

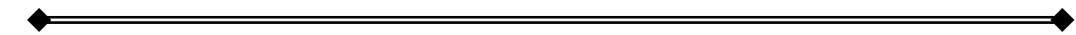
ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL
MEDIO AMBIENTE

“SINTESIS DE SORBENTES HIBRIDOS PARA LA
REMOCIÓN SELECTIVA DE ARSÉNICO, CON
APLICACIÓN EN LA DESCONTAMINACIÓN DE
AGUAS SUPERFICIALES”



TESIS DE GRADO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO GEÓGRAFO Y DEL MEDIO AMBIENTE

MARCELO MIGUEL ZUÑIGA SALAZAR

ABRIL DEL 2009

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente proyecto fue realizado en su totalidad por el señor: **Marcelo Miguel Zuñiga Salazar** como requerimiento parcial a la obtención del título de Ingeniero Geógrafo y del Medio Ambiente.

Sangolquí, Abril del 2009

DIRECTOR

CODIRECTORA

Sr. Ing. Luis Cumbal Ph.D.

Sra. Ing. Paulina Guevara

RESUMEN

Los materiales viables para la remoción de arsénico (As) son los que tienen afinidad química con el metaloide, así como con sus formas hidrolizadas. Las partículas de óxidos de hierro exhiben excelentes propiedades conducentes a la captura selectiva de contaminantes traza como el arsénico, pero por sus tamaños diminutos no pueden ser usadas en aplicaciones tipo flujo pistón porque ocasionan elevadas caídas de presión. Sin embargo, estas partículas pueden ser encapsuladas en materiales soporte para mejorar sus características hidráulicas y mecánicas. En este proyecto se preparó un nuevo material sorbente mediante la aplicación de un procedimiento químico simple. El material sorbente híbrido está compuesto de quitosano (biopolímero) y partículas de óxidos de hierro dispersadas dentro de las esferas del biopolímero. El material fue luego usado para remover arsénico desde aguas contaminadas. Las pruebas de sorción de arsénico usando agua sintética muestran que 10µg/L de As se alcanzan luego de tratar 3000 volúmenes de lecho de agua contaminada. Una planta prototipo cargada el material híbrido puede tratar 3500 L de agua contaminada de origen natural sin exceder el estándar ecuatoriano vigente. El material puede también reusarse luego de su regeneración con sosa cáustica y acondicionamiento con agua acidificada.

SUMMARY

The viable materials for arsenic removal are those which have chemical affinity to the metalloid as well as to their hydrolyzed species. Iron oxide particles exhibit excellent properties conducive to the selective uptake of trace contaminants such as arsenic, but due to their tiny size cannot be used in plug flow applications because of the pressure loss development. However, these particles can be harnessed within supporting materials to enhance their hydraulic and mechanical characteristics. In this project we prepared a tailored sorbent material using a simple thermal treatment. The sorbent hybrid material is formed with chitosan (biopolymer) and iron oxide particles dispersed within the biopolymer spheres. The material was then used to remove arsenic from contaminated waters. Tests of arsenic sorption using synthetic water show that 10 $\mu\text{g/L}$ of As is reached after treating 10,000 bed volumes of contaminated water. A prototype unit loaded with the hybrid material can treat 3,500 L of natural contaminated water without exceeding the Ecuadorian standard. The material can also be reused after its regeneration with caustic soda and conditioning with acidic water.

DEDICATORIA

A Dios,
A mis padres Marcelo y Jimena,
Mis hermanos Daniela e Israel,
A mis Abuelitas Luz y Clemencia,
A mi Tía Rosi
A mi Sobrino Josué
Por que hicieron posible mí
formación personal y profesional.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios por darme sabiduría, salud, vida, la fuerza y entereza para terminar esta tesis.

A mi familia por apoyarme y enseñarme el verdadero significado del amor, el trabajo y la comprensión. A mis abuelitas y a mi tía Rosi que me acompañaron en mi vida universitaria y estuvieron pendientes siempre de que no me faltara nada, en lo afectivo y económico.

A la Escuela Politécnica del Ejército y a los docentes de la Carrera de Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente, por haber sido parte de mi formación profesional.

Un extenso y sincero agradecimiento al Doctor Luis Cumbal por haberme aceptado como parte de su equipo de investigación, al ser un ejemplo de ética en lo profesional y humano. Con su paciencia, iniciativa y perseverancia se desarrollo el presente trabajo. Así como agradecerle por el apoyo total en el II Concurso Iberoamericano que participó este proyecto en Cancún-México, sin su guía y apoyo moral en el evento no habría sido posible obtener el Primer Premio en el capítulo, gracias sinceramente porque se participo con humildad pero seguros de obtener los mejores resultados.

Un verdadero y especial agradecimiento a Erika por ser más que una docente, ser una sincera amiga, compañera de tesis, que en las buenas y en las malas estuvo allí para darme su consejo profesional y personal.

Un sincero y profundo agradecimiento a todos que creyeron en este proyecto y me ayudaron a llevarlo a cabo. Especialmente a mis compañeros del CEINCI que estuvieron allí para enseñarme, aconsejarme y darme su aliento el que fue necesario para llegar a este momento. A Diana, Marlene, Dolores, Anita, Majo, Gaby, Vane, Chave, Stefy, Carlos, Ricardo, y a mis compañeros Geógrafos Majo, Gaby, Sandrita, Pablo y Mario. A mis pasantes que de manera desinteresada me aconsejaron y ayudaron en mi tesis, Carlita, Priscila, Analía,

Galo. A los alumnos del Doctor Cumbal que me ayudaron con la síntesis del quitosano.

A los doctores Aguirre y Tierra muchas gracias. A la Ingeniera Oliva Atiaga por su apoyo en la realización del proyecto. Así como a la Ingeniera Paulina Guevara por ayudarme y apoyarme en todo lo que necesite.

Un agradecimiento sincero al Doc. Delgado, por todo el apoyo personal, intelectual y académico que nos brindo no solo a mí, sino a todos mis compañeros y compañeras del CEINCI, ayudándonos de esta manera a entender mejor los desafíos propios de nuestras tesis.

A Johana por ser la persona que me apoya, me acompaña y guía en los momentos de flaqueza, desesperanza y tristeza, que se presentaron en mi tesis, los que estoy seguro me van a servir para crecer como persona y para afrontar con semblanza mi vida profesional; pero sin duda también existieron excelentes y gratos momentos en el desarrollo del proyecto los que compartí con las personas más cercanas y queridas.

A mis compañeros de la universidad, que me acompañaron en los largos y duros años de la carrera universitaria, porque ellos fueron con su amistad y ayuda académica la fuerza que necesite en mi vida estudiantil para cumplir este objetivo. A mis compañeros Xime, Frank, Fers B-A, las C-Karos, Vero, los Pablos C-O, Xavier, Carlos; a mis amigas Crix, Xime, Lix, Mariela; a mis amigos los Conejos y todos aquellos que de alguna u otra forma me extendieron su mano de amistad y confianza. Un extenso agradecimiento a mis compañeros y amigos Edison, Robert, Diego V. porque con ellos compartí momentos inolvidables en mi vida estudiantil y serán mi guía en la vida profesional. A mis compañeros del colegio, que siempre los tengo presente a John, Diego, Milton y Rodrigo, que me forjaron como persona, me enseñaron lo importante que es en la vida la humildad, la amistad y la dedicación, lo que me sirvió en el desarrollo de mi vida universitaria.

Marcelo M. Zúñiga S.

PROLOGO

El agua constituye uno de los principales componentes de la ecósfera. En su circulación por el subsuelo o superficie terrestre, acarrea materiales en suspensión y especies metálicas y no metálicas tóxicas. El arsénico que es un metaloide contamina el agua a través de su paso por sectores de alta actividad termal, volcánica y por la disolución y desorción reductiva de óxidos metálicos.

La ingestión de agua contaminada con arsénico es un problema de salud pública mundial debido a la toxicidad de este elemento (Roychowdhury *et al.*, 2002, Meharg & Mazibur 2003). La ingestión crónica de arsénico en dosis elevadas y con alta frecuencia, produce efectos nocivos en la salud humana, generando queratosis, hiperpigmentación y cáncer (vejiga, riñón, hígado, pulmón). Se han presentado alteraciones caracterizadas por cianosis y pérdida progresiva de la circulación en las extremidades, que puede dar lugar a un tipo de gangrena llamada gangrena de Reynud (conocida como enfermedad del pie negro) y por consecuencia amputaciones. También se ha escrito sobre afectaciones como conjuntivitis, miocarditis, problemas vasculares e irritación del aparato respiratorio y la piel (Galvao & Corey; Pontius & Brown, 1994).

En el mundo se han identificado un sin número de lugares con aguas subterráneas que presentan contenidos de arsénico superiores a 50 $\mu\text{g/L}$. Los problemas más importantes citados en la literatura científica se sitúan en Argentina (Fernández J.L, 2005), Bangladesh (Dhar *et al.*, 2007), Chile (Smith *et al.*, 1998), India (Das D. *et al.*, 1994, Chakraborti *et al.*, 2002), México (Cebrian *et al.*, 1994, Armienta *et al.*, 1997), Taiwán (Brown & Chen 1995), Vietnam (Berg M *et al.*, 2001). Además se han identificado áreas directamente relacionadas con procesos hidrotermales en Argentina, Chile, Japón, Nueva Zelanda, EE.UU., Islandia, Francia, Dominica y Kamchatka (Lillo J, 2002). Los suelos expuestos a efluentes industriales y áreas cercanas a fundiciones de metales y minas, muestran altas acumulaciones de

arsénico, que pueden entrar en la cadena trófica porque ciertas plantas e invertebrados crecen en este tipo de suelos. (Ruiz-Chancho M. J *et al.*, 2005)

Estas evidencias ponen de manifiesto, la necesidad de mantener en aguas de consumo, concentraciones de arsénico, en niveles que satisfagan los requerimientos establecidos por las normas oficiales de cada país o región. En el Ecuador, el Texto Unificado de Legislación Ambiental del Ecuador (TULAS) fija como límite máximo 50 $\mu\text{g/L}$, en cambio la norma INEN señala como 10 $\mu\text{g/L}$ la concentración máxima permisible y a nivel mundial la Organización Mundial de la Salud (WHO) ha fijado en 10 $\mu\text{g/L}$ el límite tolerable.

Existen varias tecnologías convencionales para remover arsénico desde aguas contaminadas; sin embargo, las eficiencias y costos son muy variados. Metodologías emergentes se han propuesto en algunos países con problemas de As en sus aguas y algunas de ellas están siendo aplicadas en poblaciones rurales.

La metodología emergente que se propone experimentar en el presente estudio es el uso de esferas de quitosano cargadas con Fe (III) para la remoción de As.

INDICE GENERAL

CERTIFICACIÓN	i
RESUMEN	ii
SUMMARY	iii
PROLOGO	vii
INDICE GENERAL	ix
INDICE DE FIGURAS	xii
INDICE DE TABLAS	xvi
GLOSARIO	xvii
CAPÍTULO I	- 1 -
1. INTRODUCCIÓN	- 1 -
1.1 <i>AREA DE ESTUDIO Y CONDICIONES AMBIENTALES</i>	- 2 -
1.2 <i>OBJETIVOS</i>	- 4 -
1.2.1 <i>OBJETIVO GENERAL</i>	- 4 -
1.2.2 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	- 4 -
1.2.3 <i>METAS DEL PROYECTO</i>	- 4 -
1.3 <i>PROCESOS CONVENCIONALES PARA REMOVER AS DE AGUAS DE BEBIDA</i>	- 5 -
1.3.1 <i>PROCESO: SORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO</i>	- 6 -
1.3.2 <i>PROCESO: PRECIPITACIÓN QUÍMICA</i>	- 14 -
1.3.3 <i>PROCESO: MEMBRANAS</i>	- 17 -
1.4 <i>FACTORES A TENER EN CUENTA EN LA SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS</i>	- 21 -
1.5 <i>TECNOLOGÍAS EMERGENTES PARA REMOVER EL AS DESDE AGUAS DE BEBIDA</i>	- 22 -
1.5.1 <i>HIDRÓXIDO FÉRRICO GRANULAR</i>	- 24 -
1.5.2 <i>ARENAS ACONDICIONADAS CON ÓXIDOS DE HIERRO</i>	- 25 -
1.5.3 <i>CELULOSA IMPREGNADA CON ÓXIDOS DE FE(III)</i>	- 26 -
1.5.4 <i>ZEOLITA</i>	- 27 -
1.6 <i>QUITOSANO IMPREGNADO CON ÓXIDOS DE FE(III)</i>	- 29 -
1.6.1 <i>QUITOSANO</i>	- 30 -
1.6.2 <i>MATERIA PRIMA PARA OBTENER EL QUITOSANO</i>	- 30 -
1.6.3 <i>PROCESO DE OBTENCIÓN DEL QUITOSANO</i>	- 31 -
1.6.4 <i>CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO</i>	- 33 -
1.6.5 <i>APLICACIONES DEL QUITOSANO</i>	- 33 -
1.7 <i>LÍMITES PERMISIBLES NACIONALES E INTERNACIONALES SOBRE AGUAS DE BEBIDA Y AS</i>	- 34 -
CAPÍTULO II	- 37 -
2. EL ARSÉNICO	- 37 -
2.1 <i>QUÍMICA DEL ARSÉNICO Y ESPECIES ARSENICALES</i>	- 37 -

