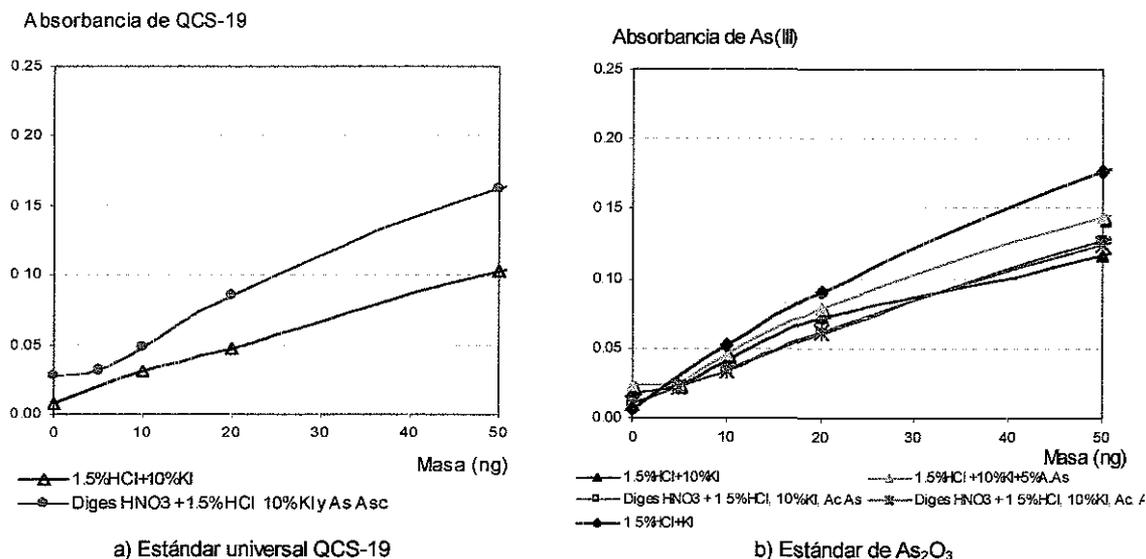


Figura 5.9 Curvas de calibración para determinar As (III) por absorción atómica a partir de generación de hidruros según método estándar 3114 b

En primer lugar se evaluaron los dos estándares mencionados utilizando HCl al 1.5 % en lugar del HNO₃ al 3% (primer gráfico de la figura 5.9), obteniéndose, en ambos casos, absorbancias más bajas que para la primera curva de calibración realizada. Sin embargo se puede ver que las curvas del estándar de As₂O₃ siguen presentando mayor absorbancia que las realizadas con QCS-19.

La segunda serie se realizó con HCl al 1.5% y prerreducción con KI al 10% (segundo gráfico de la figura 5.9), además de elaborar una curva del estándar de As₂O₃ con prerreducción con KI y ácido ascórbico al 5%. En este caso se observa que para el estándar QCS-19 es mucho menor la absorbancia que para la primera y segunda curva del mismo estándar (primer gráfico de la figura 5.9), además también es menor que para las de As₂O₃ realizadas con prerreducción con KI y con ácido ascórbico.

En la última serie se realizaron tres curvas de calibración digestión (con HNO₃ conc) y prerreducción (con KI 10% y ácido ascórbico al 5%), dos se repitieron (en días diferentes) con estándar de As₂O₃, siendo (entre sí) muy parecido su comportamiento y una con estándar QCS-19 que en esta ocasión presento menor desviación que las curvas anteriores para este mismo estándar.

Debido a lo anterior, los análisis de las pruebas posteriores (de la sección 6.1.2.3 en adelante) se realizaron calibrando la curva con solución stock preparada a partir de As₂O₃ según lo estipula el Método Estándar 3114 b.

6. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

6.1 Pruebas en batch

6.1.1 Pruebas de acidimetría

A fin de cuantificar los sitios potenciales del óxido de hierro y de la hematita natural, Así como para establecer el comportamiento y rangos de pH donde ocurre la solubilización de cada material, en esta prueba se realizó la titulación de los materiales sorbentes, con alto contenido de hierro, mencionados. Dicha titulación se llevó a cabo con ácido - base valorados y se midió de forma simultánea el pH y conductividad eléctrica de la solución.

La prueba con óxido de hierro grado analítico tuvo el objetivo de poder comparar e identificar la influencia de las impurezas que contiene la hematita natural, sobre su comportamiento en medio ácido-base: densidad de sitios potenciales, solubilidad, etc.

6.1.1.1 Identificación de grupos activos superficiales para la hematita

Para identificar los grupos potenciales de adsorción se realizó un balance entre la cantidad H^+ u OH^- adicionados (con el ácido o base) y la cantidad real medida en la solución a través del pH monitoreado.

Se encontró que en la parte del proceso en el que el medio cambia de ácido a básico hasta alcanzar el pH entre 6.39 y 6.81 (Tabla 6.1) se observa un cambio de signo en el balance realizado, lo que nos indica que los protones H^+ agregados (con el ácido), durante el cambio del medio de básico a ácido, son totalmente neutralizados; por lo que los grupos que se forman en la superficie de la hematita en ese momento son neutros.

Vol. OH (ml)	OH- tot adic (moles)	pH real	$[H^+]_2$ a pH real	ΔpH	$\Delta[H^+]$	pH teórico	$[H^+]'$	$H^+ \text{ vs } \Delta[H^+]$
191	0.00145	5.99	0.00000102	2.94	0.00114815	3.46	0.00034571	-0.00080244
193	0.00148	6.39	0.00000041	3.34	0.00045709	3.47	0.00033844	-0.00011865
194.5	0.00150	6.81	0.00000015	3.76	0.00017378	3.49	0.00032344	0.00014966
196.5	0.00154	8.09	0.00000001	5.04	0.00000912	3.50	0.00031622	0.00030710

$\Delta pH = pH_1 - pH_2 = (-\log [H^+]_1) - (-\log [H^+]_2) = \log ([H^+]_2 / [H^+]_1)$, $\Delta[H^+] =$ diferencia real de H^+ adicionados o consumidos en la solución
 pH teórico = pH que se debería alcanzar con la cantidad de base adicionada (en función de los H^+ adicionados que se deberían neutralizar)
 $\Delta[H^+]$ es la diferencia teórica de H^+ presentes en la solución, según el ácido o base adicionados.

Tabla 6.1 Cálculos del rango de pH en el que se encuentran grupos superficiales neutros de la hematita

Antes de este punto se formaron grupos superficiales activos positivos ($-OH_2^+$) debido a que los protones adicionados emigran de la solución a la superficie de la hematita o por que se desprende grupos OH^- que reacciona con los protones de la solución. De aquí que la diferencia

de protones real (en la solución) sea mayor que la diferencia teórica (signo negativo en la columna $[H^+]'$ vs $\Delta[H^+]$).

Posterior al momento de la neutralización se formaron grupos superficiales con carga negativa ($-OH^-$) ya sea por que los grupos OH^- adicionados con la base, durante el cambio del medio de básico a ácido, emigran de la solución a la superficie de la hematita o porque los protones de la superficie de la hematita pasan a la solución consumiendo o neutralizado los OH^- de adcionados, dejando la superficie de la hematita cargada negativamente. Por lo que la diferencia de protones real es menor que la teórica (signo positivo en el balance).

6.1.1.2 Identificación de rango de pH óptimo

En el gráfico 6.1 se presenta la cantidad de H^+ adcionados con el HCl a la suspensión y la evolución del pH y CE correspondientes. En este gráfico, con el aumento de HCl adicionado se observa una reducción desproporcional del pH en el rango de 5 a 9, y un constante aumento lineal de CE. El comportamiento del sólido se asemeja a una base débil titulada con ácido, es decir el óxido de fierro se comporta como una resina aniónica débil, los iones OH^- desprendidos del óxido son neutralizados por el ácido H^+ . Se observa que en el rango pH= 5.5 a 7 la cantidad de los OH^- desprendidos del óxido es mayor comparado con el rango de pH de 7 a 9, calculados en la tabla 6.1.1.1, en el rango pH de 4.2 a 5.5 la intensidad de desorción de OH^- se reduce otra vez, para exhibir su máximo en el rango de pH= 3 a 4.2.

Alternativamente los H^+ adicionados pueden ser adsorbidos en el sólido a la misma densidad como los OH^- . La titulación del óxido continua con NaOH a 0.09 N en este caso el álcali adicionado a la suspensión suprime los H^+ desprendidos del sólido. El comportamiento del sólido cuando éste se titula con la base se asemeja a un ácido fuerte, ver la figura 6.2, es decir como una resina cationica fuerte.

Analizando el comportamiento de la conductividad (medida de la capacidad de las soluciones para conducir la corriente y la cual es función de la concentración y carga de las especies disociadas) podemos identificar en la figura 6.1, que en la zona entre pH = 9 y 5, la CE es linealmente proporcional al HCl adicionado; esta línea cambia su pendiente a partir de pH = 5 indicando una mayor conductividad en el rango de pH mayor a 5. Este comportamiento sigue en la titulación con la base mostrando otro cambio de CE en el rango de pH = 5 a 9.5 donde la mayor fracción de Fe esta como $Fe(OH)_3$. A pH = 9.5 tenemos un ligero aumento de CE debido a la formación de especie del tipo $Fe(OH)_4^-$. La evolución de CE observada anteriormente se explica con la forma y la fracción de las diferentes especies del Fe, ver figura 2.2.3.

Si analizamos conjuntamente las figuras 6.1 y 6.2 se puede concluir lo siguiente:

- 1) A pH > 8.2 el As(III) empieza a disociarse formando especies aniónicas.

- 2) A pH < 8 el As existe como ácido arsenioso sin carga, no dissociable.
- 3) A pH > 8.2 empieza la formación de especies aniónicas como $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ los cuales no favorecen la atracción electrostática con las especies de As(III)
- 4) A pH entre 5 y 8 tenemos mayor densidad de sitios potenciales en el óxido así como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ predominante, en este rango también empiezan formarse especies con cargas positiva de Fe.
- 5) En el rango de pH < 5 ya predominan las especies de Fe con carga positiva los cuales fomentan la oxidación del As (III) según la reacción



convirtiéndolo a As(V), forma más fácil de remover.

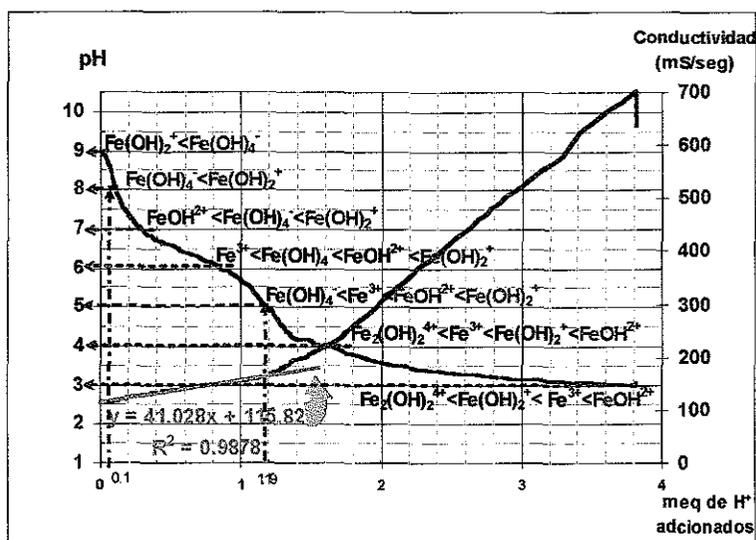


Figura 6.1 Valoración de óxido de Fe con HCL 0.01N

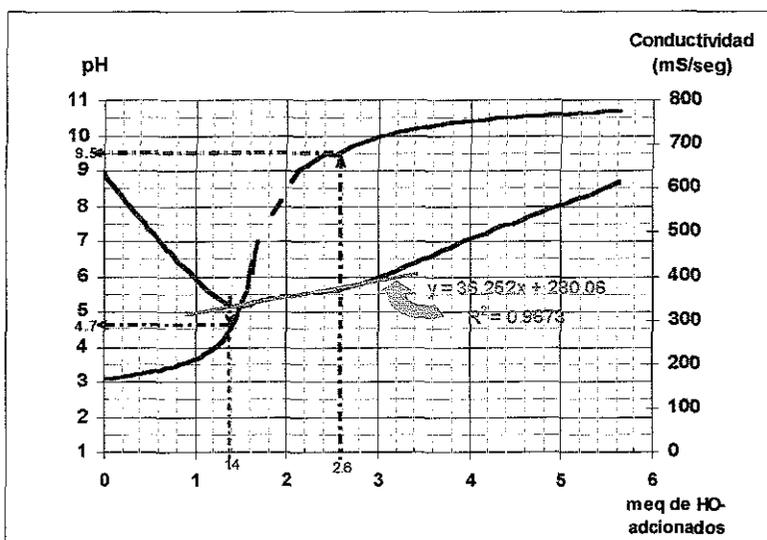


Figura 6.2 Valoración de óxido de Fe con NaOH 0.01 N

Por otra parte las especies positivas del Fe propician la formación de complejos As-Fe.

De lo anterior se concluye que a pH de 5 a 8 tenemos condiciones para coprecipitación de As(III) con el Fe mientras que a los rangos de pH < 5 la remoción del mismo procederá después de su oxidación según la reacción química anteriormente indicada.

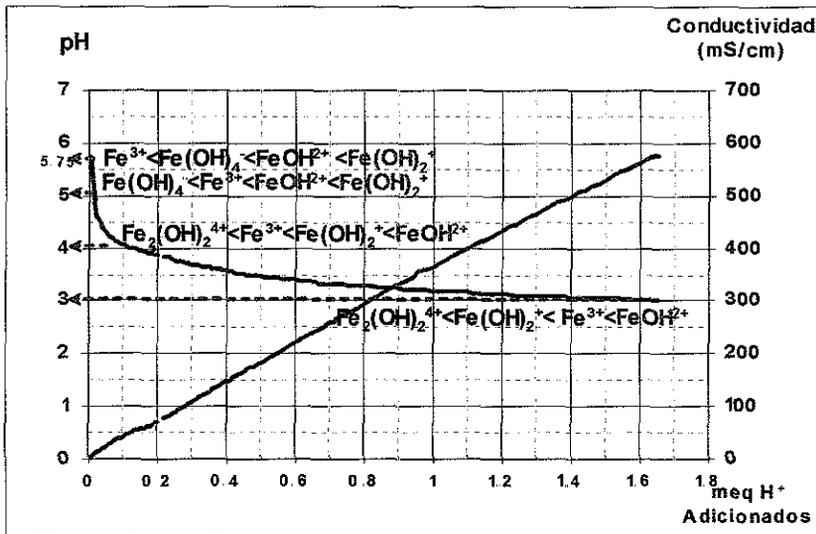
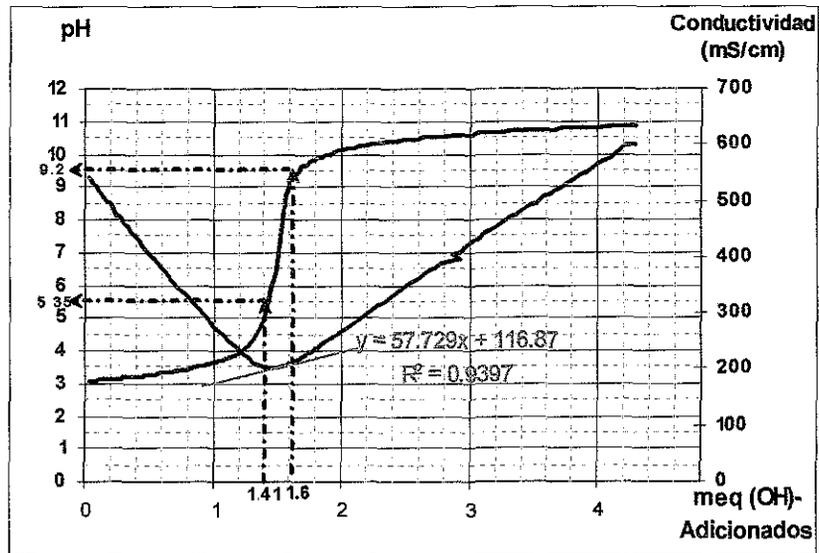


Figura 6.3 Valoración de hematita con HCl 0.01 N

Figura 6.4 Valoración de hematita con NaOH 0.01 N



Para el caso de la hematita (gráficas 6.3, 6.4) el pH en el que se identifica la predominancia de las especies de Fe⁽⁺⁾ es a pH > 5.35 y pH > 8 donde la conductividad resulta mayor, como se puede observar en los gráficos mencionados. La formación de precipitados del tipo Fe(OH)₃ se presenta en el rango de pH de 5.35 a 8 donde la conductividad observada es menor.