2.1.1 PRESENCIA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES.....	- 41 -
2.1.2. ORIGEN DEL ARSÉNICO EN LAS AGUAS NATURALES.	- 43 -
2.1.3 MOVILIDAD DEL ARSÉNICO EN AGUAS.	- 44 -
2.1.4 TRANSPORTE DEL ARSÉNICO EN LAS AGUAS.	- 49 -
2.1.5 MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DE ARSÉNICO A LAS AGUAS	- 49 -
2.2. <i>CONTENIDO DE ARSÉNICO EN SUELOS</i>	- 51 -
2.2.1 FORMAS DE ARSÉNICO PRESENTES EN SUELOS Y SEDIMENTOS.....	- 52 -
2.3 <i>TOXICIDAD DE LAS ESPECIES ARSENICALES</i>	- 54 -
CAPÍTULO III	- 57 -
3. METODOLOGÍA	- 57 -
3.1 <i>PLAN DE MUESTREO Y TOMA DE MUESTRAS EN LA LAGUNA DE PAPALLACTA</i>	- 57 -
3.2 <i>EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO DE LOS SEDIMENTOS</i>	- 58 -
3.3 <i>SÍNTESIS DE LAS ESFERAS DE QUITOSANO</i>	- 59 -
3.4 <i>IMPREGNACIÓN DE ÓXIDOS DE FE (III) EN LAS ESFERAS DE QUITOSANO</i>	- 61 -
3.5 <i>CUANTIFICACIÓN DE FET CARGADO EN ESFERAS DE QUITOSANO MEDIANTE DIGESTIÓN ÁCIDA</i>	- 63 -
3.6 <i>ENSAYOS EN COLUMNAS DE LECHO FIJO</i>	- 63 -
3.6.1 ENSAYOS EN COLUMNAS DE LECHO FIJO CON PRE-COLUMNA DE CARBÓN ACTIVADO.....	- 65 -
3.7 <i>REGENERACIÓN DEL MATERIAL SORBENTE</i>	- 66 -
3.8 <i>ISOTERMAS DE SORCIÓN EN ENSAYOS DE LOTES</i>	- 67 -
3.9 <i>ENSAYOS CINÉTICOS</i>	- 69 -
3.10 <i>ANÁLISIS QUÍMICOS</i>	- 70 -
3.10.1 ARSÉNICO	- 70 -
3.10.2 HIERRO	- 72 -
3.10.3 IONES COMPETIDORES.....	- 72 -
3.11 <i>REACTIVOS QUÍMICOS</i>	- 72 -
CAPÍTULO IV	- 74 -
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 74 -
4.1 <i>MONITOREO DE AGUAS Y SEDIMENTOS</i>	- 74 -
4.1.1 MONITOREO DE AGUAS E INFILTRACIONES DE LA LAGUNA DE PAPALLACTA.....	- 74 -
4.1.1.1 MONITOREO DE ARSÉNICO A DIFERENTES PROFUNDIDADES EN MUESTRAS DE AGUAS EN LA LAGUNA DE PAPALLACTA.	- 74 -
4.2 <i>APLICACIÓN Y RENDIMIENTO DEL MATERIAL SORBENTE EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO</i>	- 85 -
4.2.1 IMPREGNACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE FE (III) EN LAS ESFERAS DE QUITOSANO - 85 -	-
4.2.2 ENSAYOS DE SORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO.....	- 86 -
4.2.3 ISOTERMAS DE SORCIÓN EN ENSAYOS DE LOTES.....	- 97 -
4.2.4 PRUEBAS CINÉTICAS.....	- 99 -
CAPÍTULO V	- 102 -
5. INSTALACIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PROTOTIPO	- 102 -

5.1 DISEÑO DEL FILTRO DE QUITOSANO Y OTROS COMPONENTES.....	- 102 -
5.2 INSTALACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA PLANTA PROTOTIPO.....	- 104 -
5.3 ESTIMACIÓN DE LA CANTIDAD DE ARSÉNICO REMOVIDO POR LA PLANTA PROTOTIPO.....	- 107 -
5.3.1 PRIMER CICLO DE OPERACIÓN DE LA PLANTA PROTOTIPO.....	- 108 -
5.3.2 REGENERACIÓN DE LAS ESFERAS DE Q-OFH USADAS EN LA PLANTA PILOTO.	- 109 -
CAPÍTULO VI.....	- 111 -
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	- 111 -
5.1 Conclusiones.....	- 111 -
5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS Y SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE PAPALLACTA Y RÍO TUMINGUINA.....	- 111 -
5.1.2 IMPREGNACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO EN EL QUITOSANO.....	- 112 -
5.1.3 SORCIÓN Y DESORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO AGUAS SINTÉTICAS; NATURALES DEL EMBALSE DEL RÍO TUMINGUINA EN ENSAYOS DE COLUMNA DE LECHO FIJO.....	- 114 -
5.1.4 ENSAYOS EN LOTES Y CINÉTICOS.....	- 115 -
5.1.5 INSTALACIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PROTOTIPO.....	- 116 -
5.2 Recomendaciones.....	- 117 -
CAPÍTULO VII.....	- 118 -
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 118 -
CAPÍTULO VIII.....	- 126 -
ANEXOS I.....	- 126 -
ANEXOS II.....	- 127 -
ANEXOS III.....	- 128 -
ANEXOS IV.....	- 131 -
ANEXOS V.....	- 133 -
ANEXOS VI.....	- 135 -
ANEXOS VII.....	138
ANEXOS VIII.....	141
ANEXOS IX.....	142

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Localización geográfica de la laguna de Papallacta en coordenadas UTM PSAD56 Zona 17S. Escala 1:1700.000	- 2 -
Figura 1.2. Área de estudio incluyendo las lagunas de Papallacta y Sucus y los ríos Tambo, Sucus y Tumingüina, en coordenadas PSAD 56 UTM zona 17S.	- 3 -
Figura. 1.3. Ensayos de remoción con alúmina activa: Comparación entre historiales As (III) y As (V).	- 9 -
Figura. 1. 4. Diversos procesos de sorción	- 16 -
Figura. 1.5. Especiación de los grupos funcionales de los óxidos de Fe a diferentes pH. ...	- 23 -
Figura 1.6. Estructura química de la celulosa	- 27 -
Figura 1.7. Dos estructuras zeolitas, resalta los tetraedros y las estructuras tipo túnel (poros)	- 28 -
Figura 1.8. Estructura del Quitosano	- 30 -
Figura 1.9. Unidad repetitiva de la quitina.	- 31 -
Figura 1.10. Relación estructural entre la quitina, el quitosano y el quitano.	- 32 -
Figura 1.11. Adaptado de Lárez,C./Avances en Química,1(2),15-21 (2006)	- 33 -
Figura 1.12. Algunos productos del quitosano de uso dietético y cosmético que se encuentran en el mercado.	- 34 -
Figura 2.1. Especies de As(III) y As(V) en función del pH.	- 40 -
Figura 2.2. Diagrama pe-pH para un sistema arsénico-agua a 25°C	- 42 -
Figura 2.3. Distribución de las especies de hierro en función de pH-pE.....	- 45 -
Figura 2.4. Movilidad de arsénico en presencia de hierro en función de pH-pE.	- 46 -
Figura 2.5. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH.....	- 47 -
Figura 2.6. Factores que influyen en la adsorción y retención de arsénico en suelos y sedimentos.....	- 53 -
Figura 3.1. Navegador Megellan Explorist 600.....	- 57 -

Figura 3.2 a) Batómetro	b) Multiparamétrico Mettler Toledo	-
58		-
Figura 3.3. Molienda del Quitosano.		- 59 -
Figura 3.4. a) Quitosano disuelto en solución de ácido acético b) Proceso de disolución con ayuda de rotor mecánico. c) y d) Solución de Quitosano en ácido acético.	 - 59 -
Figura 3.5. a) Partículas de quitosano, b) Proceso de formación de esferas de quitosano. c) y d) Esferas de quitosano formadas.	 - 60 -
Figura 3.6. a) Esferas sumergidas en glutaraldehído. b) y c) Esferas de quitosano entrecruzadas con glutaraldehído al 2.5%.	 - 60 -
Figura 3.7 a) y b) Esferas de quitosano en contacto con FeCl_3 y depositadas en reactores plásticos. c) agitador rotativo.	 - 61 -
Figura 3.8. Se representa la impregnación de óxidos de hierro en el quitosano en los respectivos baños.	 - 62 -
Figura 3.9. a) Esfera de Quitosano capada por un estereoscopio. b) Esfera del biopolímero entrecruzada con glutaraldehído. c) Esfera de Quitosano impregnada con óxidos de Fe(III)	 - 62 -
Figura 3.10. Columna empacada con Quitosano impregnado con óxidos de hierro (III).		- 63 -
Figura 3.11. Ilustración del arreglo experimental de una columna de lecho fijo.	 - 64 -
Figura 3.12. Fotografía de un desmineralizador Millipore Direct-Q3.	 - 65 -
Figura 3.13. Arreglo experimental con doble columna para remover As_T desde las aguas de la vertiente de la laguna de Papallacta.	 - 66 -
Figura 3.14. Esquematización del proceso de regeneración del material sorbente utilizando un colector de fracciones para la toma de muestras.	 - 67 -
Figura 3.15. Compartimentos en el agitador rotativo, donde son depositados los frascos para ensayos de isotermas.	 - 68 -
Figura 3.16. Ensayo cinético utilizando dos agitadores magnéticos.	 - 70 -
Figura 3.17. Espectrómetro de Adsorción Atómica Perkin Elmer 100.	 - 71 -
Figura 3.18. a) Estándar de As de la marca utilizado para la curva de calibración en el equipo de adsorción atómica b) Embase de cloruro férrico.	 - 73 -
Figura 4.2. Localización de los puntos de muestreo superficial en el borde noreste de la laguna Papallacta.	 - 76 -
Figura 4.3. Esquematización de muestras superficiales acidificadas en el borde noreste de la laguna Papallacta.	 - 79 -
Figura 4.4. Localización de los puntos de muestreo y concentraciones de As en sedimentos del eje central de la laguna Papallacta.	 - 80 -

Figura 4.5. Localizaciones de puntos de muestreo y concentraciones de AsT en río Tuminguina desde vertiente de la laguna de Papallacta.	82 -
Figura 4.6. Se indica los puntos de muestreo y los contenidos de AsT en el río Tuminguina y la confluencia con el río Coangos en el muestreo de verano.	83 -
Figura 4.7. Comparación entre métodos de impregnación.....	86 -
Figura 4.8. Historial de concentraciones de As en una columna de lecho fijo empacada con quitosano modificado con óxidos de Fe (III).	87 -
Figura 4.9. Adsorción en interfase de óxidos de hierro hidratado (OFH).	88 -
Figura 4.10. Mecanismos de remoción de As(III) y As(V) en la esfera de quitosano híbrida.....	89 -
Figura 4.11. Concentración de aniones competidores y As (V) durante un ensayo de columna de lecho fijo usando quitosano cargado con óxidos férricos.....	91 -
Figura 4.12. Historial de concentraciones de As en una columna de lecho fijo empacada con quitosano con óxidos de Fe (III).	92 -
Figura 4.13. Perfil de concentración de arsénico durante la regeneración del Q-OFH- 94 -	-
Figura 4.14. Esquematización del mecanismo de desorción de las especies arsenicales durante la regeneración del Q-OFH.	95 -
Figura 4.15. Procesos de acondicionamiento de Q-OFH con ácido acético.	95 -
Figura 4.16. Perfil de As en el efluente del arreglo experimental con dos columnas de lecho fijo usando agua de la vertiente de la laguna de Papallacta.	96 -
Figura 4.17. Gráfico de la Regeneración del Quitosano con OFH	97 -
Figura 4.18. Concentración de As en la fase líquida en función del tiempo durante ensayos cinéticos en lotes usando quitosano impregnado con óxidos de hierro (III). -	99 -
Figura 4.19. Ajuste lineal para segundo orden del ensayo de cinética.....	100 -
Figura 5.1. Vista superior del filtro con quitosano impregnado con óxidos de Fe(III).-	103 -
Figura 5.2. Corte transversal del filtro con quitosano modificado.....	104 -
Figura 5.3 Planta prototipo que remueve arsénico desde el agua del embalse de la EMAAP-Q_Papallacta.....	105 -
Figura 5.4. Ciclo de tratamiento de agua cruda en la Planta prototipo.	105 -
Figura 5.5 Ciclo de regeneración del filtro de quitosano+OFH en la Planta prototipo.	106 -
Figura 5.6. Ciclo de regeneración del filtro de quitosano+OFH en la planta prototipo.....	106 -

Figura 5.7. Concentración de As_I en el primer ciclo de operación en la planta prototipo usando agua del embalse de la EMAAP-Q. Muestras de agua tomadas en la salida del filtro empacado con Q-OFH.....	- 108 -
Figura 5.8. Perfil de concentración de As durante la regeneración del Q-OFH empacado en la planta piloto.	- 110 -
Figura 8.1. Vista frontal de la Planta Piloto.	- 128 -
Figura 8.2. Vista al interior de la Planta Piloto.	- 128 -
Figura 8.3. Vista transversal del interior de la Planta Piloto.	- 128 -
Figura 8.4. Tanque de almacenamiento de agua cruda, Capacidad 2000L.....	- 128 -
Figura 8.5. Tanque de almacenamiento de agua cruda exterior, Capacidad 2000L.....	- 129 -
Figura 8.6. Cajas de encendido.....	- 129 -
Figura 8.7. Bombas de 0,25 HP de potencia.....	- 129 -
Figura 8.8. Válvulas reguladoras de caudal.	- 129 -
Figura 8.9. Filtro de carbón activado, Capacidad 10L.....	- 129 - - 129 -
Figura 8.10. Filtro con quitosano con OFH, Capacidad 16L.....	- 129 -
Figura 8.11. Tanque de almacenamiento de agua tratada, Capacidad 250L.....	- 130 -
Figura 8.12. Tanque con regenerante NaOH , Capacidad 250L.	- 130 -
Figura 8.13. Tanque para almacenar regenerante usado, Capacidad 100L.	- 130 -
Figura 8.14. Tanque para almacenar solución ácida Capacidad 50L.....	- 131 -
Figura 8.15. Rendimiento de la Planta Piloto.	140
Figura 8.16. Síntesis de esferas de quitosano e impregnación de óxidos de hierro (III). 141	
Figura 8.17. Lugar de obtención del agua cruda para la utilización en una planta piloto en el sector embalse de la EMMAP-Q.	142
Figura 8.18. Materiales de soporte orgánicos e inorgánicos utilizados en la experimentación: A) algodón-celulosa. B) quitosano en polvo, C) gránulos de zeolita, D) gránulos de carbón activado, E) gránulos de hidrotalcita y F) cinco materiales sorbentes preparados en la investigación.....	142
Figura 8.19. A) formación de las esferas de quitosano. B) quitosano en diversas fases de elaboración, C) Proceso de formación del quitosano.	143
Figura 8.20. Carátulas de los folletos de investigación editados en el CEINCI.	143

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Tipos de Resina.....	- 12 -
Tabla 1.2. Eficiencia de coagulantes en la remoción de arsénico	- 15 -
Tabla 1.3. Comparación de parámetros característicos en tecnologías con membranas.	- 18 -
Tabla 1.4 Límites permisibles de arsénico	- 35 -
Tabla 2.1. Especies Arsenicales presentes en el agua.	- 39 -
Tabla 2.2. Estabilidad y predominio de las especies de arsénico variando los rangos de pH en el medio acuático	- 41 -
Tabla 2.3. Principales minerales de arsénico.	- 52 -
Tabla 2.4 Efectos y síntomas por ingesta o contacto con arsénico.	- 56 -
Tabla 3.1. Especificaciones para medir As.....	- 71 -
Tabla 4.1. Puntos distribuidos en la laguna de Papallacta a diferentes profundidades....	- 75 -
Tabla 4.2. Puntos superficiales distribuidos en la laguna de Papallacta en el sector noreste.....	- 77 -

Tabla 4.3. Puntos muestreados a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta en el sector noreste.....	- 77 -
Tabla 4.4. Muestras acidificadas superficiales en la laguna de Papallacta cerca del borde noreste.....	- 79 -
Tabla 4.5. Muestras de Sedimentos del eje central a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta.	- 80 -
Tabla 4.6. Concentraciones de AsT en el río Tuminguina monitoreo de verano.....	- 82 -
Tabla 4.7. Muestreo del río Tuminguina y el río Coangos en invierno.....	- 83 -
Tabla 4.8. Parámetros medidos en el agua del embalse de la EMMAAP-Q Marzo del 2008.....	- 84 -
Tabla 4.9. Parámetros para las isothermas de Langmuir y Freundlich para arsénico a diferentes pH.	- 98 -
Tabla 4.10. Ensayo de cinética para arsénico y determinación del orden de reacción. -	99 -
Tabla 5.1. Especificaciones del filtro de la planta piloto.....	- 102 -
Tabla 5.2. Componentes de la planta piloto.....	- 104 -
Tabla 5.3. Parámetros de operación de la planta prototipo.....	- 107 -
Tabla 8.1.- Nomenclatura de diversos compuestos, orgánicos e inorgánicos, del arsénico (WHO, 1981).	- 126 -
Tabla 8.2.- Tecnologías propuestas por la EPA para el tratamiento de arsénico en aguas.....	- 127 -

GLOSARIO

Adsorción: Atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo.

Arsenicismo. El consumo de agua con arsénico no conlleva a casos con efectos agudos; los efectos de exposición son crónicos al ingerir pequeñas cantidades en el largo plazo.

Arsenamina, gas generado en la reacción del borohidruro de sodio en medio ácido con las diluciones que contienen arsénico, es un gas muy tóxico pero que, sin embargo, se produce en muy pequeñas cantidades.

Biopolímeros, Los polímeros de origen biológico, llamados biopolímeros, son especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y forma predominante alargada que forman parte de las paredes celulares de células animales y vegetales así como de exoesqueletos (esqueleto exterior) de invertebrados y endoesqueletos (esqueleto interior) de vertebrados.

Bioacumulación, Se basa en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas.

Capacidad de intercambio: Se define como la cantidad de iones de una resina que puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz y se expresa en equivalentes (un equivalente es el peso molecular en gramos del compuesto dividido por su carga eléctrica) por litro de resina, o por gramo

Disociación: Es un proceso cuando un compuesto iónico se separa en sus iones al disolverlo en agua.

Hidrólisis: Descomposición de un compuesto químico por acción del agua.

Ionización: Fenómeno por el que los átomos o grupos de átomos, se transforman en iones.

Lábil: Químicamente se refiere a un compuesto poco estable

Melanosis: Estado caracterizado por depósitos pigmentarios anormales de melanina u otros depósitos negros.

Polímero: es una sustancia natural o artificial formada por moléculas de elevado peso molecular, caracterizadas por la múltiple repetición de unidades que la constituyen (entre 10 mil y varios millones de unidades) en cantidad suficiente para conseguir propiedades que no varían con la adición o eliminación de una o algunas de ellas.

Punto Isoléctrico: Es el pH en que ni cationes, ni aniones, están atraídos a un mineral.

Sorción; Relativo a la adsorción o desorción.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El 8 de abril del 2003, se produjo una rotura del SOTE, el derrame ocurrió en el sector de San Juan Loma, donde el SOTE en su kilómetro 199+400 cruza el río Sucus, Reserva Cayambe Coca, de donde bajó a la laguna de Papallacta y cubrió cerca de la mitad de su superficie. El agua que abastecía a la sexta parte de la población de Quito provenía de la vertiente de esta laguna y aunque no corría un peligro inminente, existía el real riesgo de una contaminación del agua por bioacumulación de residuos hidrocarburíferos (Acción Ecológica, 2003).

En la remediación de la laguna se determinó que sus aguas estaban contaminadas además de hidrocarburos y metales pesados como arsénico, lo que provocó la inmediata discusión de especialistas, investigadores, grupos ambientales y la comunidad en general de cual era el verdadero origen de la contaminación por As, si la contaminación se debía a origen natural o si en realidad se trataba por la rotura del SOTE.

Para evaluar la contaminación del sitio, se realizaron varios monitoreos y mediciones de campo en el primer semestre del 2006, tanto de las aguas superficiales de la laguna así como también de los ríos tributarios afluentes de la misma por el equipo de investigación del Centro de Investigaciones Científicas CEINCI. Estos estudios determinaron que la principal causa de la contaminación con As, era la presencia de fuentes termales en la cuenca alta del Río Tambo, las que presentaban valores en el rango de 233 a 698 $\mu\text{g/L}$, en cambio en el Río Sucus se tuvo un contenido promedio de arsénico de 9.5. $\mu\text{g/L}$. En la laguna se midió arsénico entre 220 y 369 $\mu\text{g/L}$. Los sedimentos de

la laguna igualmente contenían arsénico en el rango de 60 a 613 mg/kg (Cumbal *et al.*,2007).

En muestras de sedimentos de las orillas de la Laguna, se pudo observar valores que en su mayoría fueron superiores a los 190 mg/Kg. Sin embargo, estas concentraciones no fueron medidas en las cercanías de la desembocadura del río Tambo, atribuyéndose este fenómeno a las constantes crecidas en la época lluviosa.

Considerando esta problemática, se hace necesario desarrollar materiales sorbentes emergentes que selectivamente remuevan compuestos arsenicales desde las aguas de la laguna y vertientes.

1.1 AREA DE ESTUDIO Y CONDICIONES AMBIENTALES.

La laguna de Papallacta se encuentra situada en el Cantón Quijos, Provincia del Napo (Figura 1.1), ubicada entre los paralelos 00° 22'30"y 00° 22'56" de latitud sur y entre los meridianos 78°09'17"y 78°10'01" de longitud occidental, a una altura promedio de 3367 m.

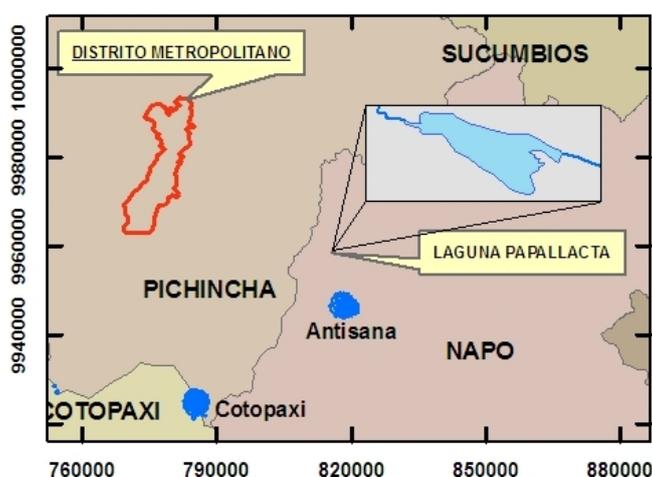


Figura 1.1. Localización geográfica de la laguna de Papallacta en coordenadas UTM PSAD56 Zona 17S. Escala 1:1700.000

Se cree que la laguna se formó debido al represamiento de un flujo joven denominado Antisanilla producido en 1760 (Bourdon *et al.*, 2002). El centro de emisión de este flujo está ubicado a unos 10Km al noroeste del volcán Antisana y está asociado a la actividad de la caldera Cachana [Hall, M. & Mothes, 1994a]. Las precipitaciones en la zona de Papallacta varían de 600 a 1600 mm y las aguas de la laguna gozan de una buena aireación por los fuertes vientos en dirección noroeste. A la laguna de Papallacta llegan vertientes superficiales y el río Tambo. El río Tambo nace en las estribaciones de la Cordillera Real y tiene como su principal tributario al río Sucus. La laguna se filtra por un filtro natural conformado por roca volcánica, y kilómetro y medio abajo brota y forma la vertiente que se une con el río Tuminguina. El área de estudio se detalla en la Figura 1.2

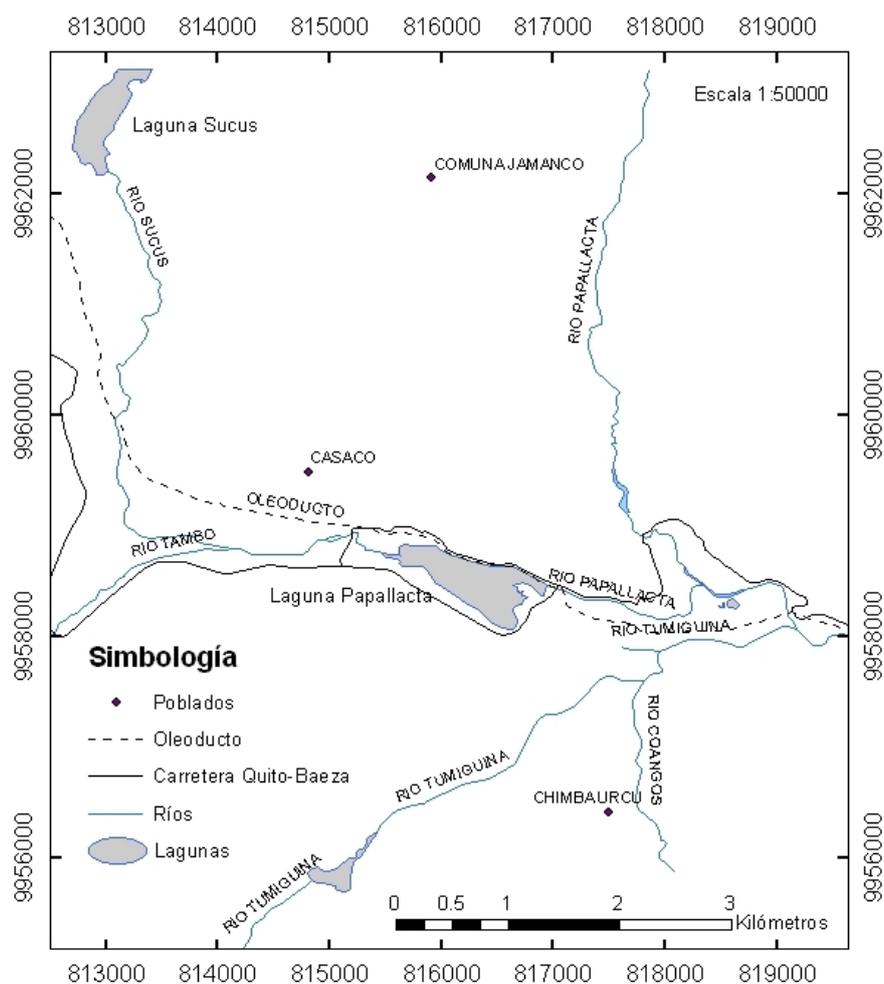


Figura 1.2. Área de estudio incluyendo las lagunas de Papallacta y Sucus y los ríos Tambo, Sucus y Tuminguina, en coordenadas PSAD 56 UTM zona 17S.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

- Preparar sorbentes híbridos para la remoción selectiva de arsénico, aplicados a descontaminación de aguas en el laboratorio y su aplicación en una planta piloto.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorear y analizar el arsénico en las aguas de la Laguna de Papallacta y fuentes geotermales en las inmediaciones de la laguna.
- Sintetizar esferas de quitosano cargadas con óxidos de Fe (III).
- Conducir ensayos en columnas de lecho fijo y piloto usando las esferas de quitosano impregnadas con óxidos de Fe (III) en aguas contaminadas con arsénico.
- Obtener la cinética del transporte del arsénico desde el agua hasta el sorbente híbridos.
- Operar una planta prototipo para remover arsénico desde las aguas de la vertiente de la laguna de Papallacta.

1.2.3 METAS DEL PROYECTO

- Determinar el grado de contaminación por arsénico en la Laguna de Papallacta y en los sedimentos.

-
- Elaboración de mapas 1:10000 de la Laguna de Papallacta en el que se incluya las concentraciones de arsénico total en agua y de los sedimentos.
 - Investigar un método de impregnación de óxidos de Fe (III) en las esferas de quitosano para lograr un mayor contenido de óxidos.
 - Experimentar en el laboratorio, la eficiencia en la remoción de arsénico usando columnas de lecho fijo empacadas con quitosano modificado.
 - Determinar en el laboratorio las constantes cinéticas para la sorción del arsénico desde la fase líquida hacia la fase sólida mediante ensayos en lotes.
 - Elaborar y publicar un artículo sobre el estudio realizado enfatizando los resultados obtenidos.

1.3 PROCESOS CONVENCIONALES PARA REMOVER As DE AGUAS DE BEBIDA

El agua potable se puede definir como aquella agua que puede ser consumida en cualquier cantidad deseada sin tener efectos negativos en la salud, este factor no indica que el agua potable, necesariamente, pueda tener un buen sabor (Herane, M. F., 2007). Se han propuestos numerosas métodos para reducir el arsénico del agua de bebida, tanto de origen natural como el de origen antrópico. No obstante, la inmensa mayoría suponen un alto costo a la vez que un complicado uso y mantenimiento. Los tratamientos desarrollados describen diversos mecanismos mediante los cuales puede removerse el arsénico, entre ellos cuando se combinan sus oxiácidos y oxianiones con metales como el hierro y aluminio, principalmente. Estos metales pueden adsorber el arsénico ya que precipitan masivamente en forma de hidróxidos.