6.1.2 Pruebas de jarras

El objetivo de las pruebas en jarras es determinar los parámetros que caracterizan el proceso de adsorción como capacidad de adsorción de la hematita respecto al arsénico y la velocidad de adsorción, así mismo cuantificar el efecto de pH que gobierna el grado de ionización de arsénico y es el factor más importante en el proceso de adsorción.

6.1.2.1 Pruebas de jarras con As y hematita, variando el pH inicial de 6 a 9.

Se evaluó la tasa de adsorción de As, se cuantificó el efecto de pH inicial sobre la capacidad de adsorción de As en la hematita, así como la desorción de hierro y la estabilidad del sorbente en el rango pH de 6 a 9.

En esta prueba se utilizaron 4 Jarras con 12 g hematita natural (peso seco) suspendido en 1 L. de agua en cada jarra. Se preparó la solución stock de 100 ml con 0.1315 g de As_2O_3 resultando en una concentración de 1.972 mg As/L. La solución se distribuyó en 4 vasos de precipitado y se ajustó a pH a 6, 7, 8 y 9 con 0.1 N de NaOH o HCl, según el pH que se requería. También se ajustó el pH en la suspensión de hematita. Posteriormente se mezcló la solución de As de cada vaso en las jarras correspondientes que contenían la hematita suspendida al mismo pH de la solución de arsénico, resultando 12 g Hematita en 2 L y 1 mg/L de As (III) en cada jarra. La prueba tuvo una duración de 24.5 horas aproximadamente y se monitoreo periódicamente el pH y As en cada una de las 4 jarras; así como y Fe total desorbido y el Fe disuelto (filtrado por 0.45 μ).

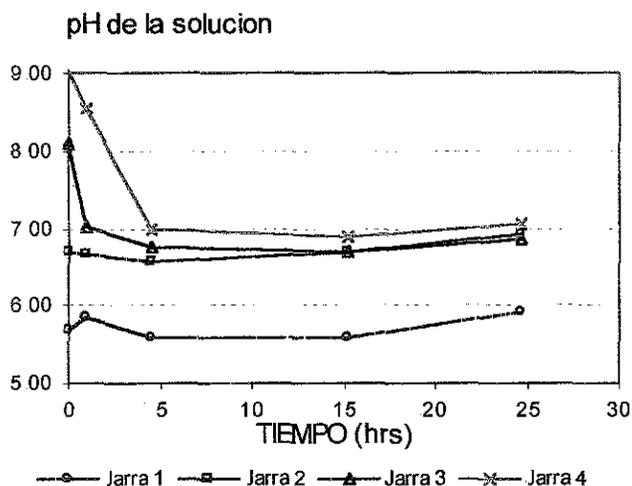


Figura 6.5 Evolución de pH en la solución

En la figura 6.5 se presenta la evolución del pH de las cuatro jarras durante las 24.6 horas de la prueba.

En esta figura se observa una reducción del pH, más significativa en las primeras 4.5 horas. El pH final de las jarras ajustadas con NaOH 0.1 N (2, 3 y 4) tiende a un valor neutro, próximo a pH=7.0, mientras que la jarra 1, en la cual se utilizó HCl 0.1 N para el ajuste inicial, el pH final es de 5.91.

En la figura 6.6 se presenta la concentración de As en la solución, monitoreada en el transcurso de las 24.5 horas de la prueba. En todas las muestras la remoción de la mayor parte de As procede durante las primeras 4.5 horas.

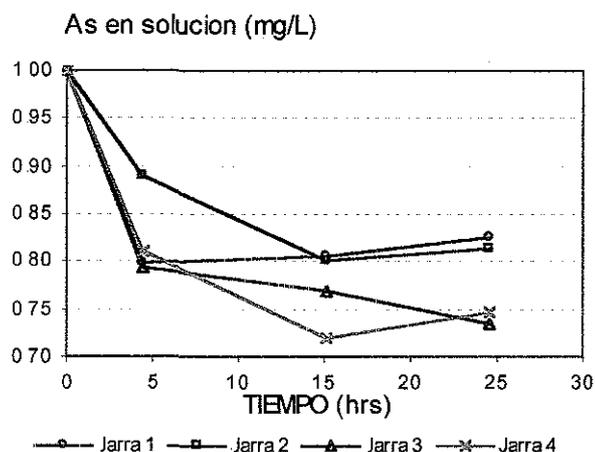


Figura 6.6 Evolución de As en la solución

En la jarra 1 se observa desorción de As después de las 4.5 hrs, mientras en las jarras 2 y 4 la adsorción continua hasta 15.2 horas, seguida de una ligera desorción. Solo en la jarra 3, donde el pH inicial fue ajustado a 8.0, la adsorción procede continuamente hasta el final de la prueba.

En la Tabla 6.2 se presentan los cálculos del balance parcial, así como la capacidad de adsorción de hematita respecto al arsénico, calculada para las 4 jarras a las 4.5, 15.2 y 24.5 hrs de la prueba.

Parámetros/ Tiempo de prueba	hrs	4.5 hrs				15.2				24.5			
Balance de As (III)													
As remanente en solución a 4.5 hrs	mg As	1.597	1.777	1.59	1.6196	1.44	1.44	1.398	1.31	1.393	1.389	1.266	1.292
As retenido en sorbente	mg As	0.40	0.223	0.41	0.3804	0.39	0.38	0.459	0.55	0.357	0.359	0.518	0.497
As Adsorbido + en solución						1.83	1.82	1.858	1.86	1.75	1.748	1.783	1.789
% Adsorbido		20.17	11.13	20.6	19.019	19.4	19.1	22.97	27.3	17.85	17.96	25.88	24.87
As removido	mg As/g Hem	0.03	0.019	0.03	0.0317	0.03	0.03	0.038	0.05	0.03	0.03	0.043	0.041
Balance de Fe													
Fe tot. en solución	mg	1.46	1.02	1.98	1.36	4.31	5.34	4.389	3.56				
Fe tot. desorbido	mg/g	0.122	0.085	0.17	0.1133	0.35	0.44	0.351	0.29				
Fe dis. en solución	Mg	0.64	0.16	0.14	0.22								
Fe dis. desorbido	Mg/g	0.053	0.013	0.01	0.0183								
Fe dis.sol/Fe tot.sol	%	43.84	15.69	7.07	16.176								

Tabla 6.2 Balance parcial del As adsorbido y Fe desorbido de la hematita

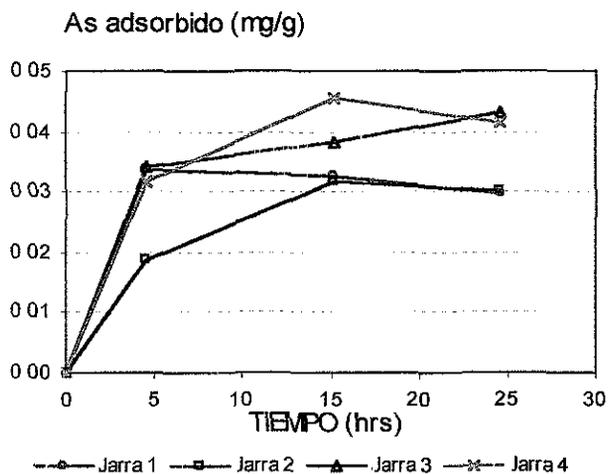


Figura 6.7 Evolución de la densidad de As en la hematita con respecto al tiempo

En la figura 6.7 se muestra la densidad de As en la hematita y su evolución con respecto al tiempo, calculada con base al balance parcial de la masa. El cambio de la densidad, expresada como mg de As por gramo de sorbente, tiene carácter exponencial en todos los casos.

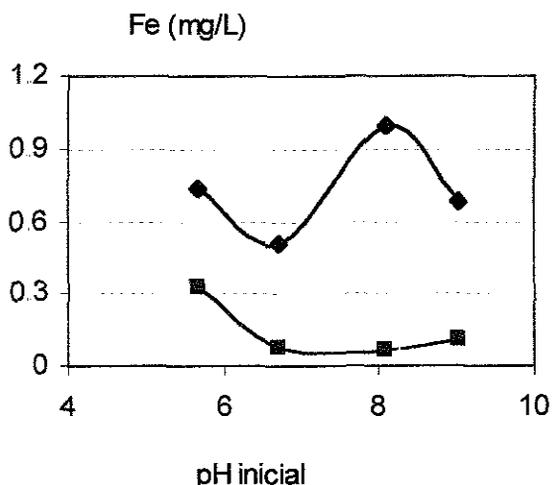
Durante las primeras 4.5 horas se observa una acelerada tasa de adsorción (dAs/dt) en las cuatro jarras, seguida de una reducción, más significativa para la jarra 3. La desorción de As en la jarra 1 empieza a partir de este momento, mientras la evolución de la tasa de adsorción en la jarra 3 sigue sin cambio hasta el final de la prueba.

En las jarras 1, 3 y 4 se adsorbe un 20% del As presente en la solución durante las primeras 4.5 horas, y la densidad de As absorbido en la hematita asciende a 0.034 mg As/g hematita en las jarras 1 y 3. Para este mismo lapso de contacto, la tasa de adsorción en la jarra 2 (pH inicial = 6.7) es la menor; durante las 4.5 horas, en esta muestra se adsorbe 11% de As total, causando una densidad de 0.019 mg As/g hematita.

En las primeras horas el comportamiento de las tasas en las jarras 2 y 4 es muy similar, como se puede apreciar en la figura 6.7; la desorción de As en estas muestras ocurre a partir de 15.2 horas de contacto.

En la figura 6.8 se presenta la concentración de hierro total y el hierro disuelto presente en la solución a las 4.5 horas de agitación, expresado como mg de Fe/L; el Fe disuelto fue cuantificado después de pasar la muestra por papel filtro Whatman de 0.45 μ .

El Fe desorbido forma varios hidróxidos solubles en la solución, las especies de hierro y su cantidad depende del pH de la solución. En el rango de pH = 6 - 7 predomina la forma monovalente de $Fe(OH)_2^+$ que controla la solubilidad de hierro en este rango; el rango de pH < 6.0 está relacionado con mayor solubilidad de hierro y el desplazamiento de las formas monovalentes por especies polivalentes de $Fe(OH)^{+2}$. En la literatura se reporta que la menor solubilidad de hierro se obtiene a pH alrededor de 8.0, cuando el mismo hierro precipita en forma de hidróxido férrico $Fe(OH)_3$.



El Fe total analizado en cada jarra es de 0.73, 0.51, 0.99 y 0.68 mg/L ; el hierro disuelto en las jarras 1, 2, 3 y 4 es de 0.032, 0.08, 0.07 y 0.11 mg/l, lo que representa 43.84, 15.69, 7.07 y 16.18% del Fe total analizado en cada una de las cuatro muestras.

Figura 6.8 Concentración de Fe en la solución (4.5 hrs)

De acuerdo a lo reportado en la literatura, en la jarra 3 ajustada a un pH = 8.0 las especies disueltas presentan la menor concentración de 0.07 mg/L, lo que equivale a una fracción de 7% del Fe total analizado en esta muestra. En esta jarra se obtiene la mayor cantidad de Fe total en la solución, pero la mayoría de esta (casi 93%) probablemente esta como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y/o otros complejos que no son filtrables por el filtro de 0.45μ .

En la jarra 1, donde el pH inicial fue ajustado a 5.68, el hierro soluble es de 0.32 mg/l, lo que representa una fracción de 43.84% del Fe total analizado en esta jarra.

En el rango de pH estudiado, el comportamiento de Fe en el medio acuoso, la solubilidad y la relación (Fe disuelto/Fe total) obedece al equilibrio termodinámico del mismo, descrito ampliamente en la literatura.

Sin embargo, queda abierta la pregunta ¿Que es lo que ocurre en la fase sólida? ¿Porque a pH = 8.0 se desprende mayor cantidad de hierro y cuales son los factores que influyen sobre este mecanismo?".

Estudiando el efecto de la formación de complejos sobre la solubilidad de varios sólidos, Jenkins, D. y Snoeyink, V.L, (1987) llegan a la conclusión que cuando cualquiera de los iones de un sólido interviene en la formación de complejos, después de la disolución, existe un incremento de la solubilidad del sólido. La presencia de ligaduras en la solución también puede influir en la solubilidad de un sólido, así como llegar a gobernar el tipo de sólido que se forma.

A continuación se hace el análisis de la formación de complejos entre As y el Fe, los cuales se cuantifican con base a los resultados de los análisis de Fe y As obtenidos a las 4.5, 15.2 horas de la prueba.

La figura 6.9 muestra la cantidad de Fe desorbido (mg Fe/g) y el As adsorbido (mg As/g hematita) en función del pH inicial. Como se puede observar, las dos líneas tienen un comportamiento similar, es decir, el As adsorbido varía proporcionalmente a la cantidad de Fe desorbido en el rango de pH estudiado. Evidentemente, existe una clara relación entre los dos elementos en la fase sólida, presentada en la figura 6.10.

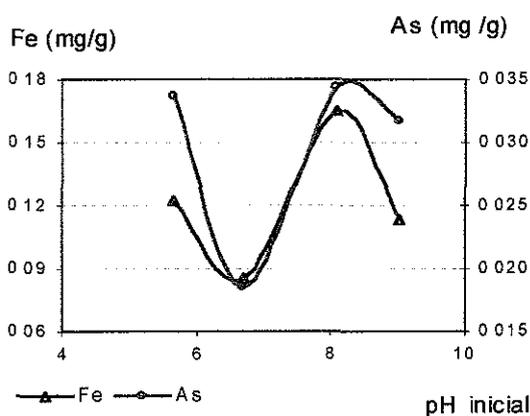


Figura 6.9 Densidad de As y cantidad de Fe desorbido de hematita (4.5 hrs)

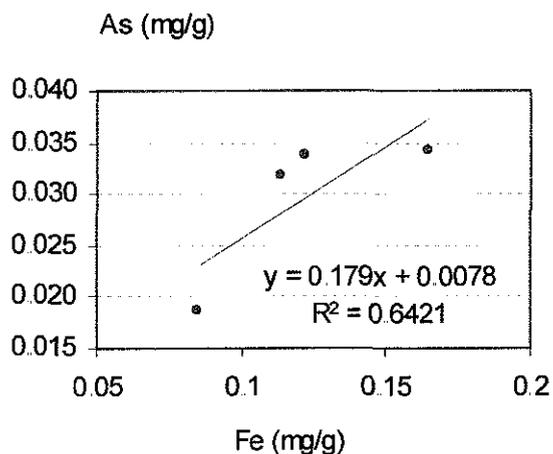


Figura 6.10 Relación entre As adsorbido y el Fe desorbido de hematita (4.5 hrs)

En la figura 6.9 se aprecia que a la mayor desorción de Fe corresponde la mayor adsorción de As, observada para la jarra 3 a las 4.5 horas en la marcha de la prueba. Esto explica porque en la jarra 3 se observa la mayor concentración de hierro, comentado en la figura 6.8 la menor desorción de Fe esta asociada con la menor adsorción y corresponde a la jarra 2, donde el pH es neutro.

En la figura 6.10 se puede apreciar el carácter lineal entre el As adsorbido y el Fe desorbido, arrojando una relación de 0.179 entre los dos elementos, es decir que por cada mg de As adsorbido se desorben 5.587 mg de Fe en la solución en esta fase de la reacción. Expresado en fracción molar, esta cantidad equivale a 7.52 moles de Fe en la solución por cada mol de As adsorbido en la hematita.

La figura 6.11 muestra el hierro desorbido por unidad de peso de hematita en función del pH inicial de la solución, en un periodo de 15.2 horas. En la misma figura se presenta la densidad de As adsorbido en la hematita durante este lapso de 15.2 hrs.

La cantidad del hierro total desorbido aumenta con el tiempo para alcanzar a 0.157, 0.436, 0.351 y 0.287 mg/g a las 15.2 horas de la prueba. El aumento del fierro es más significativo para las muestras 2 y 3 donde al final de este periodo en ambas muestras el pH de la solución se establece a 6.69.