Existen alrededor de 14 tecnologías para remover el arsénico del agua, con eficiencias que van desde 70 hasta 99%. Los métodos de coagulación-floculación y ablandamiento con cal son los más usados en grandes sistemas y no se emplean exclusivamente para remover el arsénico (Sandoval L.& Jáuregui L.). En pequeños sistemas se aplica el intercambio iónico, alúmina activa (Chwirka *et al.*, 2000), ósmosis inversa (Viraraghavan *et al.*, 1999), nanofiltración (Kang, M *et al.*, 2001) y electrodiálisis inversa (<http://ingenieroambiental.com.ar>), coagulación mejorada con sulfato de aluminio y cloruro férrico (Cheng *et al.*, 1994, Hering *et al.*, 1997). Las tecnologías emergentes son las que emplean arena recubierta con óxidos de hierro (Benjamín *et al.*, 1996), hidróxido férrico granular (Driehaus *et al.*, 1998), empaques de hierro (Sandoval L.& Jáuregui L.), filtración con zeolita (Mineralogía y geoquímica ambiental) y remoción convencional de hierro y manganeso (Sandoval L.& Jáuregui L.). La eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial, del estado de oxidación del arsénico y del pH.

A continuación se mencionan las tecnologías más importantes para remover arsénico.

1.3.1 PROCESO: SORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO

1.3.1.1 Alúmina activada

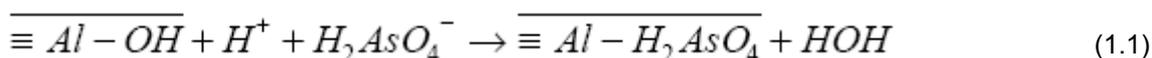
En la práctica industrial la alúmina activada se fabrica calcinando una alúmina hidratada. Cuando se calcina el hidróxido de aluminio y óxido de aluminio, se pueden formar diferentes tipos de alúminas activadas dependiendo de las condiciones en que se realice el proceso. Estas alúminas presentan grandes valores de superficie específica, bajos grados de cristalización y grandes volúmenes de poro con una distribución de tamaños de poro definida. Como consecuencia de este rango de propiedades físicas, pueden tener diversos usos.

La alúmina activa típica usada en el tratamiento de agua es una mezcla de óxidos de aluminio amorfo y gama (γ Al₂O₃), preparada por calcinación de

hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a temperaturas entre 300 y 600 °C. Su área superficial va de 50 a 300 m^2/g (Rivera M., 1998).

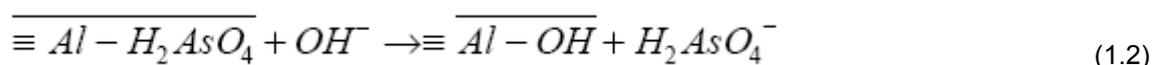
La alúmina se carga positivamente al ser tratada con una solución ácida derivando así en una adsorción efectiva de los aniones en solución. La alúmina activada es altamente selectiva para As(V), siendo la eficiencia de remoción de arsénico mayor de 95%. La remoción del arsenato ocurre bajo condiciones moderadamente ácidas (pH 5,5-6), donde las superficies de la alúmina están protonadas. Su alta selectividad constituye un problema para la regeneración (pérdida de 5 a 10% de la capacidad de adsorción/ciclo) de la superficie de tratamiento. (Castro de Esparza M. L., 2006)

Clifford (1990) propuso un modelo que describe el mecanismo de adsorción de aniones en alúmina activa. En el que se supone que la superficie hidroxilada de la alúmina se ve sujeta a protonación y desprotonación, y que en ella se llevan a cabo las siguientes reacciones de intercambio de ligandos para la adsorción de H_2AsO_4^- en solución ácida. El símbolo $\equiv\text{Al}$ representa la superficie de la alúmina y la barra superior denota la fase sólida.



La regeneración se realiza cuando la alúmina ha adsorbido la masa máxima de contaminante, es importante determinar este parámetro con personal calificado para dar inicio a la regeneración con soda cáustica, enjuagado, y luego neutralizado con ácido

La ecuación para la desorción de arseniatos con hidróxido es:



Los procesos con alúmina activa son sensibles a cambios en el pH y los aniones se adsorben mejor a valores de pH menores a 8.3, el valor típico de

punto de carga cero (PCC), en el que el valor del pH es tal que se adsorben igual número de protones que de hidroxilos (Sakata, 1987); bajo el PCC la superficie de la alúmina tienen una carga neta positiva y existen protones en exceso (Kinniburgh, d. and Jackson, M, 1981). Arriba de su PCC, la alúmina es predominantemente un intercambiador catiónico, aunque su uso como tal es poco usual en el tratamiento de agua.

Para regenerar el adsorbente contaminado con arsénico se usa una solución de NaOH. Debido a que la alúmina es tanto intercambiador aniónico como catiónico, los iones sodio (Na^+) se intercambian por protones (H^+), los cuales se combinan inmediatamente con iones oxhidrilo (OH^-), para formar H_2O en solución regenerante alcalina. Para restaurar la capacidad de adsorción de arseniatos, la alúmina básica es acidificada poniéndola en contacto con un exceso de HCl o H_2SO_4 al 5 % diluido.

Su principal inconveniente en sistemas pequeños es la regulación del pH, ya que si no se realiza de forma adecuada ocasionaría un cambio significativo en la química de las aguas. A continuación se presenta la Figura 1.3 donde se aprecia ensayos de la USEPA con alúmina activa; el ensayo se realizó hasta alcanzar $50\mu\text{g/L}$ que es, el máximo nivel de contaminación (MCL). Notar que los óxidos de aluminio no remueven arsenitos.

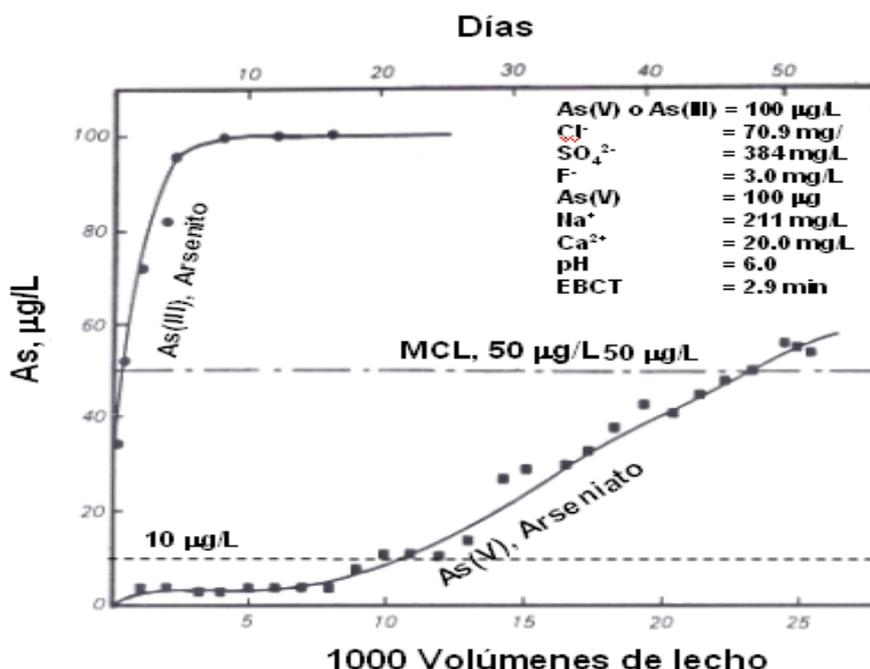


Figura. 1.3. Ensayos de remoción con alúmina activa: Comparación entre historiales As (III) y As (V).

Fuente: Phyllis Frank and Dennis Clifford, 1986, USEPA Report.

La diferencia en las propiedades de los iones de Al (III) y de Fe(III) es atribuida a sus configuraciones electrónicas. Mientras el Al (III) presenta una configuración electrónica similar a la del neón [$1s^2 2s^2 2p^6$] y que corresponde a un ácido fuerte de Lewis, el Fe(III) es considerado como un ácido de Lewis relativamente débil, con un orbital 3d incompleto [$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$]. De esta manera, la formación de complejos de esfera interna entre el As(III) y el Fe(III) es favorecida, mientras que la complejación entre el $HAsO_2$ y átomos de Al(III) es prácticamente inexistente porque el par de electrones libres provienen del As, que es un átomo relativamente débil y que por lo tanto no puede perturbar la estructura electrónica del ácido fuerte, Al(III). (Cumbal, 2008)

Ventajas:

- Alta remoción de As(V) aún con altos TDS, eficiencia del 95%
- Tecnología comercial disponible

Desventajas:

- Competencia del As con sulfatos, cloruros, fosfatos, seleniatos y fluoruros por los sitios de adsorción, si se encuentran presentes en niveles considerables.
- Ajuste de pH.
- Problemas de regeneración: 5-10% pérdida de capacidad de adsorción en cada aplicación del tratamiento.
- Problema manejo de químicos.
- Contaminación con sólidos suspendidos.
- Problemas con efluentes potencialmente peligrosos.
- El dispositivo puede acumular microorganismo, principalmente bacterias si no se realiza una desinfección posterior.

1.3.1.2 Resinas de Intercambio iónico.

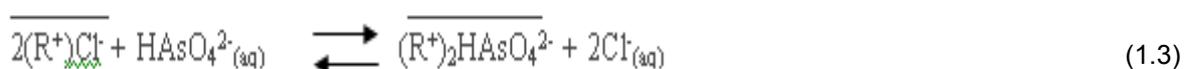
El intercambio iónico es el proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre fase líquida y sólida donde no hay un cambio permanente en la estructura del sólido. La solución se pasa a través del lecho hasta que se satura y comienza la fuga de contaminantes. En ese momento la resina (fase sólida) se reactiva con una solución de regenerante que lleva los contaminantes retenidos para disposición como efluente líquido (D'Ambrosio, 2005). Por lo que, intercambio iónico es un método de tratamiento de punto de entrada, donde primero se inyecta un oxidante, como por ejemplo cloro, para asegurar la oxidación de As (III) a As (V), considerado un tiempo de contacto adecuado entre el As y el oxidante. Para una mayor efectividad del intercambio iónico se debe hacer una etapa de pre-procesamiento con un filtro de carbón

activado granulado dado que la resina es envenenada con cloro, hierro, manganeso y con la mayoría de sustancias orgánicas presentes en el agua (Galindo, 2005).

En el intercambio iónico para remoción de As es importante considerar los efectos de competencia entre iones y la neutralización del agua residual. Los sulfatos, sólidos disueltos, selenio, flúor y nitratos compiten con el arsénico, y pueden afectar considerablemente la eficiencia del intercambio.

Las tecnologías más modernas de intercambio iónico son las de lecho empacado con regeneración en contracorriente, que minimizan el exceso de regenerante y aumentan la eficiencia de cada regeneración. Los nuevos desarrollos tienden a buscar resinas cada vez más específicas pero se debe prestar mucha atención a las fugas que puedan ocurrir y la disposición del efluente de regeneración y de la resina. (D'Ambrosio, 2005)

Una de esas tecnologías es el intercambio iónico con resinas, el As (V), puede ser removido por una resina de intercambio cargada con cloruro, a pH por encima del neutro. El As(V) a este pH se presenta como un anión divalente, favoreciendo su remoción selectiva. La ecuación (1.3) describe la reacción de captura de As(V).



Donde:

(R⁺) es el Grupo Funcional



En la Tabla 1.1 se proporcionan las composiciones de las propiedades de resinas típicas de intercambio de aniónico, con su grupo funcional.

Tabla 1.1 Tipos de Resina

Resina	IRA-900	IRA-958
Estructura (Unidad Repetitiva)		
Grupo Funcional	Amonio Cuaternario	Amonio Cuaternario
Matriz	Polistereno, macroporoso	Poliacrilico, macroporoso
Capacidad (meq/resina seca)	3.6	3.4
Fabricante	Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA, USA	Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA, USA

Fuente: Adaptado de Sengupta, A. K. Environmental Separation of Heavy Metals. Engineering Processes.

Por otra parte, la remoción del arsénico con resinas de intercambio iónico son relativamente independientes del pH y la concentración inicial es removida en un 85-100%. Las ventajas de las resinas de intercambio iónico son su fácil regeneración con el cloruro de sodio, su amplio rango de pH y el mejoramiento de la calidad de agua por la remoción de cromato, selenato, nitrato y nitrito. Este método es relativamente costoso y la regeneración de la resina produce lodos ricos en arsénico (EPA.1997; Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P.,2001; Vance, D.,2001)

En el intercambio iónico se debe considerar:

- El pH.
- Otras especies iónicas (sulfatos, cloruros, hierro, etc.)
- Capacidad de intercambio (g As/ L de resina)
- Tipo, concentración y tipo de inyección del regenerante.

- Cantidad de regenerante por ciclo.
- Saturación de resinas por materia orgánica o particulada.
- Posibilidad de reutilización del regenerante.

Ventajas:

- Tecnología sólo apropiada para sistemas con sulfatos <25 mg/l y TDS<500 mg/l.
- Eficiencia del 95%.
- No se requiere ajuste de pH.
- Bueno para aguas con alto As, pH, bajos sulfatos y bicarbonatos.
- Buena remoción de nitratos y cromatos.

Desventajas:

- Los sulfatos, TDS, selenio, flururos y nitratos compiten con el arsénico y afectan su adecuado desempeño.
- Sólidos suspendidos y precipitados de hierro tapan el medio.
- No remueve As (III).
- Alto costo de inversión y operación.
- Problema de generación de efluentes potencialmente peligro.

1.3.2 PROCESO: PRECIPITACIÓN QUÍMICA.

1.3.2.1 Coagulación / Filtración.

El proceso de coagulación y filtración es aquel donde el material disuelto, suspendido o en forma coloidal se transforma, resultando en partículas sedimentables por gravedad o posibles de ser filtradas (Degremont, 1979)

El principal propósito de la coagulación es de alterar la carga superficial de los coloides de manera que estos se logren adherir unos con otros, de esto se puede determinar tres puntos clave para determinar la naturaleza del coagulante:

- Ser un *catión trivalente*. Dada la naturaleza de los coloides (cargados negativamente) es necesario la aplicación de un catión para que logre neutralizar la carga coloidal.
- *No ser tóxico*, requerimiento indispensable para el agua potable.
- Debe de ser *insoluble en el rango de pH neutro*. El coagulante añadido debe precipitar y, de esta forma, no dejar iones en el agua.
- Esta precipitación permite realizar una mejor remoción de los coloides

En las plantas de tratamiento de agua el As (V) puede ser removido en forma efectiva por coagulación con sales de Fe (III), estas sales se hidrolizan formando hidróxidos en las cuales el As (V) se adsorbe y coprecipita (Herane, M. F., 2007). El tipo de coagulante y dosis empleadas, así como también los altos o bajos rangos del pH ocasionan que la eficiencia decaiga significativamente. De acuerdo con la literatura científica, aguas naturales con gran cantidad de coloides requieren de altas concentraciones de coagulantes para lograr buenas eficiencias de remoción.

En la Tabla 1.2 se detalla la eficiencia de los coagulantes más comercializados.

Tabla. 1.2. Eficiencia de coagulantes en la remoción de arsénico

Coagulante	Arsenato,	pH	Arsenito,	pH
	As(V)		As(III)	
	Remoción (%)		Remoción (%)	
sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	100	<9.0	20	<9.0
sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	90	<7.0	50	<7.0

Fuente; Castro de Esparza, M. L., "Remoción de arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos, *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*, Mexico City, 20-24 June 2006

La remoción de arsénico con procesos convencionales de coagulación con sales de aluminio y hierro es dependiente de la concentración inicial del As, el pH del agua tratada, y el tipo y la dosis del coagulante. (Cheng *et al*, 1994-Hering, J *et al*, 1997).

1.3.2.2 Coagulación/Adsorción.

La Adsorción es un proceso mediante el cual se extrae compuestos de interés desde una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). De manera que la adsorción es un fenómeno superficial.

La sustancia que se encuentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros (Leyva-Ramos & Genkoplis, 1985; Tien, 1994).

La separación puede producirse debido a que diferencias de peso molecular o polaridad dan lugar a que unas moléculas se adhieran a la superficie más fuertemente que otras (McCabe *et al.*, 1991).

La adsorción se puede clasificar en dos tipos en función de las fuerzas responsables de la adhesión.

- La adsorción física suele ser resultado de fuerzas de Van der Waals, con lo que por naturaleza al ser la unión bastante débil la adsorción física puede ser reversible ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración.
- La adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible.

Los minerales adecuados para la remoción de arsénico por adsorción son los que tienen una adecuada afinidad química con el arsénico, así como con sus formas hidrolizadas que propician interacciones electrostáticas con el mismo. En contrario, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase ínterpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una “solución” con la segunda, como se puede apreciar en la Figura 1.4 (Procesos de adsorción).

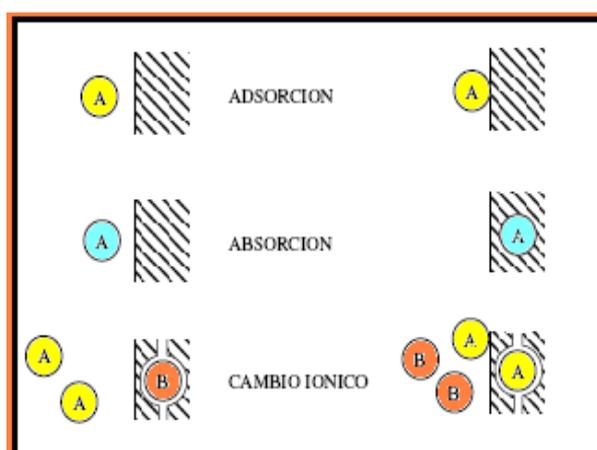


Figura. 1. 4. Diversos procesos de sorción

Fuente: (Appelo and Postma, 1993)

La remoción de arsénico por coagulación / adsorción son sales de Fe y Al, depende de las características del agua y del proceso de tratamiento. El sulfato de aluminio es uno de los más usados en el tratamiento del agua, en

gran medida a su bajo costo y de su manejo relativamente sencillo (Avilés, M. & Pardón, M., 2000), aunque también se utilizan otros productos como sulfato ferroso, sulfato férrico y cloruro férrico (Mozziconacci *et al.*, 1998).

La investigación realizada por Cheng *et al.*, usando dosis de coagulantes de 10, 20 y 30 mg/L a valores de pH de 7,0; 6,3 y 5,5 muestran que la remoción del arsénico es dependiente del pH, de la dosis del coagulante y de la turbiedad del agua cruda. Un alto nivel de turbiedad puede afectar a la remoción de As(V), pero esta mejora en forma significativa cuando se usan dosis óptimas de coagulantes (para la remoción de la turbiedad) menores de 20 mg/L. De los dos coagulantes empleados, el cloruro férrico es más efectivo que el sulfato de aluminio (considerando dosis similares en peso). La remoción de As(V) con sulfato de aluminio es dependiente del pH (mejores resultados a pH menores de 7), mientras que la remoción de arsénico con cloruro férrico es menos dependiente del pH y mejora con dosis mayores del coagulante (Cheng *et al.*, 1994)

La remoción de As(V) con cloruro férrico a pH 8-9 disminuye cuando hay presencia de materia orgánica. La eficiencia de la remoción de As(III) con cloruro férrico se afecta con la composición del agua, la presencia de sulfato (a pH 4-5) y materia orgánica natural (a pH 4-9). Durante la remoción del arsénico son importantes los procesos de oxidación de las formas de As(III) a As(V) y de su adsorción del hidróxido férrico amorfo formado durante la coagulación. (Hering *et al.*, 1996)

1.3.3 PROCESO: MEMBRANAS

1.3.3.1 Nanofiltración

En estos procesos de separación se utilizan membranas semipermeables que permiten el paso de agua y separan ciertos solutos. Existen varios tipos de membranas clasificadas de acuerdo al tamaño de elementos a separar, como se detalla a continuación en la Tabla 1.3:

Tabla 1.3. Comparación de parámetros característicos en tecnologías con membranas.

Membrana	Rechaza monovalentes	Rechaza multivalentes	Rechaza orgánicos	Sólidos suspendidos	Presión de operación promedio bars
microfiltración	No	No	Parcial	Si	3 bars
ultrafiltración	No	No	Si	Si	7 bars
nanofiltración	Poco	Si	Si	Si	3 a 10 bars
ósmosis inversa	Si	Si	Si	Si	10 a 20 bars

Fuente: (D' Ambrosio, at.2005)

Las membranas de nanofiltración debido a su pequeño tamaño de poro, pueden remover As (III) y As (V) (remoción más efectiva), ya que estos compuestos se hallan entre los 0.001 y 0.005 micrones. El principal problema de este tratamiento es el taponamiento de los nanoporos con más regularidad que en las membranas de micro o ultrafiltración (ósmosis inversa). La nanofiltración ha logrado reducciones de arsénico de alrededor del 65%, además hay que mencionar que la nanofiltración puede ser llevada a cabo a presiones menores que la ósmosis inversa, lo que se traduce en menores costos de mantenimiento y operación (<http://ingenieroambiental.com.ar>).

1.3.3.2 Osmosis Inversa

La tecnología de ósmosis inversa se basa en la utilización de una bomba de alta presión, que aplica a la solución concentrada una presión ligeramente superior a la presión osmótica, se invierte el sentido del flujo del solvente a través de la membrana, para aplicar dicha presión se necesita una presión superior entre 5 y 20 veces la presión osmótica. La cantidad de agua de producto es función directa de la presión del agua de alimentación y la temperatura.

Las membranas constituyen el medio encargado de efectuar la separación de soluto del solvente en el que se halla en solución.

Proporciona eficiencias de remoción de 95% cuando la presión de operación es de 1 psi ideal (75 a 250 psi). La remoción del arsénico es

independiente del pH y de la presencia de otros solutos. La membrana requiere que el agua a tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica. (EPA, 1997; Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P., 2001).

La remoción de contaminantes inorgánicos, incluidos el arsénico, se logra mediante este sistema de alta (400 psi) y baja presión (200 psi), con capacidad de tratar 1.82 L/s de agua. Estos sistemas remueven As(V) entre 91 a 98% de alta presión y entre 77 a 87% en los de baja presión. La eficiencia de remoción para el As(III) en los sistemas de alta presión es de 63% a 70% y en los de baja presión, 12% a 35%. Con diferentes tipos de membrana, la remoción de As(III) y As(V) varía entre 46% a 75% para concentraciones iniciales de As(III) de 0.04 a 1.3 mg/L. En concentraciones de 0.11 a 1.9 mg/L con el mismo tipo de membrana, se obtiene mayor eficiencia en la remoción de As (V) 98% a 99% (*Viraraghavan, T., Subramanian, S., Swaminathan, V., 1994*).

Osmosis inversa/ nanofiltración

Ventajas:

- Pueden llegar a remoción >95%.
- Es muy efectiva si se trata de remover otros compuestos y TDS total.
- El equipamiento es compacto y automatizado

Desventajas:

- La baja recuperación de agua lleva al aumentar el caudal de agua cruda.
- Descarga de concentrado de agua presenta un problema serio.
- El As (III) no se remueve mayormente.

- Una mayor inversión de capital y cuidado en el pre-tratamiento.
- La remoción de As mediante osmosis inversa presenta problemas al tratar aguas de alta salinidad.

1.3.3.3 Electrodialisis Reversible

Es una tecnología relativamente nueva, aceptada para la remoción de As, su principal inconveniente son los costos de operación altos por el uso de energía, consiste en el envío de una corriente continua que permite la transferencia de iones a través de una membrana selectiva permeable a cationes y aniones. Las membranas se encuentran distribuidas entre electrodos opuestos alternando membranas de intercambio iónico catiónicas y aniónicas. Así es donde se restringe la movilidad de cationes y aniones resultando en juegos de compartimientos alternados que contienen agua con alta y baja concentración de iones. Los iones migran de una solución más diluida a una más concentrada.

Se puede tener una eficiencia de remoción hasta de 80%. En un efluente de 0,021 mg/L de arsénico se obtuvo una concentración residual de 0,003 mg/L. El porcentaje de recuperación del agua tratada es de 20 a 25% con respecto al afluente, lo que lo convierte en un problema para las regiones que tienen escasez de agua. Esta técnica no es competitiva con respecto a los métodos de ósmosis inversa y nanofiltración en cuanto a costos y eficiencia del proceso (EPA, 1997).

La electrodiálisis reversa se basa en este proceso con reversión periódica de la polaridad de los electrodos y por lo tanto la dirección de pasaje de los iones, logrando así una baja contaminación, minimizando la necesidad de pre-tratamiento.

Ventajas:

- Puede alcanzar una remoción >80%

Desventajas:

- Se necesita una inversión de capital mayor y un especial cuidado en el pre-tratamiento.
- No es competitivo respecto al costo con la ósmosis inversa y la nanofiltración.
- El porcentaje de recuperación del agua tratada es de 20 a 25% con respecto al efluente tratado

1.4 FACTORES A TENER EN CUENTA EN LA SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS

Para seleccionar una tecnología, se recomienda tener en cuenta los factores a continuación enunciados para la etapa de evaluación de una tecnología a utilizar:

Los **Técnicos**, se hace indispensable una caracterización completa del agua a tratar incluyendo todos los iones o elementos que puedan afectar el funcionamiento o la eficiencia para cada tecnología a evaluar (por ejemplo hierro, alcalinidad, etc.). El hierro presenta una alta afinidad con el arsénico, por lo que si, el contenido es alto se puede pensar en utilizar un sistema de adsorción como arena verde o similar. En casos de que el contenido de As sea alto se prefiere un sistema de coagulación/filtración, mientras que para bajos contenidos se preferirá sistemas de membranas o intercambio iónico.

Ambientales, la disposición y generación de efluentes donde se pone a consideración los costos de adecuación, transporte y disposición final. De los cuales se deben neutralizar aquellos que contengan el arsénico removido del agua de aquellos que no presenten toxicidad, así como se debe tener en cuenta el manejo de los químicos involucrados en los distintos procesos.

Los **Económicos**, donde se debe considerar principalmente los costos operativos (equipamiento, mano de obra, costo de energía, operaciones de lavado y limpieza eventuales etc.) En el costo de equipamiento dependerá del grado de automatismo especificado, duración y vida útil esperada, materiales seleccionados, redundancia de equipamiento.

Los de **Factibilidad**, donde se recomienda realizar estudios piloto o de laboratorio que confirmen la factibilidad de las tecnologías preseleccionadas, así como la evaluación de la combinación de más de una tecnología de ser necesario, asegurando así la confiabilidad permanente de la calidad del agua tratada obtenida.

1.5 TECNOLOGÍAS EMERGENTES PARA REMOVER EL As DESDE AGUAS DE BEBIDA.

Existen diferentes tecnologías emergentes para remover arsénico desde las aguas de consumo humano. Varias de estas nuevas tecnologías utilizan los óxidos de Fe(III) como el material sorbente.

Los óxidos de Fe(III) son sorbentes apropiados para la remoción de As porque presentan afinidad química con el metaloide y sus formas hidrolizadas; propiciando interacciones electrostáticas, así como propiedades de ácido – base de Lewis (LAB) en los grupos funcionales de los óxidos de Fe(III) que son dependientes del pH. (Dzombak & Morel, 1990 , Stum, W. & Morgan,1996)

Los óxidos de Fe(III) hidratados (OFH) tiene su capacidad de capturar contaminantes, principalmente de carácter aniónico por su comportamiento

como ácido débil presentando de esta manera valores $pK_1= 6.5$ y $pK_2= 9$ (Ratnaike, 2003).