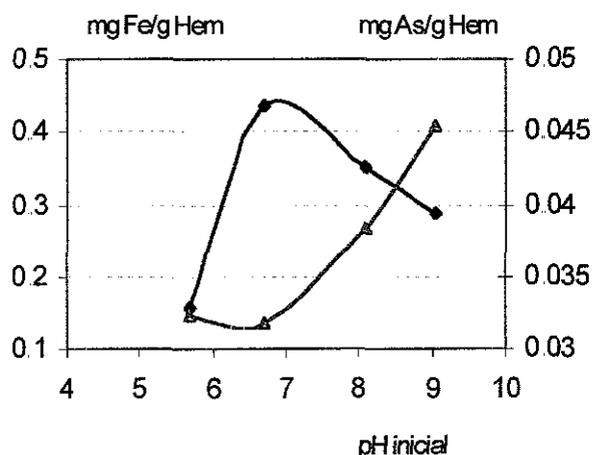


Figura 6.11. Relación de pH inicial y la cantidad de Fe desorbido (15.2 hrs)

En esta figura se observa que la mayor desorción de Fe ocurre en la jarra 2, donde el pH inicial fue ajustado a 6.7. El pH de la solución a las 15.2 horas de agitación es de 6.69, es decir, el pH en la jarra 2 permanece casi igual a pH inicial. En este lapso, en la jarra 2 se adsorben 0.381 mg de As, o 0.032 mgAs/g hematita y se desorben 5.337 mg de Fe equivalente a 0.436 mg Fe/g hematita.

Comparando las figuras 6.11 y 6.9 se puede concluir que la relación entre el Fe desorbido y el As adsorbido, en esta fase de la prueba, ya no sigue el carácter lineal, observado a las 4.5 horas. La relación entre los dos elementos presentada en la figura 6.11 es inversa: a mayor cantidad de As adsorbido corresponde menor cantidad de hierro desorbido en el rango de pH estudiado. Probablemente las reacciones de complejación y coordinación entre el Fe y el As en la superficie de hematita predominan a las reacciones de reemplazo, características para las 4.5 horas de contacto (fig. 6.9 y 6.10).

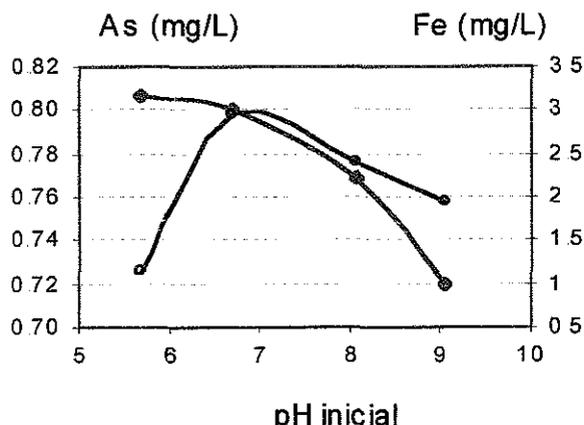


Figura 6.12 Concentración de Fe y As en la solución (15.2 hrs)

La figura 6.12 muestra la concentración de Fe y el As presentes en la solución después de un lapso de 15.2 horas de contacto con hematita, en función del pH inicial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este gráfico se observa que a un pH > 6.0, la concentración de los dos componentes en la solución se reduce con el aumento del pH.

Para un pH inicial de 6.7 (jarra 2) tenemos mayor cantidad de desorción de Fe, que disminuye conforme aumenta el pH inicial y simultáneamente reduce la concentración de As. La mayor concentración de As en la solución se presenta a pH < 6.0 (jarra 1) correspondiente a la menor desorción de Fe, y respectivamente a una mayor estabilidad de hematita.

Es evidente, que el pH de la solución es un factor que influye significativamente en las reacciones de complejación-coordinación entre solvente-superficie. En el rango de pH < 8.0 el As (III) esta en forma de ácido arsenioso, mientras los especies predominantes de Fe a pH=6-8 son los hidróxidos monovalentes de $Fe(OH)_2^+$ los cuales hidrolizan a pH < 6.0 para formar otros especies solubles de tipo bivalente, $Fe(OH)^{+2}$. Los complejos de Fe-As en la solución involucran diferentes especies de hierro, a lo que se debe la diferencia del comportamiento de Fe y As observada a pH<6.0 en la figura 6.12.

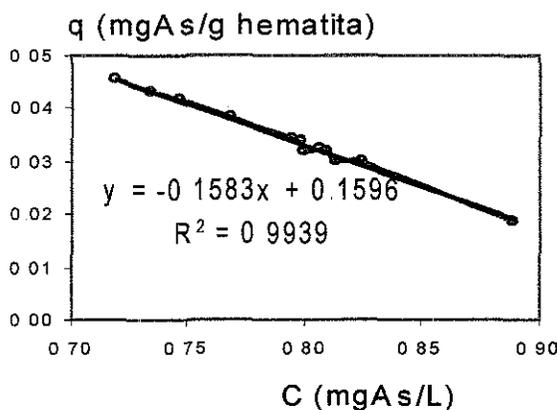


Figura 6.13 Distribución de As entre las fases

En la figura 6.13 se muestra la distribución de arsénico entre los dos fases: el As en la fase sólida (mg As por g hematita) y la concentración correspondiente en la solución (mg As/L solución). Este gráfico integra los resultados obtenidos para las cuatro muestras y los cálculos parciales realizados para cada muestra.

La relación: densidad vs. concentración remanente en la solución es lineal, la cantidad de As adsorbido es inversamente proporcional a la concentración de As en la solución.

En el gráfico 6.13 se presenta la ecuación de la línea de la tendencia, indicando que si se hubiera adsorbido todo el arsénico de la solución ($C = 0$), su densidad en la fase sólida hubiera sido de 0.1596 mg As/g hematita.

La figura 6.14 muestra la relación entre el pH inicial y la máxima capacidad de adsorción (mg As/g Hem) de As sobre hematita, calculada para cada una de las cuatro muestras

La menor capacidad de adsorción de 0.032 mg de As por g de hematita se obtiene para la jarra 2, donde el pH inicial fue ajustado aproximadamente a un valor neutro de 6.7. Para el mismo tiempo de 15.2 horas de contacto, en la jarra 4 se observa la mayor capacidad de adsorción de 0.045 mg As por g de hematita. El As adsorbido asciende a 20.17, 19.07, 25.88 y 27.28% respectivamente para las jarras 1, 2, 3 y 4.

En la jarra 4 el pH inicial fue ajustado a 9.04, donde los especies de As (III) existen en forma de ácido arsenioso, H_3AsO_3 , y en forma de especies aniónicas como $H_2AsO_3^-$.

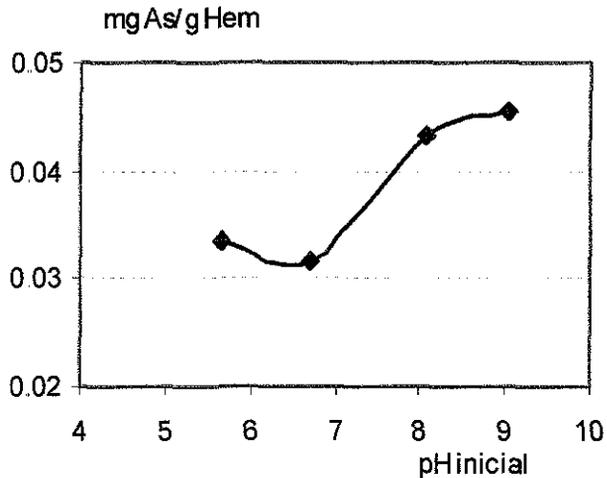


Figura 6.14 Adsorción de As en función de pH inicial de la solución

Cabe notar que el ácido, H_3AsO_3 empieza a disociarse a partir de $pH=8$ de manera que la relación: $(H_2AsO_3^-)/(H_3AsO_3)$ aumenta con el aumento del pH de la solución. En el gráfico 6.14 se observa que para $pH > 7.0$, la capacidad de adsorción de As (III) crece conforme aumenta el pH y respectivamente (gráfico 2.1) las especies monovalentes de As(III) en la solución. En este aspecto se puede concluir que la adsorción sobre la hematita favorece las formas aniónicas de As(III).

6.1.2.2 Pruebas de jarras con adición de sales de fierro (II) y (III), así como de Mn (II)

Se determinó la relación de los grupos superficiales que participan en la reacción y el As adsorbido, la isoterma de adsorción de As y las constantes de reacción. Así como el efecto de las sales de hierro y manganeso sobre la capacidad de adsorción de As en hematita y se cuantificó la cantidad de hierro desorbido de la hematita.

En estas pruebas se usó la cantidad de 4, 8, 12 y 16 g hematita distribuida en 4 jarras con 1 L de agua en cada una. La solución de As se prepara de 9 ml (que contienen 0.986 mg/ml de As, 8.874 mg de As (III)), aforando a 4.5 L, lo que resultó en una solución con 1.972 mg/L de As. En cada jarra con hematita se vierte 1 L de la solución de As(III) y se mantuvo la agitación de 200 rpm durante 26 horas.

El proceso anterior se repitió cuatro veces con las siguientes variaciones:

Serie 1) Sin adición de sales y agitación de la suspensión de hematita durante una hora antes de adicionar la solución de As.

Serie 2) A cada jarra se adiciona FeSO_4 a 1 mg de Fe^{+2} por L de solución al inicio de la prueba.

Serie 3) A cada jarra se adiciona $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, producto de "Kemira" a 1 mg de Fe^{+3} por L de solución al inicio de la prueba.

Serie 4) A cada jarra se adiciona MnSO_4 a 1 mg de Mn^{+2} por L de solución, al inicio de la prueba.

Durante la prueba en cada serie se monitorean: pH, C.E, Fe, y al final de la prueba se analiza As.

Serie 1) Sin adición de sales

En la figura 6.15 se presenta la evolución del pH en la suspensión. El pH es función de la cantidad de hematita, además el pH en la suspensión aumenta proporcionalmente con el tiempo de agitación.

Este gráfico demuestra que la superficie del material se protoniza, formándose grupos activos de $(-\text{OH}_2^+)$ en la misma. Esta reacción ocasiona el incremento del pH de la suspensión. De este modo se origina la carga superficial positiva, la cual favorece la adsorción de las especies aniónicas presentes en la solución.

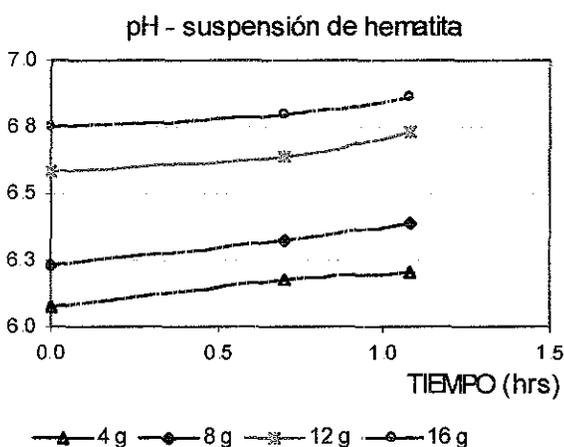


Figura 6.15 Aumento de pH en la suspensión de hematita

Cabe aclarar que estas especies no necesariamente son compuestos de arsénico, los mismos pueden ser sulfatos, cloruros y otros aniones comunes, o aniones adicionados con las sales de Fe y Mn cuyo efecto se va analizar posteriormente.

El carácter lineal de la relación (figura 6.15) indica que la reacción tiene lugar solo en la superficie del material, sin involucrar la difusión de los protones en la estructura de la hematita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El aumento de pH procede y posteriormente, cuando se adiciona la solución de As(III) en cada una de las cuatro jarras, figura 6.16 la tasa de cambio del pH en esta etapa, es significativamente menor comparada con la etapa antes de adicionar el As(III). Los análisis indican que el pH final en todas las muestras es menor que el pH en la suspensión de hematita, antes de adicionar el As (III). En las jarras 2, 3 y 4, el pH final se establece en el rango de 6.0 a 7.0; el pH final de la muestra 1 es de 5.79.

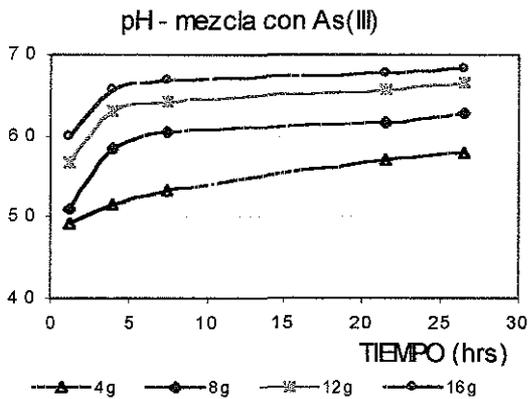


Figura 6.16 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)

La mayor cantidad de hematita en las jarras 2, 3 y 4 permite más rápida recuperación del pH; los valores del pH analizados a las 2.78 hrs de contacto con el As (III) indican mayor tasa para las muestras con 8, 12 y 16 g de hematita. En este caso, la hematita exhibe su capacidad amortiguadora a contrarrestar los iones (H^+) en la solución ácida de As(III) adicionada.

En la figura 6.17 se presenta la relación entre el As adsorbido (μMol de As por g de hematita) y el H^+ (μMol de H^+ por g de hematita) involucrado en la adsorción. Los iones de H^+ , involucrados en la reacción se calcularon por la diferencia de pH analizado al adicionar el As y el pH final de la prueba. El arsénico adsorbido fue calculado con base al balance global del mismo para cada una de las cuatro muestras.

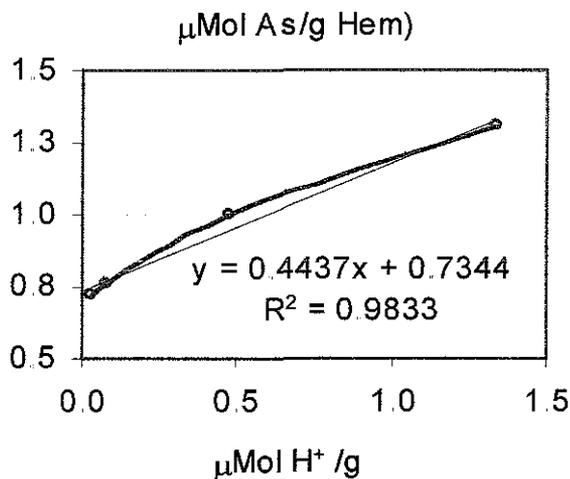


Figura 6.17 Relación entre el As adsorbido y el H^+

La figura 6.17 demuestra claramente una relación lineal entre el As adsorbido y el ión H^+ , entre los cuales existe la proporción de 1:0.4437 (ver la línea de tendencia) que es equivalente a 2.25:1, es decir, la adsorción de cada Mol de As involucra 2.25 Mol de H^+ de la solución.

Existe también la opción que la adsorción de cada Mol de As ocasiona el remplazo de 2.25 Mol de OH⁻ de la superficie de la hematita a la solución. En ambos casos se explica el incremento del pH de la solución, pero estos resultados todavía no revelan el mecanismo de la adsorción.

Cabe mencionar, que la superficie de la hematita es con carga positiva a pH < 8.5, pero la adsorción y los complejos formados en la superficie de la hematita pueden cambiar totalmente sus propiedades debido a las transformaciones químicas y las interacciones sólido-líquido que tienen lugar durante la prueba.

En la figura 6.18 se muestra la concentración de hierro en la solución, originada por desorción del mismo. Por lo general, la concentración de Fe es mayor en las jarras con mayor cantidad de hematita. La máxima concentración de Fe de 0.5 y 1.49 mg/L en las jarras 1 y 2 respectivamente, se alcanza a las 20.6 hrs de la prueba; para las jarras 3 y 4 la máxima concentración de Fe de 2.9 y 3.6 mg/L fue monitoreada a las 25.67 horas de la prueba.

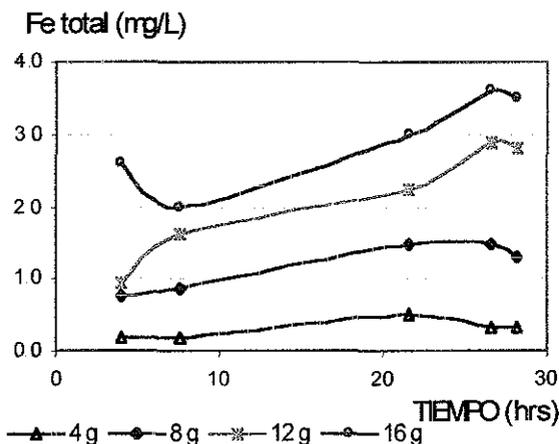


Figura 6.18 Concentración de Fe en la solución y su variación durante la prueba

Después de este periodo se observa la reducción del hierro en la solución, lo que se puede explicar con la formación complejos entre el hierro y arsénico los cuales se adsorben posteriormente en la superficie. En este caso el hierro actúa como ligadura de coordinación entre la superficie de hematita y el arsénico^[21].