La alta relación área superficial y volumen de estas partículas genera cinéticas muy favorables para la sorción selectiva, reacciones redox, reacciones ácido-base y propiedades magnéticas (Cumbal 2008). Su utilización se ve limitada, como sorbente alternativo del arsénico, debido a que su pH alcalino tiende a precipitar el hierro, disminuyendo de esta manera el contenido del metal en el sorbente.

En la Figura 1.5 se observan los grupos funcionales positivos $\equiv \text{FeOH}_2^+$ pH ≤ 4 , neutros $\equiv \text{FeOH}$ pH de 6.5 – 8.5 y negativos $\equiv \text{FeO}^-$ pH ≥ 11 de los óxidos de hierro hidratado. Consecuentemente a pH ≤ 4 remueve arseniatos por un efecto combinado de interacción electrostática e interacción ácido-base de Lewis predominando el grupo funcional positivo y consecuentemente los OFH remueven ligantes inorgánicos y orgánicos (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc.). En el rango de pH de 6.5 a 8.5 inmoviliza arsénico por interacción ácido-base de Lewis, los grupos funcionales neutros de las partículas de OFH capturan arsenitos no ionizados (HAsO_2) y a pH ≥ 11 los grupos funcionales de los OFH exhiben carga negativa y pueden remover cationes metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , etc.) (Cumbal, L. & SenGupta, 2005).

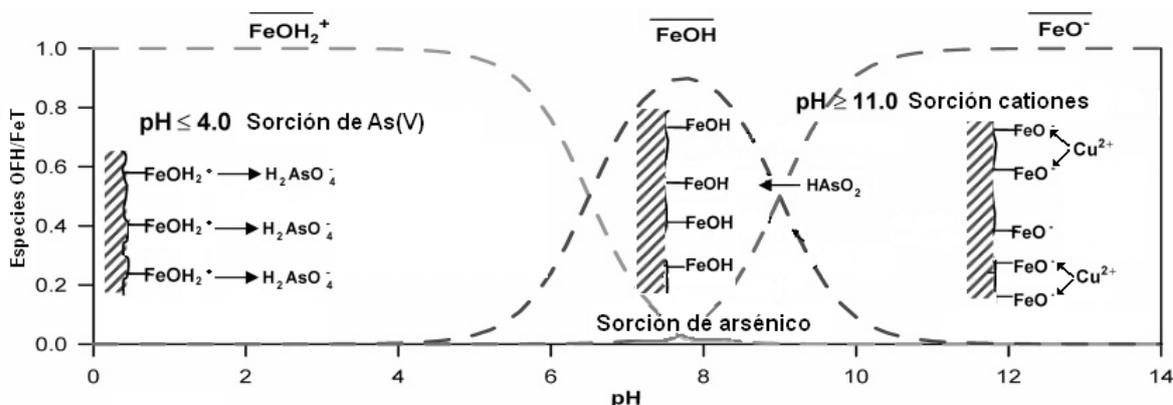


Figura. 1.5. Especiación de los grupos funcionales de los óxidos de Fe a diferentes pH.

Fuente: Cumbal L, Desarrollo de una tecnología para la recuperación de la Laguna de Papallacta contaminada con arsénico y metales pesados usando materiales sorbentes emergentes, Reporte Técnico, CEINCI, Quito, Junio 2008

Los métodos de preparación de las partículas de óxidos de Fe(III) son fáciles y ambientalmente amigables, sin embargo estas partículas diminutas no pueden ser utilizadas en columnas de lecho fijo, barreras reactivas, ni en ninguna configuración tipo flujo pistón, debido a que causan elevadas caídas de presión y porque no son durables. El encapsulamiento de las partículas de óxidos de Fe(III) en materiales soporte mejora sus propiedades hidráulicas y mecánicas y las vuelve químicamente más estables.

1.5.1 HIDRÓXIDO FÉRRICO GRANULAR

El hidróxido férrico granular (GFH) es un β -FeOOH ligeramente cristalino, que forma una suspensión de hidróxido de hierro, de forma irregular, cuyos granos llegan a medir hasta 2mm. Su área superficial específica es de 250 – 300 m²/g, con una porosidad de 75-80% y una densidad en agua saturada de 1.32 g/cm³. El (GFH) es preparado de una solución de cloruro férrico por neutralización y precipitación con hidróxido de sodio. El hidróxido de férrico precipita, para ser lavado varias veces con agua desmineralizada, y ser centrifugado y granulado por un proceso alto de presión (Driehaus *et.al.*, 1998).

La aplicación de GFH determinó una gran capacidad de tratamiento de 30.000 - 40.000 volúmenes de lecho, hasta llegar a la norma recomendada por WHO de 10 μ m/L de arsénico en las aguas de bebida. El residuo de esta técnica es un desecho sólido, enriquecido con arsénico; los lodos residuales está en el rango de 5-25 g/m³ de agua tratada, mientras que la adsorción por alúmina activa reporta un rango de 50-200 g/m³ de agua tratada (Driehaus *et.al.*, 1998). Esta técnica fue desarrollada en la Universidad Técnica de Berlín (Alemania) y es un método sencillo y efectivo.

Las superficies de las partículas del hidróxido de hierro granular adsorben As (V), en procesos dependientes del pH, y disminuyen la capacidad de adsorción con el incremento de este. El pH durante el tratamiento debería

ser menor que el PCC para facilitar la atracción electrostática, (Aragon, A. and Tomas B., University of New México)

Comparando con la alúmina activa, esta técnica es mucho más eficiente porque la carga es 10 veces mayor (promedio de carga alrededor de 2g As/Kg de peso seco) (Castro de Esparza, M. L, 2006). Al comparar este método con la floculación, se ha demostrado que éste ofrece alta confiabilidad operacional, mínimo de energía y bajos niveles de inversión en la planta. Su desventaja es que la producción es relativamente costosa (Jekel *et. Al*, 2000).

Por otra parte, las partículas de óxidos de hierro son excelentes adsorbentes, de especies químicas, incluyendo iones metálicos (Breeuwsma and Lyklema, 1973; Kinniburgh et al, 1975) aniones inorgánicos (Hingston, 1981) y algunos compuestos orgánicos (Tipping, 1981). Los óxidos de Fe(III) hidratados (HFO) exhiben excelentes propiedades conducentes a la captura selectiva contaminantes traza por su comportamiento de ácido débil. La dificultad de separar los óxidos de hierro saturados con arsénico de la fase acuosa y la regeneración o disposición de los lodos resultantes es el principal inconveniente de usar óxidos de hierro puros en polvo.

1.5.2 ARENAS ACONDICIONADAS CON ÓXIDOS DE HIERRO.

Los sistemas de filtración tratan el agua al pasarla a través de materiales porosos como la arena, roca y ladrillo para eliminar y retener contaminantes. Para la eliminación del arsénico, estos sistemas involucran múltiples cámaras de filtración que contienen medios especialmente preparados para eliminar el arsénico. La implementación consiste en una cubeta que se llena con arena de río y una matriz de hierro compuesto. La arena filtra partículas gruesas e imparte estabilidad mecánica, mientras que la matriz de hierro compuesto elimina el arsénico inorgánico. El agua se traslada a una segunda cubeta donde se vuelve a filtrar a través de arena de río gruesa, más carbón de madera para eliminar materiales orgánicos, y finalmente a

través de arena de río fina con astillas húmedas de ladrillo para eliminar partículas finas y estabilizar el flujo de agua (National Academy of Sciences, 2008).

La tecnología utiliza arena rodeada de óxidos de hierro como material para absorber el arsénico. Es ideal para uso doméstico, dada que su capacidad para eliminar arsénico en 100 litros de agua por día es suficiente para cubrir las necesidades diarias de veinte personas.

Ventajas:

- Eliminación eficaz de arsénico.
- No utiliza productos químicos para la filtración.
- Produce aproximadamente 50 litros de agua limpia al día para el uso doméstico

Desventajas:

- No es de uso fiable para eliminar patógenos.
- El usuario no puede determinar independientemente si es necesario el reemplazo.
- La arena modificada exhibe una baja capacidad de remoción y los sitios para la sorción solo son superficiales.

1.5.3 CELULOSA IMPREGNADA CON ÓXIDOS DE FE(III).

La celulosa es una larga cadena polimérica que tiene un peso molecular variable, está considerada como un biosorbente importante, en gran medida por sus características de porosidad, hidrofiliidad y alta superficie de área.

(Xuejun *et al*, 2005). Su fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$, cuyo valor mínimo es de $n=200$

Actualmente, se encuentran ampliamente usados como intercambiadores de iones, material de empaque para cromatografía, adsorbentes de metales pesados y proteínas, aditivos cosméticos, y de transporte para la inmovilización de enzimas.

La celulosa tiene uno de los procesos menos costosos en comparación con la filtración a través de membranas, es más fácil y seguro de llevar en comparación a la contaminación producida por el lodo de la precipitación, y más versátil que el intercambio iónico debido a su alta selectividad sobre As (III) y (V), sin necesidad de un pre o post tratamiento. Estudios previos reportan contenidos de hierro de hasta $468 \mu\text{g Fe(III)/g}$ celulosa, obtenidos luego de 7 ciclos de impregnación. En la Figura 1.6 se detalla la estructura repetitiva de la celulosa.

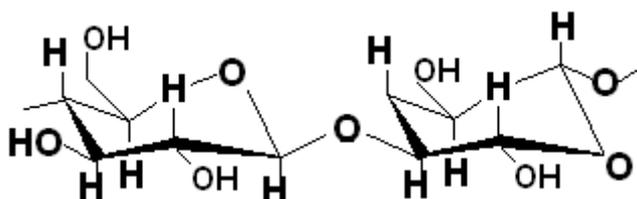


Figura 1.6. Estructura química de la celulosa

1.5.4. ZEOLITA

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que responden a la fórmula general:



En la fórmula x , y , n , z son números enteros e $y > x$, n es la valencia del catión C mientras que z es el número de moléculas de agua por unidad

estructural cristalina. Existen zeolitas naturales que se comercializan: pero también existen muchas que se pueden sintetizar. Estos compuestos son muy útiles en algunas ocasiones ya que se pueden disponer de una estructura en tres dimensiones rígida y de dimensiones exactas en la que sólo quepan moléculas de un tamaño determinado y las mayores no se adsorberán. (Coulson y Richardson, 1991; Moise et al., 2001; Wankat, 1994).

Las zeolitas constituyen un grupo de silicatos con gran capacidad de intercambio iónico, las cuales poseen una estructura definida por un armazón principal y “túneles” Figura 1.7, que las convierte en microtamices muy efectivos, por una propiedad que se denomina “porosidad”. Sus propiedades intercambio se debe a que las zeolitas se encuentran “descompensadas eléctricamente” por lo que necesitan incorporar cationes para mantener la neutralidad, dichos cationes se acomodan en las estructuras tipo túnel. (Pérez & Moreno, 2006)

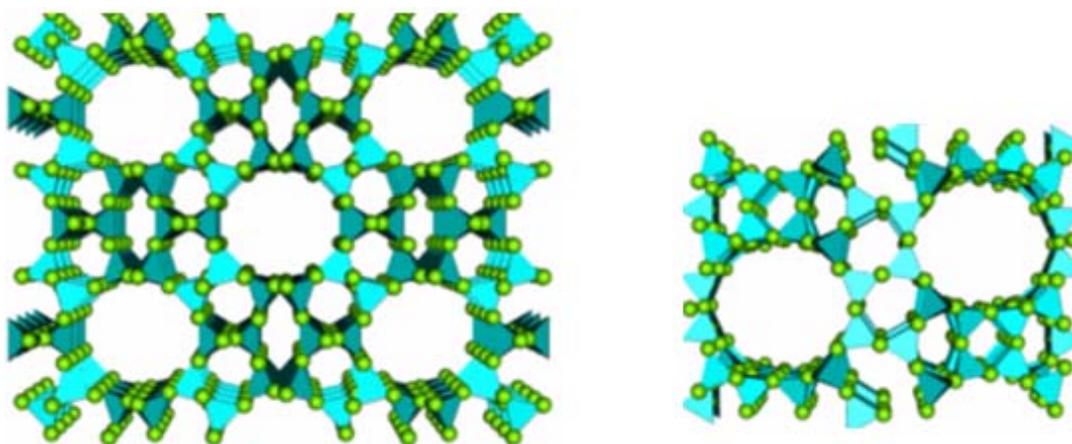


Figura 1.7. Dos estructuras zeolitas, resalta los tetraedros y las estructuras tipo túnel (poros)

Fuente: Grupo de Zeolitas

El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores, que determinan su selectividad a determinados cationes: La naturaleza de los cationes, la temperatura, la concentración de los cationes en la solución, los aniones asociados con los cationes en solución, el solvente (agua, solventes orgánicos), la estructura de la zeolita

La zeolita natural con sus propiedades de intercambio de cationes puede ser un excelente soporte del recubrimiento de óxidos de hierro. La bibliografía nos presenta que los mejores resultados de remoción de arsénico en fase experimental fueron obtenidos con la preparación de las zeolitas acondicionadas mediante evaporación de soluciones de hierro en presencia del medio granular, en especial usando sales de Fe (III), esta técnica consiste en la precipitación de óxidos de hierro sobre el mineral mediante evaporación a 100 °C de una solución de compuestos de hierro. Una vez frío el material se lava con agua desionizada y es secada a temperatura ambiente.

Este método es capaz de fijar una capa de óxidos de hierro que modifica las características de la zeolita, transformando su carga eléctrica superficial neta a valores positivos a pH 7, favoreciendo la adsorción de especies de arsénico (negativas) mediante interacciones electrostáticas; obteniéndose una eficiencia del 90-100% de arsénico con cloruro férrico. (Rivera M. & Piña M.,)

Es importante resaltar que el intervalo de pH con el que puede trabajarse con los óxidos de hierro está limitado por su solubilidad en medios ácidos, por lo que no es conveniente trabajar con valores inferiores a pH 5 para evitar la disolución de la cubierta.

Como se describen en las secciones anteriores, investigaciones previas han utilizado como materiales de soporte arenas, alginato de sodio, carbón activado, etc., pero los resultados no han sido satisfactorios (Cumbal, L. & SenGupta, 2005; Benjamin *et al*, 1996; Zouboulis, A. I. and Katsoyiannis, 2002; Min, J. and Hering, J.,1998; De la Torre *et al*, 2005). En la presente investigación se experimentará con un material orgánico (quitosano) como soporte de los óxidos hidratados de Fe(III).

1.6 QUITOSANO IMPREGNADO CON ÓXIDOS DE FE(III)

1.6.1 QUITOSANO

El quitosano es un compuesto que se obtiene por desacetilación a partir de la quitina. El quitosano es un *polímero catiónico* que presenta grupos aminos libres de estructura lineal con una alta densidad de cargas positivas (ver Fig. 1.8), lo que ayuda a la remoción de materiales traza de origen aniónico. El quitosano se puede encontrar de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos. Sin embargo, la fuente más importante de quitosano, a nivel industrial lo constituye la quitina.

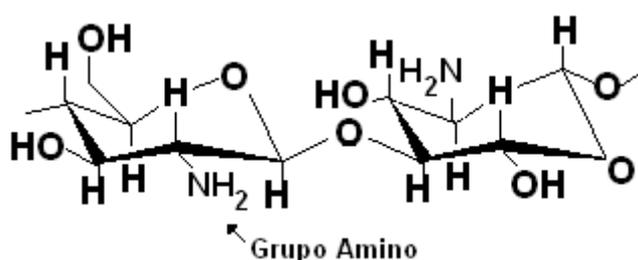


Figura 1.8. Estructura del Quitosano

En general, el sorbente híbrido es considerado como una partícula esférica porosa, que contiene una serie de copolímeros aglomerados con grupos amino y interconectados a través de una red de macroporos y microporos. Los grupos amino permiten una mejor remoción de contaminantes traza.

1.6.2 MATERIA PRIMA PARA OBTENER EL QUITOSANO.

La quitina se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza y, después de la celulosa (materia base del papel), es el segundo **polisacárido** en abundancia. Sus fuentes principales son el exoesqueleto (caparazón) de muchos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos y algas, etc. La quitina se asocia de diferentes maneras, se encuentra unida a proteínas, pigmentos y sales inorgánicas en los exoesqueletos de insectos y crustáceos. Sin embargo, la producción industrial de este biomaterial prácticamente se basa en el tratamiento de las conchas de

diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas, cangrejos y krill) debido a la facilidad de encontrar procesadoras de estas especies. (Lárez, 2006)

La quitina fue descubierta por Braconnot en 1811 cuando estudiaba las sustancias derivadas del *Agaricus volvaceus* y otros hongos. Posteriormente Odies, en un artículo sobre insectos reportó que había encontrado en algunos insectos la misma sustancia que forma la estructura de las plantas, llamándola “quitina” (del griego *tunic*, envoltura): La quitina es completamente insoluble en agua o en medio ácido. Su estructura química Figura 1.9 es la siguiente:

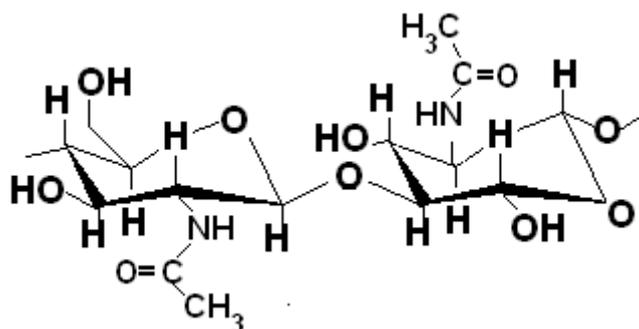


Figura 1.9. Unidad repetitiva de la quitina.

Fuente: Lárez, Cristóbal, "Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4, Abril 2003

1.6.3 PROCESO DE OBTENCIÓN DEL QUITOSANO.

La quitina es un poli(β -N-acetil-glucosamina), la cual, mediante una reacción de desacetilación que elimine al menos un 50% de sus grupos acetilo Figura 1.10, se convierte en quitosano (poli β -N-acetil-glucosamina-co- β -glucosamina). Cuando el grado de desacetilación alcanza el 100% el polímero se conoce como quitano.

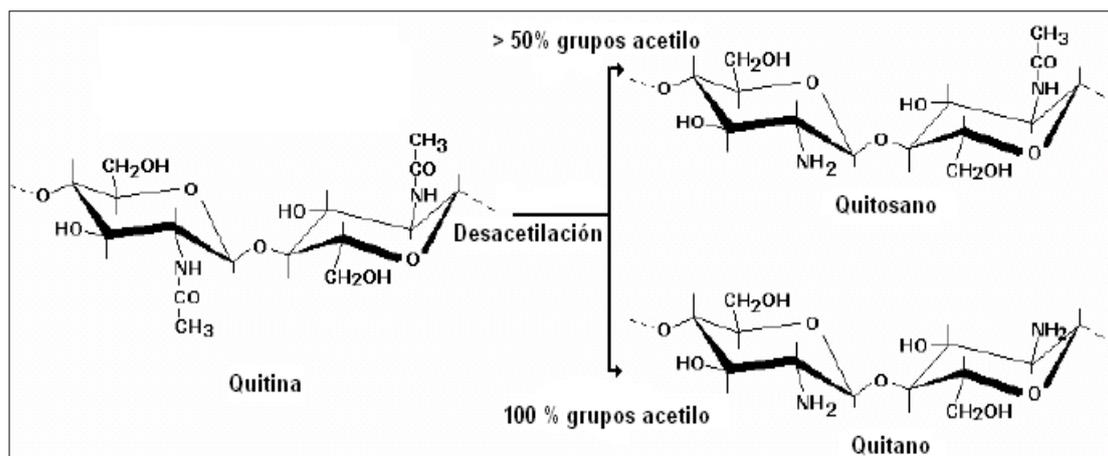


Figura 1.10. Relación estructural entre la quitina, el quitosano y el quitano.

Fuente: Lárez,C./Avances en Química,1(2),15-21 (2006)

Cuando la quitina se somete a la acción de un medio alcalino muy concentrado, y a temperaturas superiores a 60 °C, se produce la reacción de desacetilación. Esta reacción consiste en la pérdida del resto acetilo del grupo amido del carbono 2, mientras queda un grupo amino en esa posición. El producto de la reacción se denomina quitosano y presenta propiedades significativamente diferentes a la quitina de partida. El quitosano constituye el derivado más importante de la quitina.

El quitosano existe en baja concentración en la quitina nativa y se produce con diferentes grados de desacetilización mediante la reacción antes mencionada. También está presente en forma natural en algunos hongos, pero siempre en menor proporción que la quitina. (Kratz *et al.*,1997). El proceso de desacetilación de la quitina, pueden concatenarse fácilmente en el diagrama simplificado del Figura 1.11

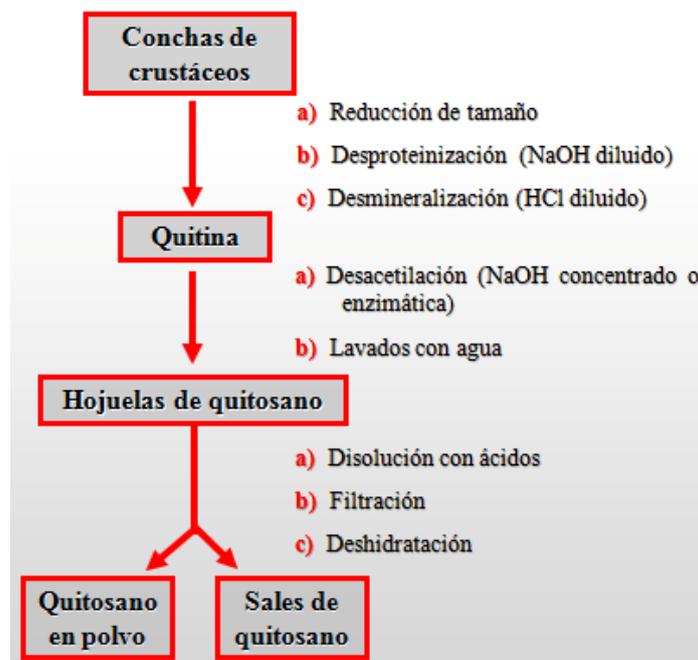


Figura 1.11. Adaptado de Lárez,C./Avances en Química,1(2),15-21 (2006)

1.6.4 CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO

La caracterización del biosorbente quitosano, presenta las siguientes propiedades:

Ceniza: 0.16 %

Peso molecular: 118250 gr/mol

Grado de desacetilación: 93 %

Viscosidad: 174.6 cps

Nitrógeno: 8.3 %

1.6.5 APLICACIONES DEL QUITOSANO:

- Química analítica: aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, etc.

- Biomedicina: membrana de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, sistemas liberadores de fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control del virus del SIDA, etc.
- Agricultura y ganadería; recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, etc.
- Tratamiento de agua: agente floculante, agente coagulante, tratamientos de floculación para la remoción de aceite de pescado en agua. agentes filtrantes para piscinas y spas, remoción de metales, remoción de surfactantes, etc.



Figura 1.12. Algunos productos del quitosano de uso dietético y cosmético que se encuentran en el mercado.

1.7 LÍMITES PERMISIBLES NACIONALES E INTERNACIONALES SOBRE AGUAS DE BEBIDA Y As

El 22 de enero del 2001, la EPA redujo la cantidad de arsénico admisible en el agua potable pública de 50 miligramos/litro a 10 microgramos/litro,

debiendo cumplir con esta disposición a partir del 23 de enero del 2006, con esta disminución en el Nivel Máximo de Contaminante (MCL), los sistemas públicos requieren tratar su agua contaminada o encontrar fuentes alternativas de suministro. Cumplir con este 80 por ciento de disminución en el MCL implicó un desafío para los sistemas de tratamiento de agua debido a las implicaciones toxicológicas, económicas y de infraestructura. La investigación sobre arsénico se incrementó notablemente después de los accidentes de Bangladesh y del Oeste de Bengala, donde cerca de setenta y seis millones de personas consumen agua que contiene una gran concentración de arsénico (50 a 3500 $\mu\text{g/L}$). (Campos V., 2005, 2003). En el Ecuador desde el año del 2008 rige la norma INEN que establece un nivel máximo en aguas de bebida de 10 $\mu\text{gAs/L}$ así todas las entidades públicas y privadas encargadas de distribuir agua a las poblaciones urbanas y rurales deberán regirse a este estándar desde este año.

Los límites permisibles nacionales e internacionales de contaminación con arsénico se detallan en la Tabla 1.4

Tabla. 1.4 Límites permisibles de arsénico

LIMITES PERMISIBLES DE As		
OMS		
(Organización Mundial de la Salud)	Valor Guía Provisional	10 $\mu\text{g/L}$
EPA		
(Environmental Protection Agency)	Nivel Máximo de Contaminación (MCL)	10 $\mu\text{g/L}$
CEE		
(Comunidad Económica Europea)	Concentración Máxima Admisible (MAC)	50 $\mu\text{g/L}$
AGUA		
Agua de consumo humano	50 $\mu\text{g/L}$	Texto Unificado
Agua Subterránea	35 $\mu\text{g/L}$	Legislación Ambiental
Agua de Riego	100 $\mu\text{g/L}$	Ambiental
Agua para uso pecuario	200 $\mu\text{g/L}$	Secundario
Norma INEN	10 $\mu\text{g/L}$	Norma Nacional
SUELO		

Suelo	5mg/Kg	OMS
AIRE		
Atmósfera	0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Z. urbana 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Z. Industrial	WHO, 2001
CUERPO HUMANO		
Cabello	80 – 250 g/Kg	The Nacional Academy of Sciences, 1999
Ingesta semanal tolerable provisional FAO/OMS	15 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ peso corporal/ semana	

CAPÍTULO II

2. EL ARSÉNICO

2.1 QUÍMICA DEL ARSÉNICO Y ESPECIES ARSENICALES

El Arsénico (As) pertenece al grupo VB, es el elemento químico número 33 de la tabla periódica, su peso atómico es de 74.922, está clasificado como un metaloide, presenta propiedades metálicas y no metálicas y por tanto, un amplio rango de reactividad química, está presente en dos formas primarias: orgánica e inorgánica; además su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. Debido a esta configuración guarda gran similitud química con el fósforo.

El arsénico es un elemento habitual en la atmósfera, suelos, rocas, aguas naturales y organismos vivos. Su movilidad en el ambiente es debida tanto a procesos naturales como a actividades humanas (Matschullat, 2000). Se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre como un componente de aproximadamente 245 minerales diferentes (WHO, 1981), la mayoría como sulfuro de arsénico o como arseniatos metálicos y arseniuros.

Las mayores concentraciones, en general, se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros (WHO, 1981). Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita ($FeAsS$), realgar (AsS) y oropimente (As_2S_3).

El contenido natural de arsénico en suelos se estima que está comprendido entre 5 y 10 mg/kg, en función del suelo, aunque la actividad humana puede aumentar estos niveles. Se ha calculado que la concentración media de arsénico en los suelos, a nivel global, es de 6mg/kg (Bowen, 1979)

El arsénico elemental tiene pocos usos, siendo uno de los pocos minerales disponibles con un 99.9999% de pureza. Se emplea ampliamente en materiales láser como GaAs y como agente acelerador en la manufactura de varios equipos, en su estado sólido. El óxido de arsénico se utiliza en la elaboración de vidrio, los sulfuros de arsénico sirven como pigmentos y se usan en juegos pirotécnicos. El arseniato de hidrógeno se emplea en medicina, así como otros compuestos de arsénico, la mayor parte de la aplicación medicina de los compuestos se basa en su naturaleza tóxica.

La contaminación de las fuentes de agua potable con arsénico generalmente ocurre cuando estas fuentes naturales, a través de la erosión que generan, remueven el arsénico de las formaciones rocosas donde está contenido. El arsénico puede encontrarse en sus formas orgánicas como inorgánicas en el agua, aunque el arsénico inorgánico es el predominante en aguas naturales, por ello es que los organismos reguladores lo controlan más directamente.

De la combinación con carbono e hidrógeno resultan compuestos orgánicos, que con frecuencia son menos tóxicos que los inorgánicos, son poco abundantes en las aguas subterráneas pero están presentes en alimentos y en medios ambientes antropogénicamente contaminados, como resultado de su utilización en diversas áreas de la industria.