Esta importante observación comprueba la complejación entre Fe - As en la solución, comentada en la discusión de la prueba 1, gráfico 6.12. La interpretación del gráfico 6.17, sugiere que estos complejos involucran H⁺ y/o grupos de (OH⁻), lo que altera el pH de la solución.

En la figura 6.19 se presenta la concentración de hierro desorbido en función de la cantidad de la hematita utilizada en cada una de las muestras. Como se puede observar, el hierro en la solución es proporcional a la masa de la hematita y su concentración

aumenta con el tiempo de contacto para alcanzar la concentración de 3.5 mg/L en la muestra 4 (con 16 g de hematita) al final de las 28.2 horas de la prueba.

En la figura 6.20 se muestra el hierro final desorbido y el As adsorbido (mg/g hematita) en la fase sólida, calculados para al final de la prueba, vs el pH final. La mayor desorción de Fe asciende a 0.401 mg Fe/g de hematita a un pH final de 6.64 (jarra 3), mientras que el arsénico adsorbido marca uno de sus valores mínimos de 0.057 mg/g.

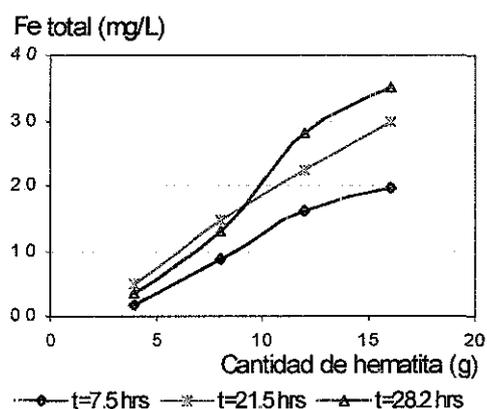


Figura 6.19 Relación entre la concentración de fe desorbido y la cantidad de hematita

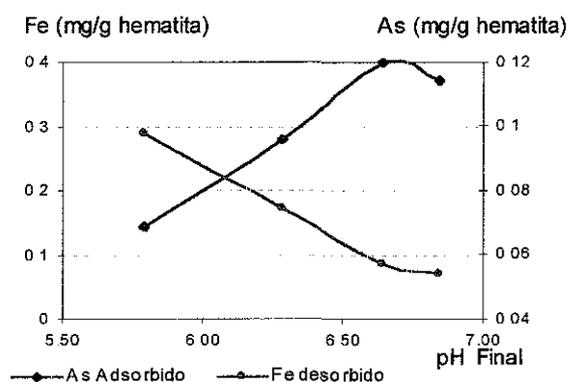


Figura 6.20 Relación entre Fe desorbido, As adsorbido y el pH final en la prueba

Comparando la figura 6.20 con la figura 6.11, se puede concluir que la mayor desorción de Fe en ambos casos ocurre a un pH en el rango: $6.5 < \text{pH} < 7.0$, en este mismo rango la capacidad de adsorción de hematita respecto al As es la mínima. Cabe mencionar que los resultados obtenidos en la primera prueba para los dos elementos son: 0.436 mg Fe desorbido/g y 0.032 mg As adsorbido/g, figura 6.21 comparando estos resultados con los obtenidos para la jarra 3 de la prueba 2 (sin ajuste del pH) se puede concluir que la adición de NaOH (para el ajuste del pH) favorece la desorción de Fe y afecta la adsorción de As en un grado poco significativo.

En la figura 6.21 se presenta la relación entre el As adsorbido y Fe desorbido, expresados como (μMol por g de hematita). La adsorción de As es inversamente proporcional a la desorción de hierro, es decir, aumentándose la adsorción de As decrece la desorción de hierro. Como resultado tendremos mayor cantidad de As en la superficie de hematita y menor hierro en la solución.

Este fenómeno se puede explicar solo con la formación de hidro-complejos de arsenato férrico del tipo básico $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$; la adsorción de estos complejos

conlleva a adsorción del arsénico también a una relación de As:Fe = 0.1297:1, equivalente a 1:7.71, es decir a cada Mol de As corresponden 7.71 Mol de Fe, esto en el caso que todo el hierro en la solución esta asociado con el As.

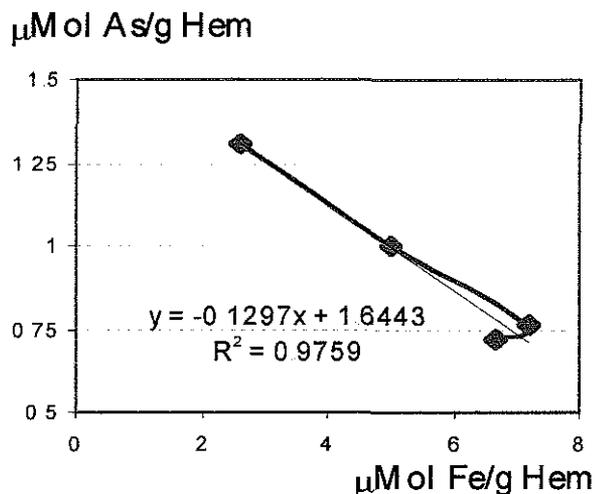


Figura 6.21 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita

Cabe recordar que al pH final de las muestras, $pH < 7.0$, los especies predominantes de Fe son del tipo $Fe(OH)_2^+$ y $Fe(OH)_3$. El hidróxido férrico no es filtrable, el Fe presente en formas monovalentes disuelto en la solución fue analizado en el final de la prueba, utilizando el filtro papel *Whatman* de 0.45μ . Este análisis revela que el Fe disuelto representa solo 8.82, 8.4, 7.45 y 4.57 % del total analizado en la jarra 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Esto conduce a la conclusión que el Fe y As forman hidro-complejos no filtrables, donde esta involucrada la mayor parte de hierro presente como $Fe(OH)_3$.

Nota: Anteriormente (figura 6.18) fue comprobado que el hierro presente en la solución con sus dos formas participa en las reacciones de complejación entre Fe-As y forma ligaduras entre la hematita y el arsénico. Sin embargo, estos complejos se extraen de la solución con la muestra para el análisis, de tal forma los cálculos respecto a la adsorción de As no estiman la cantidad de As involucrada en la cooprecipitación o la formación de estos complejos. Todos los cálculos en este trabajo consideran solamente el arsénico adsorbido en la hematita.

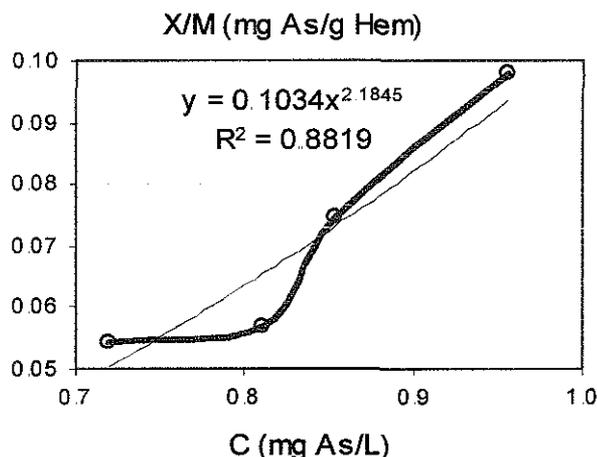


Figura 6.22 Distribución de As entre las dos fases en equilibrio

En la figura 6.22 se muestra la distribución de As entre las dos fases en equilibrio, analizado después de 26 horas de contacto. La densidad de As en la fase sólida esta presentada en la ordenada como mg de As/g de hematita y en la abscisa se indica su correspondiente concentración en la fase líquida expresada en mg de As/L.

La línea de la tendencia tiene un carácter potencial, la relación obedece la ecuación:

$$\frac{X}{M} = KC^n$$

La cual corresponde a la forma general de la ecuación de Freundlich (ecuación 5.3 mencionada en la metodología) para la adsorción isotérmica y es utilizada desde 1926 para calcular las constantes de la reacción.

Aún cuando esta ecuación es empírica, es también una herramienta útil para presentar los datos obtenidos en el laboratorio. Para un facilitar el manejo de estos, la ecuación de la isoterma de adsorción presentada en forma logarítmica es más práctica:

$$\log (X/M) = \log K + (1/n) \log C$$

donde:

X = peso de As adsorbido (mg)

M = peso del sorbente (g)

C = concentración remanente de As en la solución (mg/L), cuando tenemos el equilibrio de As entre los dos fases.

K = constante relacionada con la capacidad de adsorción, K=0.1034,

(1/n)=exponente de reacción, indicando la densidad de adsorción.

(1/n)=2.1845, de donde n = 0.458,

La cantidad de As adsorbida, $X = C_o - C_f$, por unidad de masa del sorbente (X/M) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\log \frac{C_o - C}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Analizando la isoterma de adsorción se puede evaluar que $K = X/M$ cuando $C=1.0$, el valor de K es igual a (X/M), en este caso $K = 0.1034$. Para C y (1/n) fijos, grandes valores de K significan gran capacidad de adsorción. El máximo valor de (X/M) corresponde al máximo valor de C (K y n son constantes), entonces $(X/M)_{\max} = 103.4$ g/Kg

El valor de $(1/n)$ caracteriza la pendiente del gráfico, cuando este mismo está presentado en forma logarítmica, $\log C$ v/s $\log (X/M)$; para K y C fijos, los menores valores de $(1/n)$ indican fuertes enlaces de adsorción.

La figura 6.23 muestra la evolución de la conductividad eléctrica de la solución, que en realidad es un parámetro directamente relacionado con los sólidos disueltos en la solución.

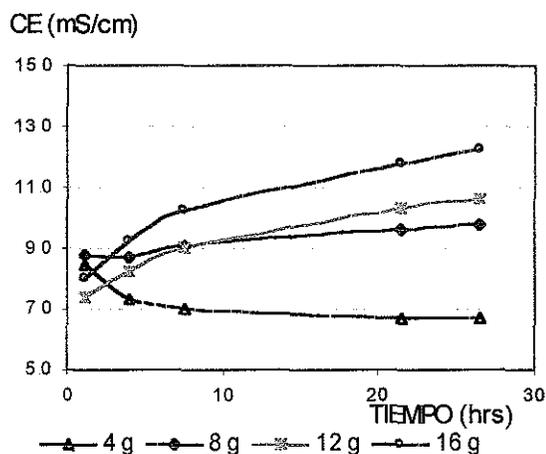


Figura 6.23 Evolución de la CE en la marcha de la prueba

La CE en las muestras aumenta con el tiempo conforme avanza la prueba; este aumento es proporcional a la cantidad de la hematita en cada muestra y el hierro disuelto en la misma.

Solo en la jarra 1 (4 g de sorbente) el comportamiento de CE difiere de las otras muestras; en esta muestra tenemos la menor cantidad de Fe desorbido y la mayor absorción de As (figura 6.20). En esta muestra el pH siempre se mantuvo a un $\text{pH} < 6.0$ durante toda la prueba.

Esto viene a confirmar lo expuesto en la discusión del gráfico 6.12 de la prueba anterior: el comportamiento del sistema, las reacciones de coordinación entre Fe-As, las especies involucradas en la adsorción de As y las interacciones en la interfase sólido-líquido son diferentes a un $\text{pH} < 6$.

Para verificar el efecto de los sólidos disueltos sobre la adsorción de As, en la figura 6.24 se presenta la densidad de As en hematita vs. CE, analizado al final de la prueba.

La relación entre el As y los sólidos disueltos en la solución es inversa, es decir, el incremento de la CE en la solución afecta adversamente la adsorción de As.

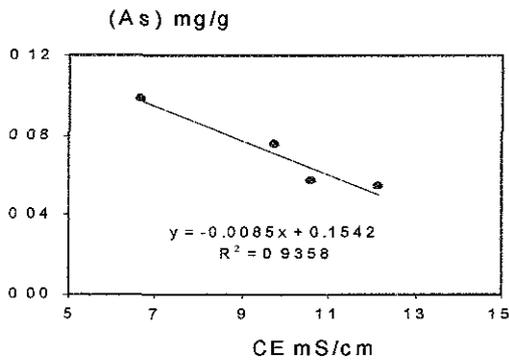


Figura 6.24 Densidad de As en Hematita vs CE

Este resultado sugiere que a una alta concentración de sólidos disueltos en la solución causa menor adsorción de arsénico sobre hematita.

Serie 2) Adicionando sulfato ferroso, $FeSO_4$ en la mezcla.

En serie de jarras difiere de la anterior por la adición de sulfato ferroso, $FeSO_4$, a una concentración de 1 mg/L en cada jarra con el objetivo de evaluar el efecto de esta sal sobre la adsorción de As. La suspensión de hematita en las cuatro jarras fue sometida a una agitación de 200 rpm durante 4 horas con el fin de que se estabilizará el pH de la misma antes de adicionar la solución de As(III).

En la figura 6.25 se presenta la evolución del pH durante las 22.5 horas de la prueba, incluyendo las primeras 4 horas, antes de adicionar el As(III). En este caso se observa el mismo comportamiento del pH en todas las jarras, y una semejanza con la primera prueba, ver figura 6.16.

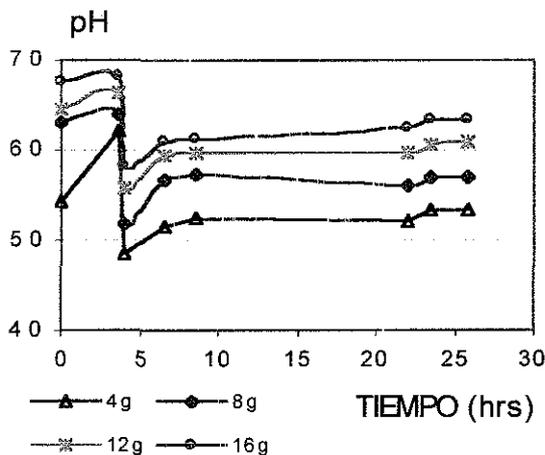


Figura 6.25 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)

El pH de la suspensión aumenta debido a la protonización del material sorbente, el pH se reduce significativamente al adicionar la solución de arsénico, y luego procede un aumento paulatino del pH hasta el final de la prueba. Sin embargo, los valores finales de pH no alcanzan los de pH que se obtuvieron en las muestras antes de adicionar el As(III), el pH originado por la protonización del sorbente. Todos estos valores quedan en el rango de 5.33 a 6.34.

Siguiendo la misma metodología de cálculos como en el primer caso, se determinó la cantidad de los iones H^+ , que toman parte en las reacciones de adsorción de As. Los

resultados se presentan en la figura 6.26, donde se observa la relación entre el As adsorbido (μMol de As por g de hematita) y el H^+ (μMol de H^+ por g de hematita) involucrado en la adsorción. Los iones de H^+ , involucrados en la reacción se calcularon por la diferencia de pH al adicionar el As y el pH final de la prueba. El arsénico adsorbido fue calculado con base al balance global del mismo para cada una de las cuatro muestras.

La figura 6.26 arroja una relación lineal entre el As adsorbido y el ión H^+ de 1:1.9477 (ver la línea de tendencia), es decir, la adsorción de 2 Mol de As involucra 1.0 Mol de H^+ de la solución o se remplazo 1.0 Mol de OH^- de la superficie de la hematita. Al comparar el gráfico 6.26 con el gráfico 6.17 se puede apreciar que la adición de FeSO_4 reduce el consumo de H^+ o el paso de grupos de $(\text{OH})^-$ de la superficie del material al líquido.

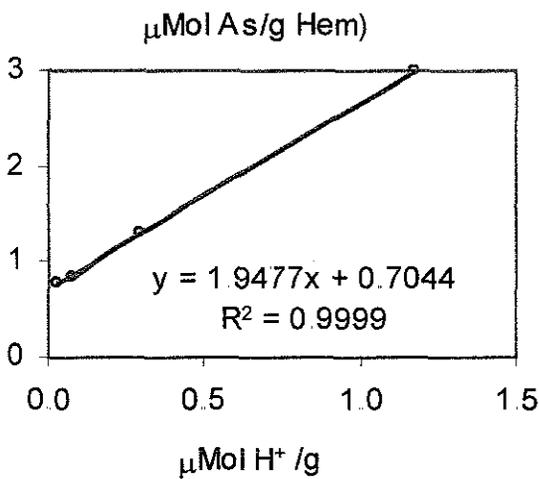


Figura 6.26 Relación entre el As adsorbido y el H^+

Cabe anotar, que en este caso la capacidad de adsorción respecto al As es mayor en comparación con la capacidad calculada para la primera serie de pruebas, cuando se utiliza solamente hematita.