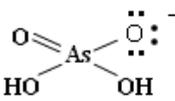
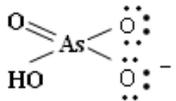
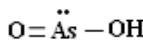
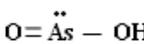
La importancia de la oxidación (por ejemplo con ozono, cloro, ClO_2 , H_2O_2 , KMnO_4) del arsénico antes someter el agua a algún tipo de tratamiento es justificable por la capacidad de ionización del As(V) que le permite combinarse fácilmente con otros compuestos, derivado así una eficiente remoción por diversos métodos, en comparación con la del As(III). Los cambios en el estado de ionización para el arsenito y el arsenato ocurren a diferente pH. (Sengupta,2000)

La oxidación del arsenito a arsenato se produce según las siguientes reacciones:

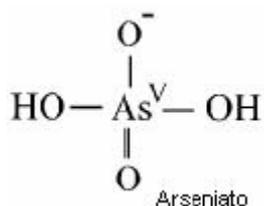


La ionización de arsénico está expresada por la constante de disociación, pKa, cuyos valores para el arseniato y arsenito son expresados en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Especies Arsenicales presentes en el agua.

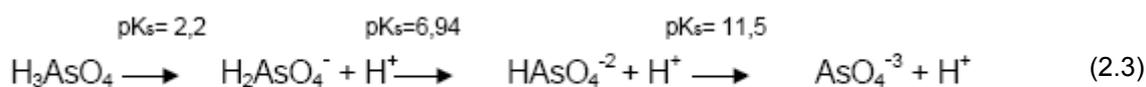
Oxiácido	Valores pKa	Especies Disueltas Predominantes a pH 5.5	Especies Disueltas Predominantes a pH 8.5
As(V): H ₃ AsO ₄	pK _{a1} = 2.2 pK _{a2} = 6.98 pK _{a3} = 11.6	 <p>Ligante Monovalente Mono dentado</p>	 <p>Ligante Divalente Bidentado</p>
As(III): HAsO ₂	pK _{a1} = 9.2	 <p>Ligante Monodentado Neutral</p>	 <p>Ligante Monodentado Neutral</p>

Fuente: Sengupta, Arup, Enviromental separation of heavy metal. Engineering processes, Lewis Publishers, Boca de Raton FL 2000, pp 265-305

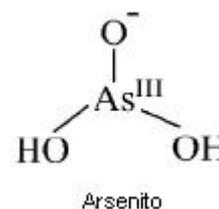


Los arseniatos tienen mayor capacidad de ionización debido a la presencia del doble enlace, la molécula que al perder el ion hidrogeno por la disociación, queda con carga negativa formando varios aniones según las ecuaciones:

(Drever,1998), (Morel & Hering,1993).



Como resultado de la disociación del ácido arsenioso característico en aguas subterráneas con pH mayor de 9, se presentan las siguientes formas:



Reacción redox:

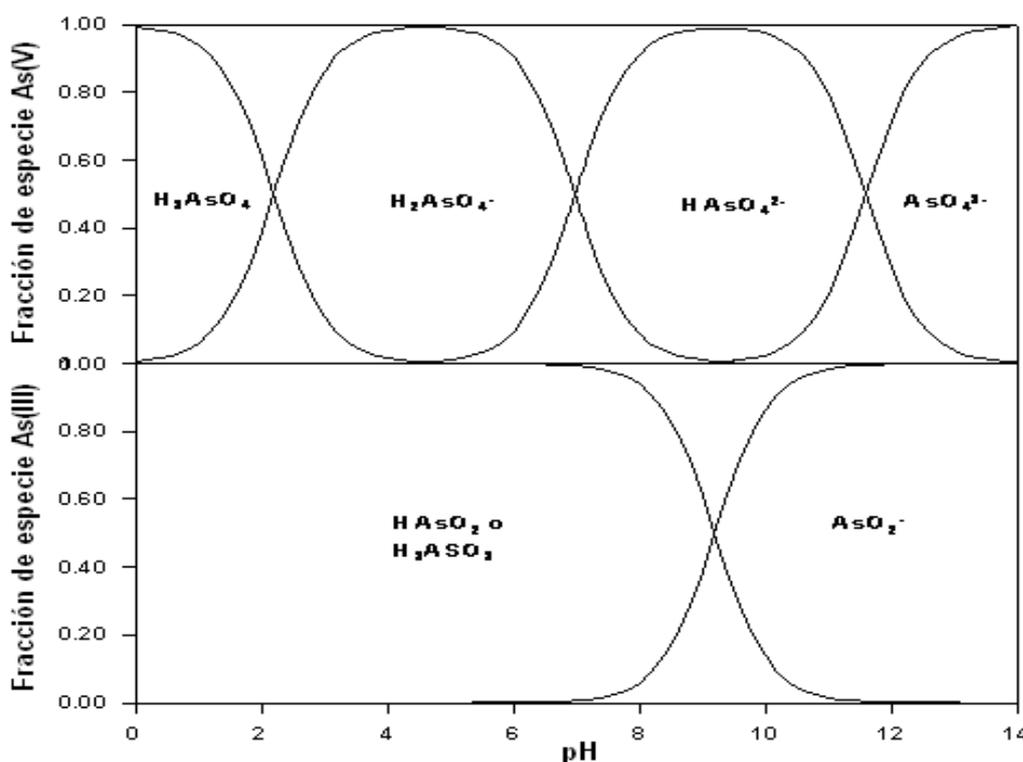


Figura 2.1. Especies de As(III) y As(V) en función del pH.

Fuente: Sengupta, 2002

El pH juega un papel determinante en la eficiencia de remoción del As. En el rango de pH de 0 a 9.2 el compuesto predominante As(III) es neutro (no posee carga), en cambio el arseniato As(V), se encuentra cargado negativamente, predominando el anión monovalente H_2AsO_4^- y el anión divalente HAsO_4^{2-} (Figura 2.1). Es por ese factor que la eficiencia de remoción

del As(III) es menor a la del As(V) en medida a que este último posee carga negativa.

A continuación se presenta la Tabla 2.2 que es complementa la estabilidad y predominio de las especies de As a diferentes pH.

Tabla 2.2. Estabilidad y predominio de las especies de arsénico variando los rangos de pH en el medio acuático

pH	0 - 9	10 - 12	13	14
As ⁺³	H ₃ AsO ₃	H ₂ AsO ₃ ⁻	HAsO ₃ ⁻²	AsO ₃ ⁻³
pH	0 - 2	3 - 6	7 - 11	12 - 14
As ⁺⁵	H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ⁻²	AsO ₄ ⁻³

Fuente: Adaptado de Esparza M L., Wong M 1998

2.1.1 PRESENCIA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES.

El arsénico puede llegar al agua por vía natural (p. ej., ascenso de fluidos magmáticos e hidrotermales, emisiones volcánicas a la atmósfera, desorción y disolución de minerales con arsénico durante la meteorización), y por vía antropogénica (mineral, procesos metalúrgicos, combustión de combustibles fósiles, uso de plaguicidas y preservantes de la madera- arseniato de cobre y cromo-) (Ferreccio et al, 2000; Cáceres et al., 1992; Bissen y Frimmel,2003a; De Gregori et al., 2003, Cáceres, 2005).

El arsénico se halla en las aguas naturales como especie disuelta, se presenta en varios estados de oxidación como semi-metálico, As (0), o como iones As(V), As(III) y arsina As(-III), resaltando así que As(V) como el As(III) son móviles en el medio, es precisamente el As (III) el estado más lábil y biotóxico.

La Figura 2.2 en cambio representa el diagrama pe-pH para varios compuestos de As (V) y As (III). Notar que a pH cercano al neutral y en condiciones atmosféricas el As (V) es la especie arsenical predominante (Sengupta, 2000). Por el contrario, para las aguas subterráneas, las condiciones

redox y pH que prevalecen, favorecen la presencia de las especies del As (III) conjuntamente con las del As(V). Además se observa que la oxidación de As (III) a As (V) es preferida a pH alcalino mientras que lo inverso es verdad en soluciones ácidas.

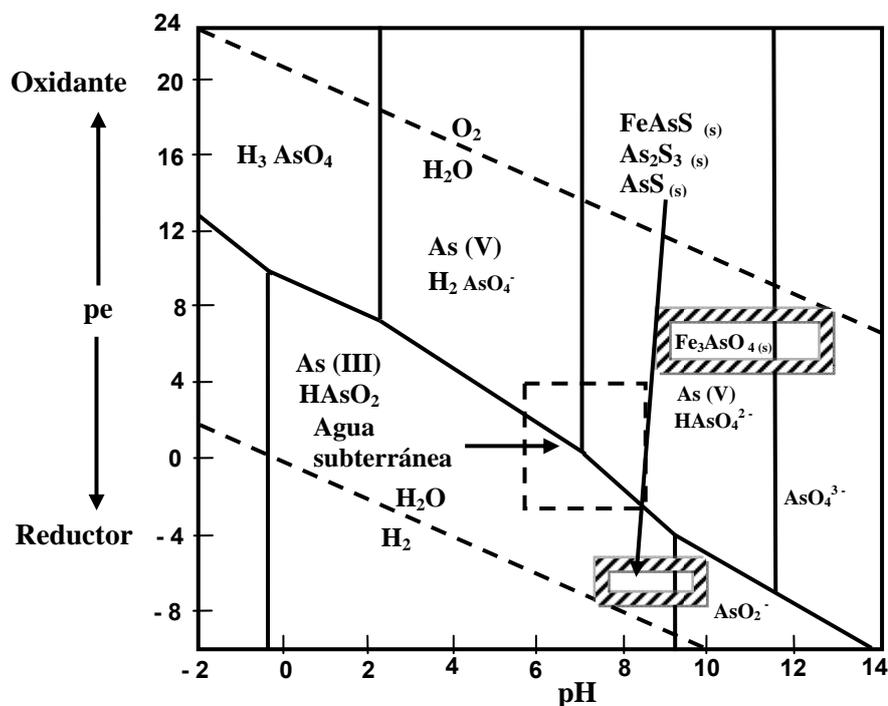


Figura 2.2. Diagrama pe-pH para un sistema arsénico-agua a 25°C

Fuente: Sengupta, 2002

Las concentraciones y proporciones relativas de As (III) y As (V) dependen de la entrada de arsénico en el sistema, las condiciones redox y la actividad biológica (Smedley & Kinniburh, 2002).

La cinética de las reacciones redox es muy lenta por lo que las relaciones As (V) / As (III) observadas en muchas ocasiones no corresponden exactamente con las condiciones redox del medio, reflejando desequilibrio termodinámico (Kuhn & Sigg, 1993).

2.1.2. ORIGEN DEL ARSÉNICO EN LAS AGUAS NATURALES.

En general, en América Latina la presencia del arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua para consumo humano se debe tanto a factores naturales de origen geológico (México, Argentina, Chile, Perú, Ecuador) (Sacha *et al.*,1998), como a la explotación minera y refinación de metales por fundición (Chile, Bolivia y Perú); a procesos electrolíticos de producción de metales de alta calidad como cadmio y cinc (Brasil) y en menor proporción, al empleo de plaguicidas arsenicales orgánicos (México) (Cebrian *et al.*, 1994)

La presencia natural de arsénico en aguas superficiales y subterráneas de América Latina está asociada al volcanismo terciario y cuaternario de la cordillera de los Andes, proceso que continúa y que se muestra en flujos de lava, géiser, fumarolas, aguas termales y fenómenos geotérmicos relacionados con el volcanismo del llamado “cinturón de fuego del Pacífico” (Castro de Esparza,2004). Este volcanismo también ejerce influencia en algunas características de esta agua como son pH alto, alcalinidad variable, baja dureza, moderada salinidad y presencia de boro, flúor, sílice y vanadio.

El arsénico, tanto en las aguas superficiales como en las aguas subterráneas, proviene de la disolución de minerales, la erosión y desintegración de rocas, la deposición atmosférica y en forma de aerosoles. En el agua se puede encontrar tanto en su forma pentavalente, según las condiciones del medio. En el agua superficial predominan las formas oxidadas y en el agua subterránea, sobre todo en las más profundas, la forma reducida.

2.1.3 MOVILIDAD DEL ARSÉNICO EN AGUAS.

El arsénico presenta la característica de ser un compuesto móvil, lo que quiere decir que su solubilidad o volatilidad es muy baja, lo que permite su fácil esparcimiento.

El ciclo del arsénico, ha sido modificado en gran parte por la interferencia humana, motivo por el cual grandes cantidades de arsénico terminan en el ambiente y en los organismos vivos. En el ambiente el arsénico no puede ser destruido, de esta forma la cantidad de arsénico añadido como consecuencia de las industrias puede esparcirse y causar efectos en la salud de los humanos y los animales.

La atmósfera se considera como un compartimiento en régimen estacionario, es decir, sin pérdidas ni ganancias de arsénico. Este hecho se justifica si pensamos en el hecho de que las formas volátiles de As emitidas a la atmósfera son rápidamente y totalmente disueltas en el agua de lluvia y eliminada cuando esta se precipita sobre la superficie terrestre. El tiempo de residencia de estos compuestos en la atmósfera es de 10 días, aproximadamente el mismo espacio temporal que permanece el agua en este compartimiento.

En la actualidad, existe un elevado flujo de arsénico desde los ríos hacia los océanos como consecuencia de la fuerte erosión y degradación que está sufriendo la superficie continental. Gran cantidad del contaminante se transporta como material en suspensión, y una vez que alcanza el océano se incorporan a los sedimentos oceánicos, aunque una parte del arsénico puede incorporarse al agua (Lillo, 2002).

La forma como las especies arsenicales son adsorbidas por la fase sólida presente depende de la diferencia de cargas de estas especies disueltas y las cargas de la fase sólida. El diagrama pH vs pE de la Figura 2.2 es un

instrumento clave para entender la movilidad del arsénico en el agua subterránea y clarificar las guías para su eficiente tratamiento.

El arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5).

En la Figura 2.3 se presenta el diagrama pH-pE de las especies de hierro que superponiendo con el Figura 2.2 de la distribución de las especies de arsénico, se puede obtener la zona de afinidad del As (V) con las sales de hierro.