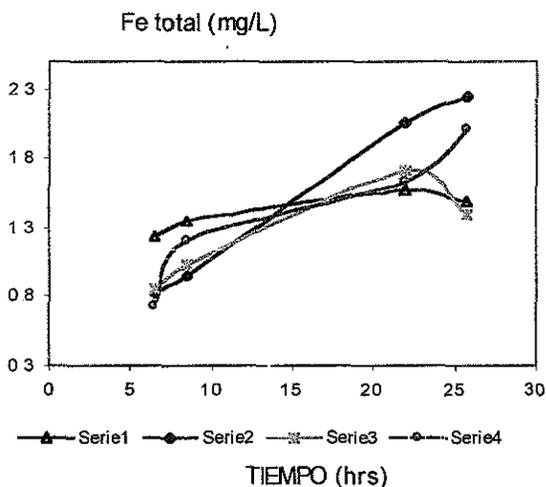


Figura 6.27 Concentración de Fe en la solución y su variación durante la prueba

En la figura 6.27 se muestra la concentración de hierro en la solución, originada por la desorción del mismo. La máxima concentración de Fe de 2.24 y 2.01 mg/L en las jarras 2 y 4 respectivamente se presenta al final de la prueba, en estas dos jarras no ocurre reducción de Fe

En las jarras 1 y 3 la máxima concentración de Fe en la solución se alcanza a las 18.5 hrs de la prueba; después de este periodo se detecta una adsorción del hierro en estas dos muestras.

Comparando los resultados obtenidos de la prueba anterior, figura 6.18, se puede concluir que en este caso la concentración de Fe en la solución no depende de la cantidad de hematita utilizada para la muestra. Estimando que la concentración de Fe, adicionado en cada muestra es de 1 mg/l, resulta que en esta prueba la desorción del mismo se ve reducida, especialmente en las jarras 3 y 4 donde la concentración final de Fe es menor en comparación con las jarras 3 y 4 de la prueba anterior (sin adición de sulfato ferroso).

En la figura 6.28 se presenta la concentración de hierro desorbido en función de la cantidad de la hematita utilizada en cada una de las muestras. Como fue anotado anteriormente, la misma no es proporcional a la cantidad de la hematita y su concentración aumenta con el avance del tiempo de contacto hasta las 22 horas de la prueba. El último análisis realizado a las 25.75 hrs revela que en algunas muestras su concentración decrece. En la jarra 1 su concentración se reduce de 1.57 a 1.48 mg/l, mientras para la jarra 3 esta reducción es de 1.71 a 1.39 mg/L al final de la prueba.

En la figura 6.29 se muestra el hierro final desorbido y el As adsorbido (mg/g hematita) en la fase sólida, en función de pH final de la prueba. Esta figura muestra que la mayor desorción de Fe asciende a 0.662 mg Fe/g de hematita a un pH final de 5.33 (jarra 1), mientras que el arsénico adsorbido en esta muestra es de 0.225 mg/g. La menor desorción ocurre a pH final de 6.34 cuando tenemos 0.225 mg de Fe desorbido y 0.058 mg de As adsorbido por cada gramo del sorbente. Cabe anotar que la cantidad mínima adsorbida en la primera prueba es de 0.057 mg/g, un valor congruente con el obtenido en la presente prueba en la jarra 4.

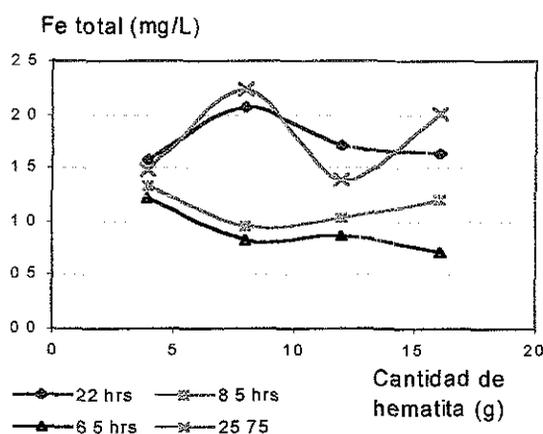


Figura 6.28 Relación entre la concentración de Fe desorbido y la cantidad de hematita

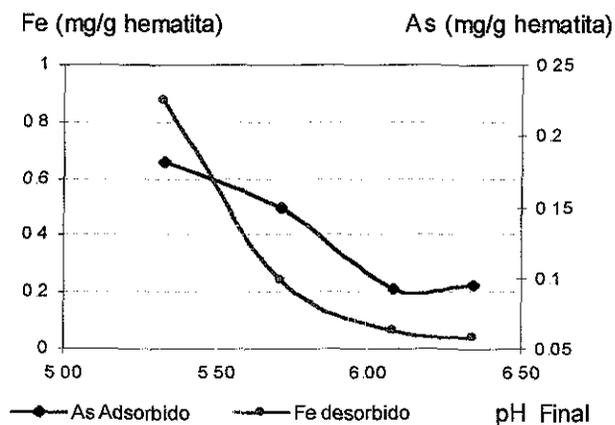
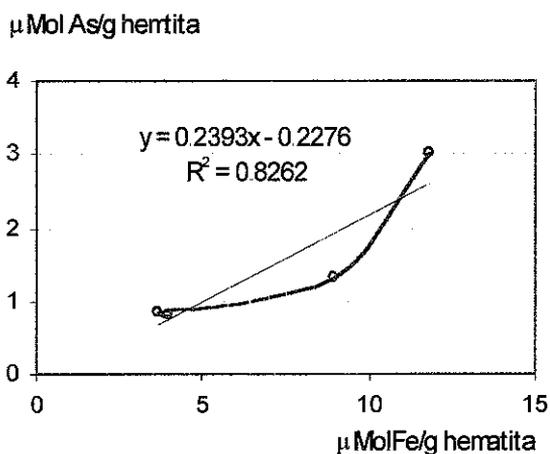


Figura 6.29 Relación entre Fe desorbido, as adsorbido y el pH final en la prueba

Comparando la figura 6.20 con la figura 6.29, se puede observar que las líneas que representan la densidad de As en la fase sólida tienen un carácter similar, obteniéndose una mayor absorción (hasta 0.225 mg As/g) en la presente prueba. Las líneas que representan la cantidad de Fe desorbido son totalmente opuestas, en este caso, el hierro desorbido es proporcional al As adsorbido, y sus menores valores coinciden con la densidad mínima de As en la hematita.

Aquí también se observa que el rango de pH donde se tiene la mínima capacidad de adsorción de hematita respecto al As es a un pH en el rango: $6.0 < \text{pH} < 6.5$. Comparando estos resultados con los obtenidos para la prueba 2 (sin adicionar sales de Fe) se puede concluir que la adición de FeSO_4 favorece significativamente la adsorción de As, en especial a un $\text{pH} < 6.0$. La desorción de Fe no se ve afectado en un grado significativo.

En la figura 6.30 se presenta la relación entre el As adsorbido y Fe desorbido, expresados como (μMol por g de hematita). La adsorción de As en este caso es directamente proporcional a la desorción de hierro, es decir, el aumento del As en la superficie ocasiona el aumento de la desorción de hierro. Como resultado tendremos mayor cantidad de As en la superficie de hematita y mayor concentración de hierro en la solución.



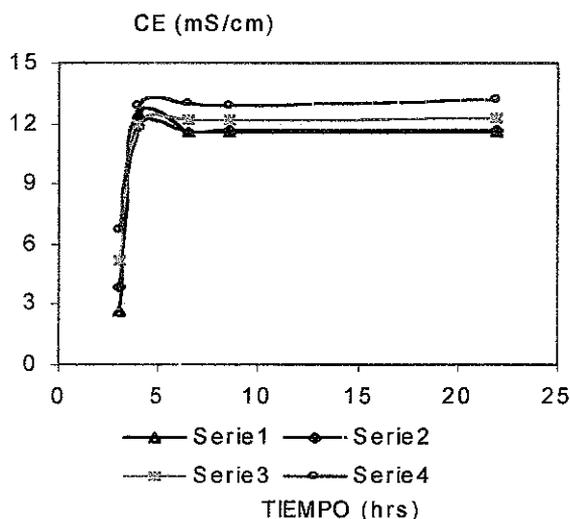
La adsorción de As por el desplazamiento de Fe de la superficie se efectúa a una relación de $\text{As:Fe} = 0.2393:1$, equivalente a $1:4.18$, es decir por cada Mol de As se expulsan 4.18 Mol de Fe, esto en el caso que todo el hierro en la solución proviene por el desplazamiento del mismo reaccionado con la adsorción de el As.

Figura 6.30 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita

Al final de la prueba, las muestras se filtraron por papel *Whatman* de 0.45μ para cuantificar el Fe disuelto en la solución. Las concentraciones obtenidas son de 0.67, 0.26, 0.2 y 0.26 mg de Fe/L, lo que representa 45.27, 11.61, 14.69 y 12.94% del total analizado en la jarra 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

La fracción soluble del Fe es mayor comparado con lo obtenido en la primera prueba, sin adicionar FeSO_4 , esta diferencia es más notable para la primera jarra donde casi la mitad del hierro esta en forma de especies mono y bivalentes. Cabe recordar que para esta muestra se obtuvo la mayor densidad de As por peso unitario del sorbente, figura 6.28 Según lo comentado anteriormente, figura 6.30, este hierro proviene de la hematita, donde la adsorción de As esta asociada con el desplazamiento de Fe. Entonces esto conduce a la conclusión que el Fe desorbido de la hematita es soluble, las especies son filtrables, presentes en la solución como $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, y $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$.

La figura 6.31 muestra la evolución de la conductividad eléctrica de la solución o la concentración de los sólidos disueltos en la solución. Los SDT en las muestras aumentan al adicionar la solución de As(III), el aporte de la sal (FeSO_4) es muy significativa, como se puede apreciar al comparar la figura 6.31 con la 6.23.



La CE no sufre cambios significativos con el avance del tiempo en ninguna de las cuatro muestras; la transformación de las especies entre las fases sólido - líquido no involucra la disociación de las mismas en la solución, a pesar de que en la mezcla procede simultáneamente la adsorción de As y la desorción de Fe.

Figura 6.31 Evolución de la CE en la marcha de la prueba

Estos resultados sugieren que todas las especies, productos de las reacciones que tienen lugar en la superficie y en la solución, forman enlaces químicos estables.

En la figura 6.32 se presenta la densidad de As en hematita vs CE, analizado al final de la prueba. El efecto de los sólidos disueltos sobre la adsorción de As es similar a lo observado en la prueba anterior, figura 6.24 la relación entre el As y los sólidos disueltos en la solución es inversa, y en este caso es mucho más significativa comparada con la prueba donde se utiliza solamente hematita como sorbente.

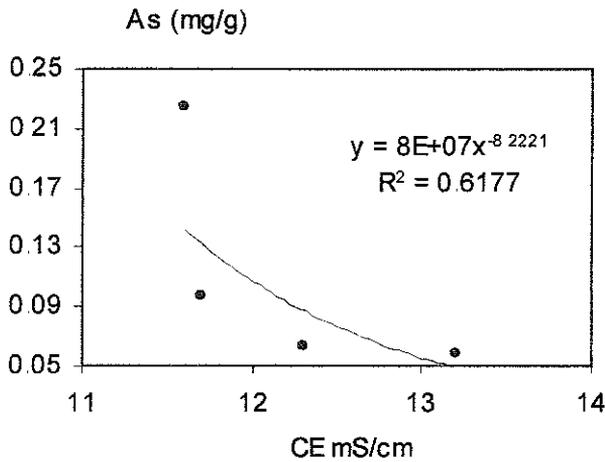


Figura 6.32 Densidad de as en hematita vs CE

El incremento de la CE en la solución origina cambios bruscos, de carácter exponencial, en la adsorción de As.

Serie 3) adicionando sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$, en la mezcla.

Esta serie de jarras difiere de la anterior por el tipo de la sal de hierro; en este caso fue adicionado sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$, a una concentración de 1 mg/L en cada muestra. La suspensión de hematita en las cuatro muestras fue sometida a una agitación de 200 rpm durante 2 horas antes de adicionar la solución de As(III).

En la figura 6.33 se presenta la evolución del pH durante las 22.3 horas de la prueba, el comportamiento del pH en todas las jarras es muy semejante a los casos comentados anteriormente, ver figura 6.16 y figura 6.23.

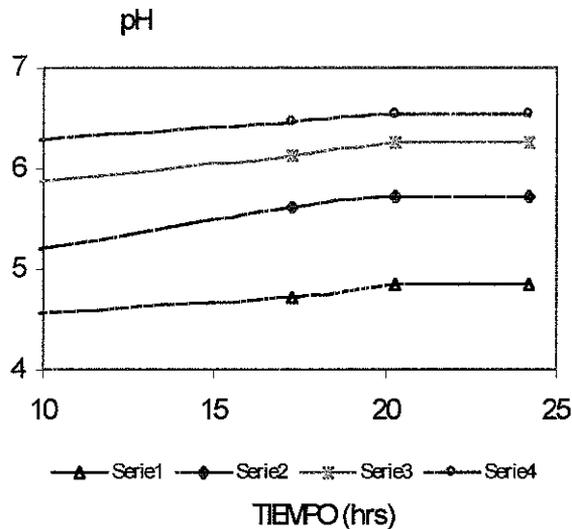


Figura 6.33 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)

La mayor cantidad de hematita en la solución imparte mayor valor de pH en las muestras, el pH de la solución se estabiliza a partir de las 20 horas, cuando casi no se observan cambios hasta el final de la prueba.

En este caso, los valores finales de pH tampoco alcanzan los de pH que se obtuvieron en las muestras antes de adicionar el As(III); todos estos valores quedan en el rango de 4.85 a 6.55.



En la figura 6.34 se presenta la relación entre el As adsorbido (μMol de As por g de hematita) y el H^+ (μMol de H^+ por g de hematita) involucrado en la adsorción calculada al final de la prueba.

La relación entre el As adsorbido y el ión H^+ es lineal con una proporción de 0.3425:1 (ver la línea de tendencia), es decir, la adsorción de cada Mol de As involucra 2.92 Mol de H^+ de la solución o se reemplaza 2.92 Mol de OH^- de la superficie de la hematita.

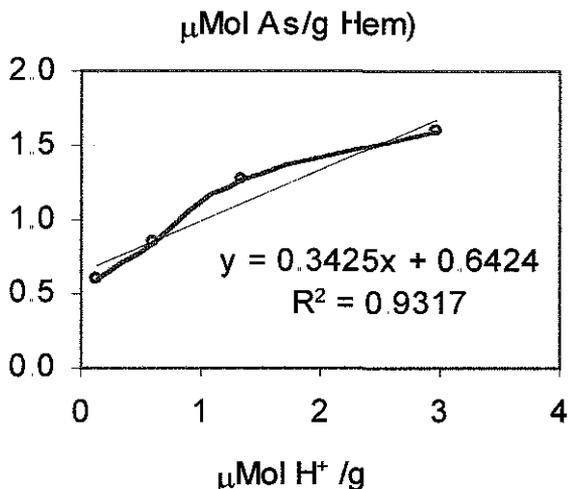


Figura 6.34 Relación entre el as adsorbido y el H^+

Este resultado es comparable con el gráfico 6.17, donde por cada Mol de As se desplazan 2.25 Mol de H^+ .

Cabe notar, que en este caso la capacidad de adsorción respecto al As es menor en comparación con la capacidad calculada para la primera serie de pruebas, cuando se utiliza la sal de sulfato ferroso, FeSO_4 .

En la figura 6.35 se muestra la concentración de hierro en la solución, monitoreada durante la prueba. La máxima concentración de Fe es 2.8 mg/l, se presenta en las jarras 2 y 3, a las 17 horas de la prueba, posteriormente en estas dos muestras la concentración de Fe se reduce, indicando que procede su adsorción, más significativa para la jarra 3.

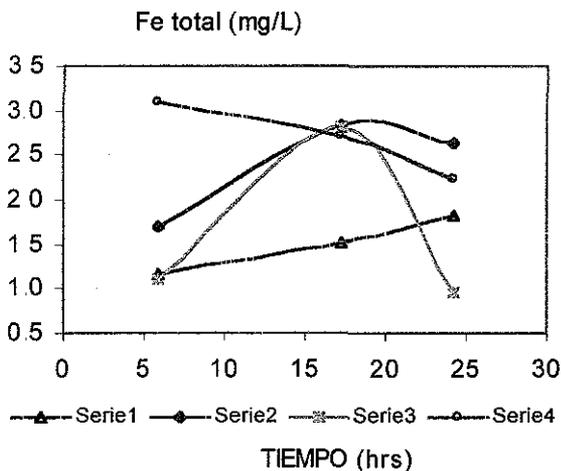


Figura 6.35 Concentración de Fe en la solución y su variación durante la prueba.

En la jarra 1 la concentración de Fe aumenta conforme avanza el tiempo, sin adsorción del mismo. El comportamiento de Fe en la muestra 4 es contrario a lo observado para la muestra 1; la concentración de Fe en la solución disminuye hasta el final de la prueba cuando se detecta 2.23 mg/l de Fe total en la solución. El "consumo" de Fe en la jarra 4 es más acelerado en las últimas horas de la prueba.

En la figura 6.36 se presenta la concentración de hierro desorbido en función de la cantidad de la hematita utilizada en cada una de las jarras. En el primer lapso de 5.85 hrs de prueba, en la jarra 4 se observa la mayor concentración de Fe, en este mismo periodo en la jarra 3 tenemos la menor concentración de Fe; se puede anotar que la cantidad de Fe en la solución no depende la cantidad de hematita sometida a las jarra. La concentración de Fe en la primeras tres jarras aumenta hasta las 17.25 hrs, más significativamente en las jarras 2 y 3, mientras en la jarra 4 empieza la absorción del mismo. A partir de este momento se observa la reducción de Fe en las jarras 2, 3 y 4 que procede hasta el final de la prueba.

En la figura 6.37 se muestra el hierro final desorbido y el As adsorbido (mg/g hematita) en la fase sólida, en función de pH final de la prueba. El comportamiento de las dos líneas es comparable con lo observado en la figura 6.29; la mayor desorción de Fe corresponde a la mayor adsorción de As.

La máxima desorción de Fe por peso unitario de hematita se presenta a un pH final de 4.85 (jarra 1) con a 0.843 mg Fe/g de hematita, y 0.120 mg de As adsorbido por cada gramo del sorbente. La menor desorción de Fe se observa a pH = 6.25 cuando tenemos una cantidad de 0.149 mg de Fe por cada gr del material. La mínima densidad del soluto es de 0.045 mg As/g y ocurre a pH final de 6.55.

Aquí otra vez se observa que la densidad de adsorción de As crece con la reducción del pH de la solución. Comparando estos resultados con los obtenidos en la figura 6.29, con sal de Fe(II), se puede concluir que la adición de $Fe_2(SO_4)_3$ favorece la desorción de Fe y afecta significativamente la adsorción de As, en especial a los rangos de $pH < 6.0$.

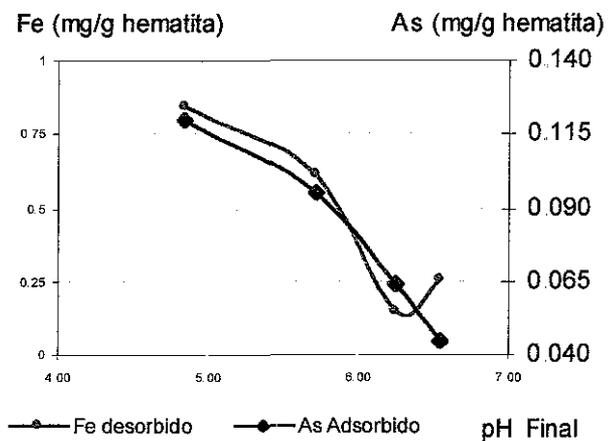
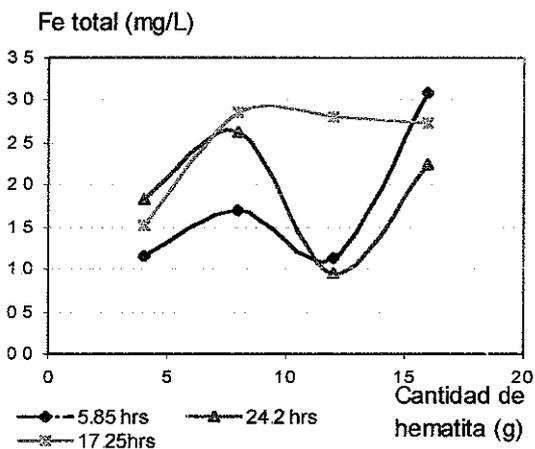
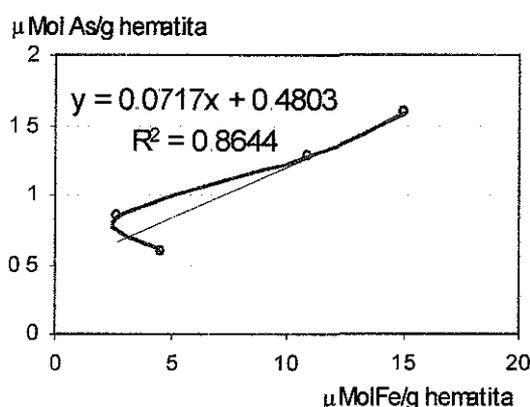


Figura 6.36 Relación entre la concentración de Fe desorbido y la cantidad de hematita

Figura 6.37 Relación entre Fe desorbido, as adsorbido y el pH final en la prueba

En la figura 6.38 se presenta la relación entre el As adsorbido y Fe desorbido, expresados como (μMol por g de hematita). La adsorción de As en este caso es proporcional a la desorción de hierro, es decir, el aumento del As en la superficie ocasiona el aumento de la desorción de hierro. Como resultado tendremos mayor cantidad de As en la superficie de hematita y mayor concentración de hierro en la solución.



La adsorción de As por el desplazamiento de Fe de la superficie se efectúa a una relación de As:Fe = 0.0717:1, equivalente a 1:13.95, es decir por cada Mol de As se expulsan 14 Mol de Fe, esto en el caso que todo el hierro en la solución proviene por el desplazamiento del mismo reaccionado con la adsorción del As.

Figura 6.38 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita

Al final de la prueba, fue cuantificado el Fe disuelto en la solución, obteniéndose concentraciones de 0.12, 0.04, 0.01 y 0.02 mg de Fe/L, lo que representa 6.59, 1.52, 1.04 y 0.90% del total analizado en las jarra 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

La fracción soluble del Fe es mucho menor comparada con la obtenida en la prueba donde se adiciona sal Fe(II) de FeSO_4 , esta diferencia es más notable para la primera muestra donde en la prueba anterior casi la mitad del hierro estaba en forma de especies mono y bivalentes. En ambos casos para esta muestra se obtuvo la mayor densidad de As por peso unitario del sorbente, figura 6.37, pero la densidad de As es casi dos veces mayor para la prueba donde fue adicionado Fe(II). Según los análisis, en este caso la mayor parte del hierro desplazado de la hematita esta presente en la solución como especies no filtrables de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La figura 6.39 muestra la evolución de la conductividad eléctrica de la solución o la concentración de los sólidos disueltos (SDT) en la solución. Los SDT en las jarras aumentan al adicionar la solución de As(III), el aporte de la sal, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, es mucho mayor, ocasionando CE de 12 a 20 mS/cm, como se puede apreciar al comparar la figura

6.31 con la 6.39. A la diferencia de la prueba efectuada con la adición de Fe (II), en este caso se observan cambios de CE, mostrando una reducción en la muestra 1 hasta 17.2 hrs de la prueba cuando su valor se establece a 16.1 mS/cm.

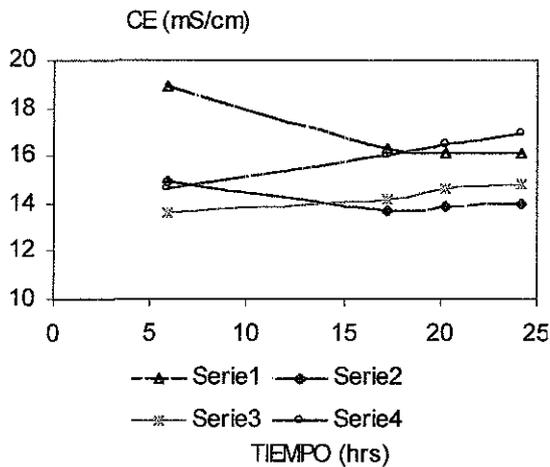


Figura 6.39 Evolución de la CE en la marcha de la prueba

Cabe hacer relación de esta figura con la figura 6.35, donde fue presentada la concentración de Fe monitoreada durante toda la prueba. En la jarra 1 el Fe aumenta constantemente, mientras la CE se reduce, sugiriendo que la desorción de Fe esta relacionado con la formación de especies mas estables y menos solubles, como $Fe(OH)_3$ en el la solución, hecho comentado en la figura 6.38.

En la jarra 4 el "consumo" de Fe origina un constante aumento de CE, la adsorción de Fe y los productos de las reacciones de complejación y coordinación en la superficie arrojan en la solución especies que tienen mayor solubilidad y un mayor grado de disociación. Como resultado el CE aumenta con el avance del tiempo y con la reducción del Fe en la solución.

Serie 4) Adicionando sulfato de manganeso, $MnSO_4$, en la mezcla

El tipo de la sal adicionada a una concentración de 1 mg/L en cada muestra fue sulfato de manganeso, $MnSO_4$. La suspensión de hematita en las cuatro jarras fue sometida a una agitación de 200 rpm durante 2 horas antes de adicionar la solución de As(III).

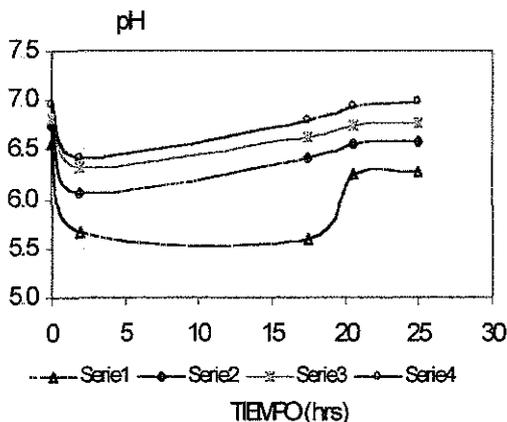


Figura 6.40 Evolución de pH, después de adicionar la solución de As(III)

En la figura 6.40 presenta la evolución del pH durante la prueba, el comportamiento del pH en todas las muestras es muy semejante a los casos comentados anteriormente.

La mayor cantidad de hematita en la solución imparte mayor valor de pH en las muestras, el pH de la solución se estabiliza a partir de las 20 horas, cuando casi no se observan cambios hasta el final de la prueba.

En este caso, los valores finales de pH tampoco alcanzan los de pH que se obtuvieron en las muestras antes de adicionar el As(III); todos estos valores quedan en el rango de 6.27 a 6.97.

La concentración de hierro, monitoreado dos veces durante la prueba se presenta en la Tabla 6.3 como se puede apreciar, su concentración se reduce en todas las jarras al final de la prueba, indicando su adsorción como en la primera prueba, donde no se adicionan sales. Las especies disueltas representan una pequeña fracción de la concentración total analizada en cada una de las jarras.

MUESTRA	1	2	3	4
23.0	0.62	1.26	1.30	2.44
15.3	1.25	2.46	1.71	3.90
Fe disuelto	0.07	0.13	0.13	0.16
% (Fe ₂ /Fe _{tot})	11.29	10.32	10.00	6.56

Tabla 6.3 Concentraciones de Fe monitoreadas en la serie 4

En la figura 6.41 se presenta la relación entre el As adsorbido (μMol de As por g de hematita) y el H^+ (μMol de H^+ por g de hematita) involucrado en la adsorción calculada al final de la prueba

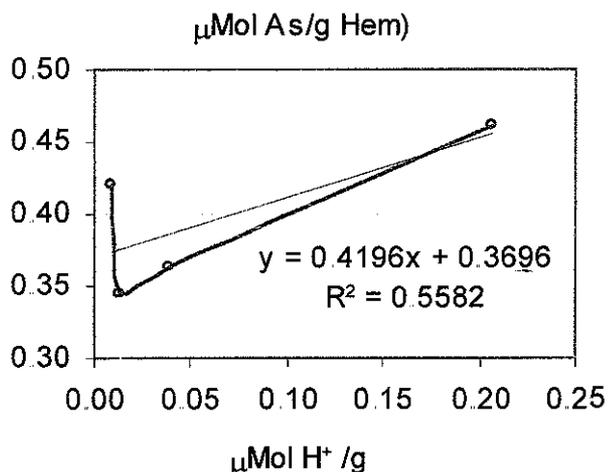
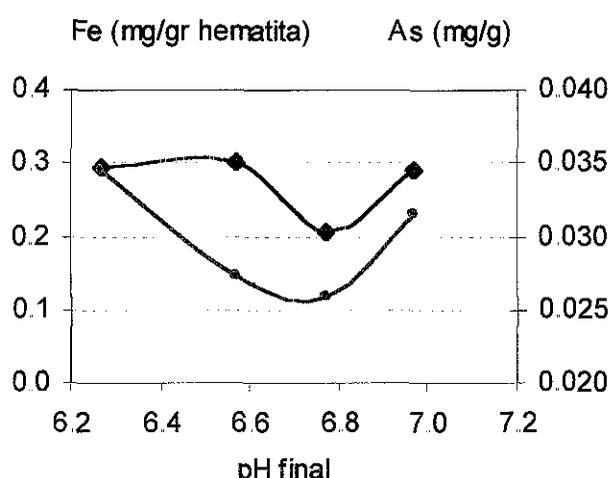


Figura 6.41 Relación entre el As adsorbido y el H^+

La relación entre el As adsorbido y el ión H^+ es de 0.4196:1 (ver la línea de tendencia), es decir, la adsorción de cada Mol de As involucra 2.38 Mol de H^+ de la solución o se reemplaza 2.38 Mol de OH^- de la superficie de la hematita. Este resultado es comparable con todos los resultados de este tipo, excluyendo el caso cuando se adiciona Fe(II), figura 6.26, donde cada Mol de As esta relacionado con 0.5 Mol de H^+ .

Cabe anotar, que en este caso la capacidad de adsorción respecto al As es menor en comparación con la capacidad calculada para las pruebas donde se utilizan sales de Fe. En ésta prueba también se comprueba, que la concentración del Mn adicionado con el $MnSO_4$ no esta sometida en cambios significativos, más en especial en las primeras tres muestras; al final de la prueba se detecta una reducción del mismo elemento en la jarra 4, quedando su concentración a 0.67 mg/l en la solución.

En la figura 6.42 se muestra el hierro final desorbido y el As adsorbido (mg/g hematita) en la fase sólida, en función de pH final de la prueba.



Las dos líneas presentan su valor mínimo a un pH final de 6.77, cuando se adsorben 0.026 mg As y se desprenden 0.206 mg de Fe por cada gramo del material sorbente (jarra 3). La densidad de adsorción de As crece con la reducción del pH de la solución, pasa por su punto crítico y vuelve a crecer en el rango de pH > 7.0.

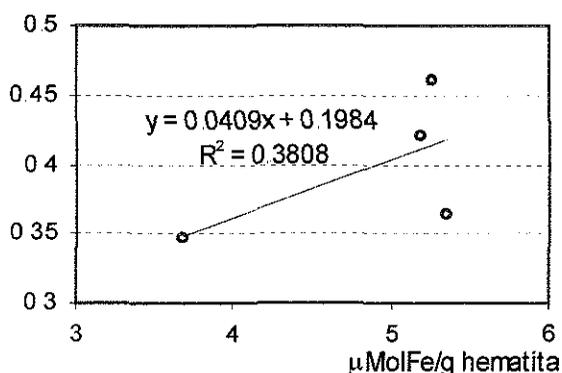
Figura 6.42 Relación entre Fe desorbido, As adsorbido y el pH final en la prueba

La máxima desorción de Fe por peso unitario de hematita se presenta a un pH final de 6.27 (jarra 1) con 0.294 mg Fe/g de hematita, y 0.034 mg de As adsorbido por cada gramo del sorbente, corresponde a la mayor adsorción de As. Comparando estos resultados con los obtenidos en las otras pruebas (con sal de Fe) se puede concluir que la adición de $MnSO_4$ afecta en mayor grado la adsorción de As, en especial a los rangos de pH < 6.8.

Cabe anotar que la concentración de Mn, monitoreada durante la prueba no cambia significativamente en ninguna de las cuatro muestras, quedando su concentración de 1.59, 1.21, 1.08 y 1.05 mg/l en las jarras 1, 2, 3 y 4 respectivamente al final de la prueba.

En la figura 6.43 se presenta la relación entre el As adsorbido y Fe desorbido, expresados como (μ Mol por g de hematita).

$\mu\text{Mol As/g hematita}$

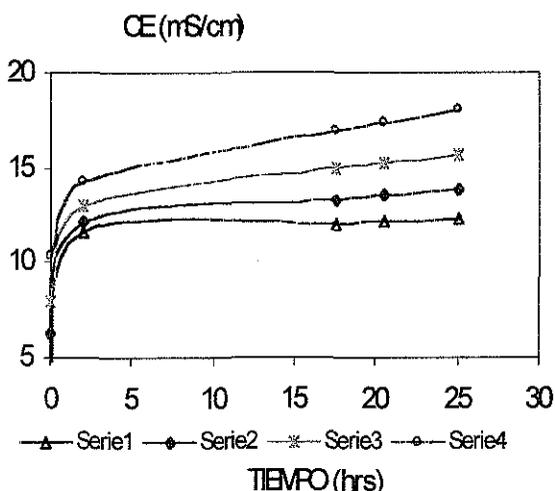


La adsorción de As es proporcional a la desorción de hierro a una relación de As:Fe = 0.0409:1, equivalente a 1: 24.45, es decir por cada Mol de As se expulsan 24.45 Mol de Fe, esto en el caso que todo el hierro en la solución proviene por el desplazamiento del mismo reaccionado con la adsorción del As.

Figura 6.43 Relación entre el As adsorbido y Fe desorbido de hematita

Las concentraciones del Fe disuelto en la solución se presentaron en la Tabla 6.3, las mismas son fracciones de 6 a 11% del total analizado en cada jarra. La fracción soluble del Fe es comparable con las obtenidas en las otras pruebas y la mayor parte del hierro está presente en la solución como especies no filtrables de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La figura 6.44 muestra la evolución de la conductividad eléctrica de la solución o la concentración de los sólidos disueltos en la solución.



Los SDT en las muestras aumentan al adicionar la solución de As(III), el aporte de la sal, MnSO_4 , es equivalente a la sal $\text{Fe}(\text{III})$, ocasionando CE de 12 a 20 mS/cm, como se puede apreciar al comparar la figura 6.44 con la 6.39.

Figura 6.44 Evolución de la CE en la marcha de la prueba

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este caso se observa un progresivo crecimiento de CE con el avance del tiempo, y la cantidad de hematita en cada muestra.

Comparación de los resultados de la prueba 6.1.2.2 y su interpretación - el efecto de las sales de Fe y Mn sobre adsorción de As

Con fines comparativas, en el gráfico 6.45 se presenta la capacidad de adsorción (en mg As/ g hematita) para las cuatro series de prueba, utilizando diferentes sales de hierro y sal de manganeso.

Se puede observar que la mayor capacidad de adsorción se presenta en la serie 2, cuando se adiciona $FeSO_4$, seguida de la serie 3, cuando se adiciona la sal férrica.

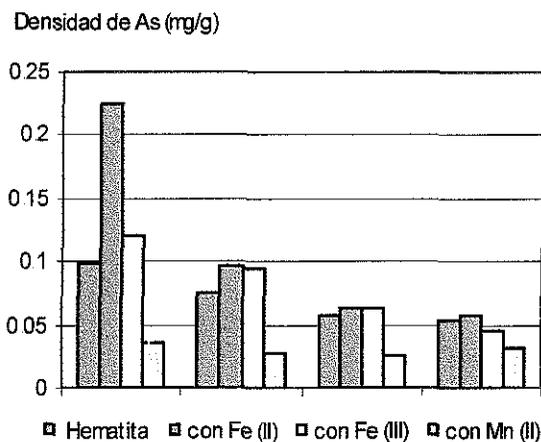


Figura 6.45 Densidad de arsénico adsorbido en la hematita

El sulfato manganeso no favorece la adsorción en ninguna de las cuatro muestras. Los análisis indican que la concentración del Mn en la solución permanece casi sin cambio hasta el final de la prueba. La reducción de la adsorción de As en la serie 4 se debe probablemente a la competencia de los iones de sulfato, $(SO)_4^-$, adicionados con la sal.

Esta conclusión se comprueba al comparar la adsorción en la serie 2 y 3, donde se adiciona la misma concentración de Fe, pero la cantidad del $(SO)_4^-$ adicionado en la serie 3 es 1.5 veces mayor que en la serie 2, obtenido de la relación $FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$. Con la competencia de estos grupos o sus compuestos se puede explicar la reducida capacidad de adsorción en la serie 3, comparada con la de serie 2.

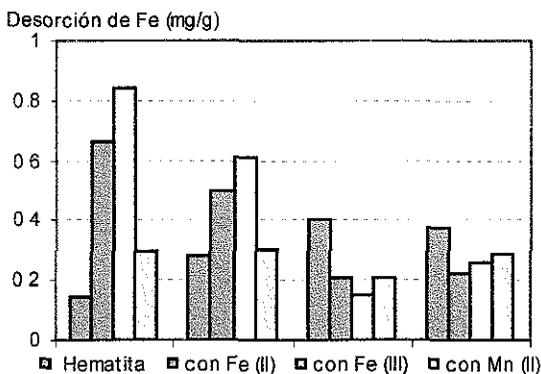
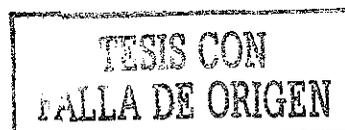


Figura 6.46 Desorción de hierro de hematita

La figura 6.46 presenta la desorción de Fe ($\mu\text{Mol Fe/g}$ hematita) para las cuatro series de la prueba, observándose mayor desorción en las primeras dos jarras donde se adiciona la sal de hierro.



Los mecanismos que rigen en la desorción de hierro fueron discutidos para cada prueba. En la mayoría de las pruebas ésta desorción fue relacionada con la adsorción de arsénico y el desplazamiento de Fe de la superficie. Solo en la prueba realizada con FeSO_4 se observa una relación inversa, adjudicada a la formación de complejos los cuales posteriormente se adsorben en la superficie.

Al parecer, la desorción de Fe esta gobernada por mecanismos muy complejos que proceden en las dos fases de la mezcla, involucrando incluso coordinación de grupos superficiales y ligaduras hidrolizadas.

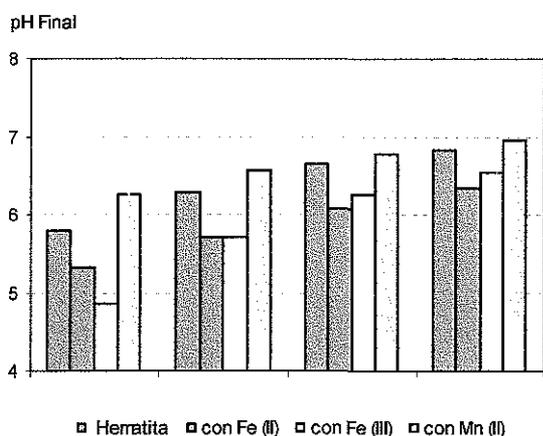


Figura 6.47 pH final en la solución

La figura 6.47 presenta el pH de las cuatro series analizado al final de la prueba.

Como fue comentado anteriormente el pH aumenta continuamente durante las pruebas, los mayores valores se relacionan con la mayor cantidad de material sorbente, sin embargo en todos los casos pH final queda menor de 7.0.

El balance global de los protones, H^+ , conduce a la conclusión que los complejos As-Fe formados, involucran protones de la solución, H^+ , o desplazan grupos hidroxílicos, (OH^-), de la superficie del sorbente.

Se puede concluir, que cuando se adicionan sales metálicas, la densidad de As es mayor a un menor pH.

6.1.2.3 Pruebas de jarras para determinar la influencia de los grupos OH^- en el mecanismo de adsorción de arsénico en hematita y el orden de reacción.

Comprobar los resultados obtenidos y su congruencia con las pruebas anteriores utilizando el ajuste de las curvas de calibración al As_2O_3

Se prepararon 2 L de solución a aproximadamente 2 mg As(III) por L, se adicionaron 16 g de hematita (nueva) en cada jarra. El pH inicial de 4.23 se ajusta a 8.0 con NaOH

en las dos jarras. En la jarra 2 se siguió ajustando el pH con NaOH durante las 26 hrs de prueba. Se monitoreado el pH y la concentración de As, al final de la prueba fue analizada la concentración de Fe total y Fe disuelto en cada muestra.

En las figuras 6.48 y 6.49 se presenta la evolución de As y el pH en la solución durante las 26 horas de la prueba en cada muestra

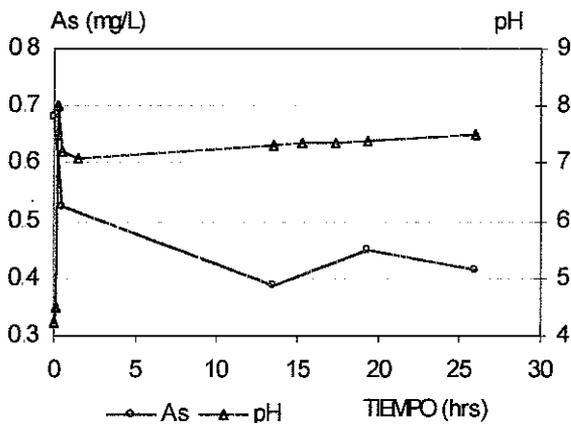


Figura 6.48 Evolucion de As y el pH en la jarra 1

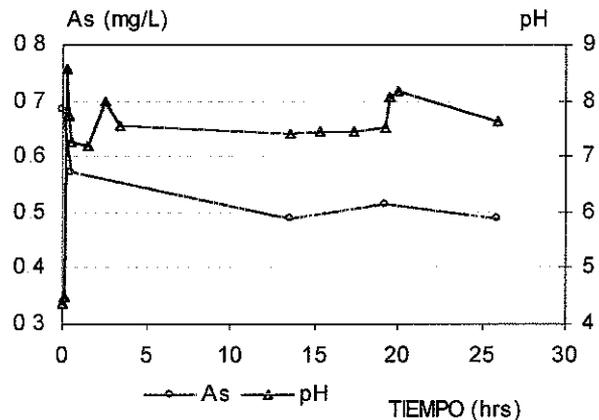


Figura 6.49 Evolucion de As y el pH en la jarra 2

En ambas jarras se observa una reducción de la concentración del As que procede durante 13.5 hrs seguida de un aumento del As detectado a las 19.3 hrs, indicando la desorción del As en la solución que es más significativo en la jarra 1. La mayor parte de As se adsorbe al inicio de la prueba en las dos jarras. Al comparar las dos figuras se puede apreciar que la absorción procede mas intensamente en la jarra 1.

La concentración de hierro fue analizada al final de la prueba, después de 26 horas de contacto. La concentración final de Fe total y Fe disuelto, así como la cantidad del mismo que paso al líquido por peso unitario se presenta en la Tabla 6.4

Parámetros	Jarra 1	Jarra 2
Concentración de Fe total	3.23	2.70
Concentración de Fe disuelto	0.24	0.36
Fe total desorbido por g. sorbente	0.34278	0.284
% (Fe disuelto/ Fe total)	7.4	13.3

Tabla 6.4 Concentración de hierro

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El hierro total desorbido en la jarra 1 es mayor comparado con la de la jarra 2, mientras el Fe disuelto en esta muestra es menor que en la jarra 2, representando un

7.4 % del Fe total analizado en la misma. La mayor fracción de Fe en ambas jarras esta presente en la solución como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y/o otras especies no filtrables.

La figura 6.50 presenta la densidad de As sobre la hematita en el transcurso de la prueba.

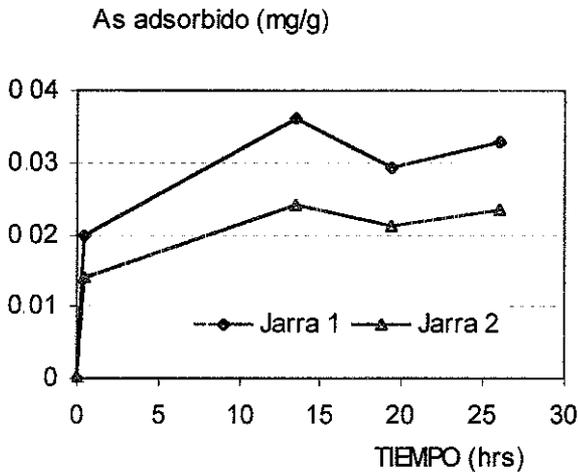


Figura 6.50 Evolución de la densidad de As

Las mayores densidades en las muestras ascienden al 0.0362 y 0.024 mg As/g a las 13.5 hrs, de contacto. La densidad de As en la hematita en la muestra 1 es más alta comparada con la de muestra 2. La adición de NaOH afecta la adsorción de As sobre la hematita.

En la figura 6.51 se muestra la densidad de adsorción en la jarra 1 y 2 y su pH correspondiente monitoreado con el avance del tiempo.

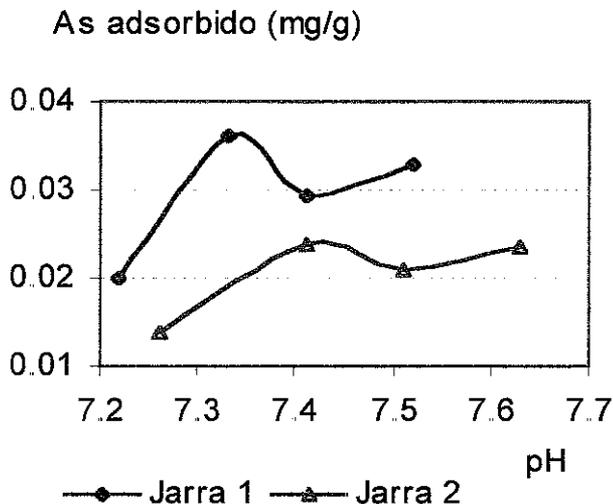


Figura 6.51 Densidad de la adsorción vs. pH correspondiente

En la jarra 1, la mayor densidad de 0.036 mg As/g corresponde a un pH = 7.33, después procede la desorción/adsorción del mismo y al final de la prueba se obtiene una densidad de 0.033 mg As/g a un pH = 7.52.

En la jarra 2, la mayor densidad de 0.024 mg As/g a pH = 7.41, después procede la desorción/adsorción del mismo y al final de la prueba se restablece la densidad de 0.24 mg/g a un pH=7.63.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los resultados obtenidos en esta prueba se pueden explicar con la competencia de los iones (OH^-); los cuales neutralizan la carga positiva de la hematita, impidiendo el contacto del mismo con el As, lo que ocasiona la reducción de la cantidad de As adsorbida.

La otra opción es que el ion sodio, Na^+ , desplaza el H^+ de la superficie de la hematita, y este último se combina con el OH^- para formar HOH en la solución. Ambas alternativas explican el "consumo" del (OH^-) y la reducción del pH en la jarra 2.

Para verificar la veracidad de lo anterior y establecer cual de las dos alternativas procede, se hizo otra prueba con dos jarras, a una de las cuales se le adicionó sal de NaCl, esta prueba se reporta a continuación.

Prueba en batch, con adición de NaCl

Se evaluó el efecto del NaCl sobre la remoción del As, especialmente del ion Na^+ , para identificar cual de los mecanismos deducidos de la prueba anterior, rigen en la superficie de la hematita.

Esta prueba se realizó con dos jarras, cada una con 16 g de hematita y 2 L de solución de As (III) preparada a partir de As_2O_3 a una concentración de 1.0 mg/L de As. En el transcurso de la prueba, se le fue adicionando periódicamente NaCl 0.01N a la jarra 1, mientras que la jarra 2 se quedó como testigo para comprobación de los resultados entre las dos jarras.

Durante la prueba fueron monitoreados periódicamente el pH y el As, en ambas jarras. Al final de la prueba se analizó Fe total y Fe disuelto, además se registró el volumen del cloruro de sodio adicionado a la primer jarra.

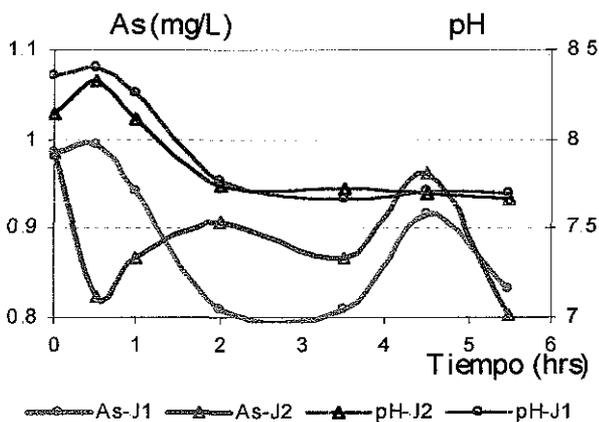


Figura 6.52 Concentración de As y evolución del pH vs. Tiempo de prueba

En la figura 6.52 se muestra el pH monitoreado en cada muestra con el avance del tiempo, así como la concentración del As remanente en la solución.



Las líneas que representan el cambio de pH en las muestras son similares, indicando que el NaCl no afecta el pH de la solución. Las dos líneas que expresan la concentración del arsénico difieren entre sí, esto se atribuye al efecto del NaCl.

La concentración de arsénico en la solución de la jarra 1 es menor comparada con la correspondiente de la jarra 2, es decir, el NaCl no solo afecta, sino favorece la adsorción del As sobre la hematita.

La figura 6.53 presenta la densidad de adsorción calculada para las dos jarras vs. tiempo de prueba.

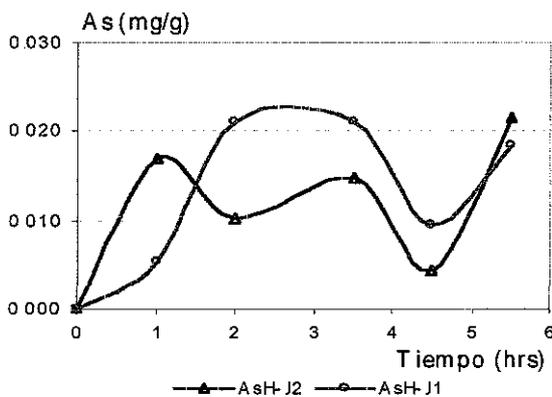
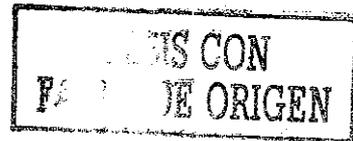


Figura 6.53 Densidad de la adsorción vs tiempo de prueba

El efecto del Cloruro de sodio se aprecia a partir de las 1.5 hrs del contacto, cuando la densidad de As sobre la hematita en la jarra 1 aumenta al doble comparada con la de la jarra 2.



Volviendo a la figura 6.51 de la prueba anterior se puede concluir que la reducción de la capacidad observada se puede explicar con la influencia de los iones hidroxilicos (OH^-) adicionados con el NaOH.

La concentración de fierro monitoreada al final de la prueba es de 2.58 y 2.64 mg/L en la jarra 1 y 2 respectivamente, y son equivalentes a una desorción de 0.278 y 0.289 mg de Fe por peso unitario de la hematita.

Se determinó el orden de reacción para la adsorción del As (III) en la hematita, a partir de la jarra 2, que estaba como testigo de la prueba en batch anterior.

En la figura 6.54 se graficó el logaritmo de la concentración de As (mg/L) vs tiempo de la prueba.

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

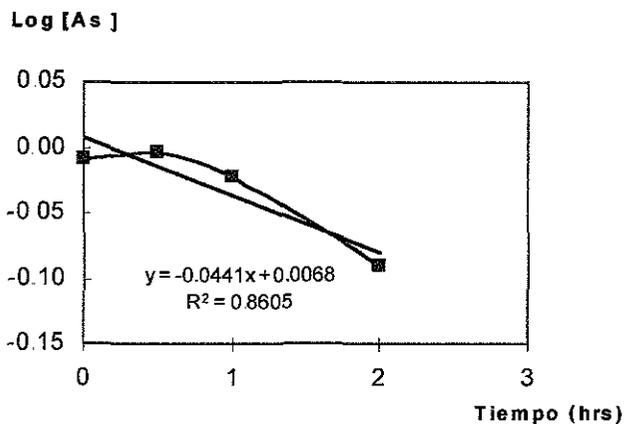


Figura 6.54 Orden de reacción

Como se puede observar en ésta figura los datos se ajustan, con un factor de correlación aceptables, a una línea recta, lo cual corresponde a una reacción de 1er orden.

6.2 Pruebas de flujo continuo

La prueba de flujo continuo fue efectuada durante 18 días, operando 31.5 horas el primer ciclo a un flujo de 100 mL/min, 62.7 hrs y 48 horas en segundo y tercer ciclo operando al mismo flujo de 100 mL/min. La operación de la columna fue suspendida dos veces para regenerar el material sorbente con una solución de cloruro de sodio, según se describe en el procedimiento 5.3.3. Después de la regeneración se enjuagó la hematita con agua de la llave.

Se monitoreo As, Fe, y pH a 0.15 y 0.30 cm (salida del filtro) de profundidad del lecho, con frecuencia de 2 horas. En este caso se efectuaron tres ciclos de adsorción con posterior regeneración después de cada ciclo.

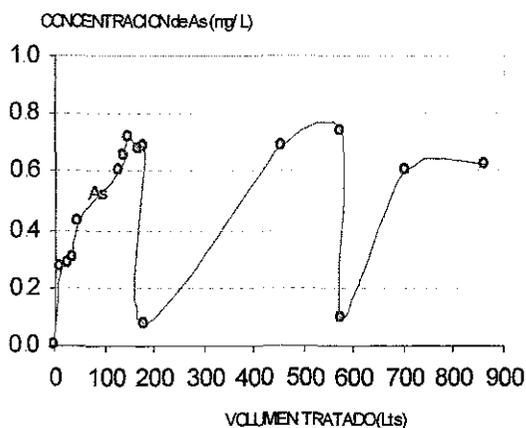


Figura 6.55 Concentración de arsénico del efluente durante los tres ciclos de la prueba

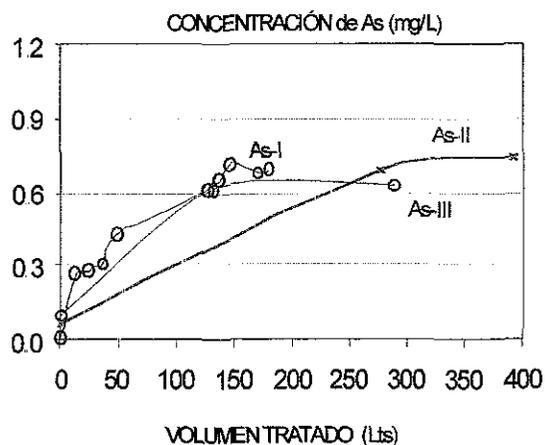


Figura 6.56 Concentración de arsénico del efluente 30 cm

Los resultados de la extracción de arsénico en la columna se presentan en la Tabla 6.5, en donde la capacidad promedio de adsorción se estimó a partir de la ecuación 5.9.

Ciclo	Tiempo de operación	Volumen procesado	Cantidad de arsénico alimentada	Cantidad de As(III) removida de la solución	Capacidad promedio por ciclo
	horas	Litros	miligramos	miligramos	mg/g
1	31.5	189	143.8	16.5	0.004
2	62.7	376	386.34	195.85	0.05
3	48	288	295.27	88.104	0.022

Tabla 6.5 Resultados de la remoción en línea de arsénico (III) en hematita

Como se puede apreciar, la adsorción de arsénico en los ciclos subsecuentes, ciclo 2 y 3, Figura 6.56, procede de modo semejante al del primer ciclo, a pesar que la extracción del mismo en la regeneración. Este comportamiento indica que en la superficie del medio sorbente se forman nuevos complejos de arsénico, los cuales no afectan la capacidad del sorbente. Cabe notar que las capacidades promedio por ciclo, presentadas en la Tabla 6.5 son congruentes con los valores obtenidos en las pruebas en batch.

6.3 Resumen de Resultados

A continuación se presenta un resumen de los resultados (Tabla 6.6) según los objetivos planteados en el capítulo 4.

Objetivo	Resultado
4.1 Objetivo general:	
Parámetros del proceso de adsorción y remoción de As(III) en Hematita, así como el efecto de las sales de Fe (II), Fe(III) y Mn (II).	El proceso obedece a la isoterma de Freundlich con las siguientes constantes de adsorción: (K) = 0.1034 (1/n) = 2.1845 Máxima capacidad de adsorción 103.4 g de As(III)/kg de hematita.
4.2 Objetivos específicos:	
Orden de Reacción	Obedece a una curva de una reacción de 1er orden.
Efecto del hierro desorbido	La mayor desorción de Fe ocurre en el rango de pH 6.5 a 7, en el cual la capacidad de adsorción de As en la hematita es mínima. La adsorción de As (III) es inversamente proporcional a la desorción de Fe. Es decir que a mayor adsorción de As decrece la desorción de Fe.
Grupos activos superficiales de la hematita	Para un cambio de ambiente de básico a ácido: En el rango de pH 3.65 a 3.63 se encuentra el pH ₀ , en donde existen grupos superficiales neutros. Mientras en el rango de pH 7.12 a 3.65, parte de los protones H ⁺ adicionados se consumen, por lo que podemos inferir que en la superficie se encuentran grupos activos (-OH ₂ ⁺). Del rango de pH 3.63 a 3.0 y para todo el análisis del cambio de ambiente de ácido a básico se observa que el cambio de la cantidad de H ⁺ presentes en la solución es mayor que la teórica, lo cual se puede deber a que se están formando grupos superficiales con carga negativa (-OH ⁻).

Rango de pH	De pH 5 a 8 se presentan condiciones de coprecipitación del As (III), favorables para la remoción del mismo De pH 6.5 a 7 se presentó la máxima capacidad de remoción de As (III) sobre la hematita.
Efectos de las sales de Fe (II) y (III) y Mn (II)	Las sales de Fe favorecen la adsorción del As (III), principalmente la de Fe (III). La sal de Mn disminuye la adsorción del As (II).
Determinación de la influencia de los grupos OH- en el mecanismo de adsorción de la hematita	Los grupos OH- neutralizan la carga positiva de la hematita. Compiten con el As por las cargas positivas de la superficie de la hematita, ocasionando la reducción de la cantidad de As adsorbido.
Comportamiento en las pruebas en línea (columna de hematita)	La capacidad promedio por ciclo: 1° ciclo: 0.004 mg As/g hematita 2° ciclo: 0.05 mg As/g hematita 3° ciclo: 0.022 mg As/g hematita congruentes con la obtenida en las pruebas en batch.

Tabla 6.6 Resumen de resultados

7 CONCLUSIONES

Durante la adsorción de arsénico sobre la hematita en todos los casos se observa un consumo de (H^+), lo que ocasiona el aumento del pH en la fase líquida. Este proceso está relacionado proporcionalmente con la desorción de Fe observado en casi todas las pruebas, excluyendo la descrita la sección *6.1.2.2 Pruebas de jarras con adición de sales de Fe (II), Fe (III) y Mn(II)*, donde la relación es inversa.

El hierro desorbido forma complejos con el As los cuales posteriormente se adsorben sobre la hematita.

Las sales de fierro adicionadas favorecen la adsorción de As (III) sobre la hematita especialmente las sales ferrosas Fe (II), mientras la sal de Mn afecta este proceso.

La capacidad de adsorción de As (III) crece conforme aumenta el pH y respectivamente los especies monovalentes de As(III) en la solución. En este aspecto se puede concluir que la adsorción sobre la hematita favorece las formas aniónicas de As(III).

La máxima capacidad de la hematita en la remoción de arsénico (III) es de 103.4 g/kg en el rango de pH de 6.5 a 7, la isoterma se aproxima a la de Freundlich con constante de capacidad $k = 0.1034$ y el exponente de reacción $1/n=2.1845$ indicando fuerte enlaces de adsorción. El rango de pH óptimo es de 5 a 8, en el cual se presentan las condiciones propicias para la coprecipitación de As (III).

Con los parámetros anteriormente mencionados este proceso se puede aplicar en la remoción de As de aguas subterráneas, ya que en la mayorías de estas se encuentra en estado de oxidación (III), además de que para comunidades rurales puede resultar muy ventajosa su aplicación, ya que se elimina el paso de la oxidación de As (III) a As(V), lo que simplifica su operación y no requiere de personal altamente calificado.

Sin embargo se recomienda profundizar en la parte de la regeneración de la hematita, ya que aún cuando se observó que el retrolavado con NaCl es favorable y no afecta significativamente la capacidad del sorbente, falta determinar el número de ciclos en los cuales es efectivo dicho retrolavado, así como la concentración de la solución de NaCl más favorable.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Pontius, F. W.; Brown, K.G. & Chen, Ch-J., *Health Implications of Arsenic in Drinking Water*. Journal AWWA, Vol. 86, Septiembre 1994.
- 2) *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994*. Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial Mexicano 18-01-1996.
- 3) *Guidelines for Drinking Water Quality*, WHO, Geneva, Switzerland, Vol. 1, 2ª Edición, 1993.
- 4) *National Interim Primary Drinking Water Regulation*. USEPA, Office. Water Supply, EPA-570/9-76-003 (1976).
- 5) Gonsbatt., Ma. E., Del Razo, L.M., *Hallazgos Genotóxicos y Proliferación Celular en un Estudio Piloto en Individuos Expuestos Crónicamente a Hidroarsenicismo, La situación Ambiental en México*, Editores: Rivero S. O., Ponciano, R. G., Programa Universitario de Medio Ambiente, México, 1996.
- 6) Eisenberg T. N., Middlebrooks, E. J., *Reverse Osmosis Treatment of Drinking Water*, Butterworths, U.S.A, 1986.
- 7) *Water Quality and Treatment., A Handbook of Community Water Supplies*, American Water Works Association, 4ª Edición, 1990.
- 8) Henríquez, H. A., *Misión Relativa al Programa de Cooperación Subregional sobre Arsénico y otros Contaminantes en el Agua en Relación con el Volcanismo Cuaternario: Argentina, Bolivia, Chile y Perú*, UNESCO, Montevideo, 1978.
- 9) Primer Simposium, *El Agua Subterránea en la Región Lagunera*, Asociación Geohidrológica Mexicana, Marzo, 1987.
- 10) Grupo de estudio sobre contaminación del agua y aspectos geohidrológicos, *Arsenicismo en la Comarca Lagunera, Diagnostico Sanitario Preliminar*, SSA, SARH, SAHOP, México 1997.
- 11) Castro, J., Puchelt, H., Kramar, U., *Comportamiento del Arsénico y Metales Pesados Liberados por la Actividad Minera en un Medio Semiárido: El Distrito Minero de Sta. María de la Paz, S.L.P.*, Instituto Nacional de Geoquímica, A. C., actas INAGEQ, 2 (1996), 323-325, México 1996.
- 12) Ferguson, J. F. and Gavis, J., *A review of the arsenic cycle en natural waters*. Water Research Pergamon Press, 1972. Vol. 6, Great Britain.
- 13) Mok, W.M., Shah, N.K. y Wai, C. M., *Extration of Arsenic (III) and Arsenic (V) from Natural Waters for Neutron Activation Analysis*, Department of chemistry, University of Idaho, Moscow. Anal. Chem 1986, 58.
- 14) Shindeler, P. W., *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, Ann Arbor, Mich., 1981.
- 15) Petckova, V. Simeonova, *Remoción de Arsénico en agua para consumo humano*, Proyecto TC-9715, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua., México 1997.

- 16) *Federal Register*. January 22, 2001 (Volume 66, Number 14), EPA. Federal Register notice published March 23, 2001.
- 17) Cheng, R. Liang, S., Wang, H., Beuhler M. *Enhanced Coagulation for Arsenic Removal*. Journal AWWA. Sep. 1994.
- 18) *Estudio geohidrológico de la zona acuífera de Pénjamo-Abasolo*, Comisión Estatal de Agua y Saneamiento de Guanajuato, 1998. México.
- 19) Secretaria de Salud del Estado de Guanajuato. Dirección de regulación sanitaria Departamento de salud ambiental, 2001.
- 20) T.D. Reynolds, P.A. Richards, *Unit operations and processes in environmental engineering* 2da. Edición; PWS Publish Company, Boston 1996.
- 21) V.P. Simeonova, *Pilot study for arsenic removal*, Journal Water Supply, Vol. 18, No 1, pp 636-640, IWA Publishing 2000.
- 22) Jenkins, D. y Snoeyink, V.L., *Química del agua*, 1987.
- 23) González, MJ, Aguilar, MV, & Para, MCC *Gastrointestinal absorption of inorganic arsenic (V): the effect of concentration and interactions with phosphate and dichromate*. Vet Human Toxicol. 37, 1995.
- 24) Gresser, MJ *ADP-arsenate, formation by submitochondrial particles under phosphorylating conditions*. J Biol Chem. 256, 1981.
- 25) *United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*. The report has been developed on behalf of the United Nations Administrative Committee on Cooperation Sub-Committee on Water Resources, with active participation of UNICEF, UNIDO, IAEA and the WORD BANK. January 2001. http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm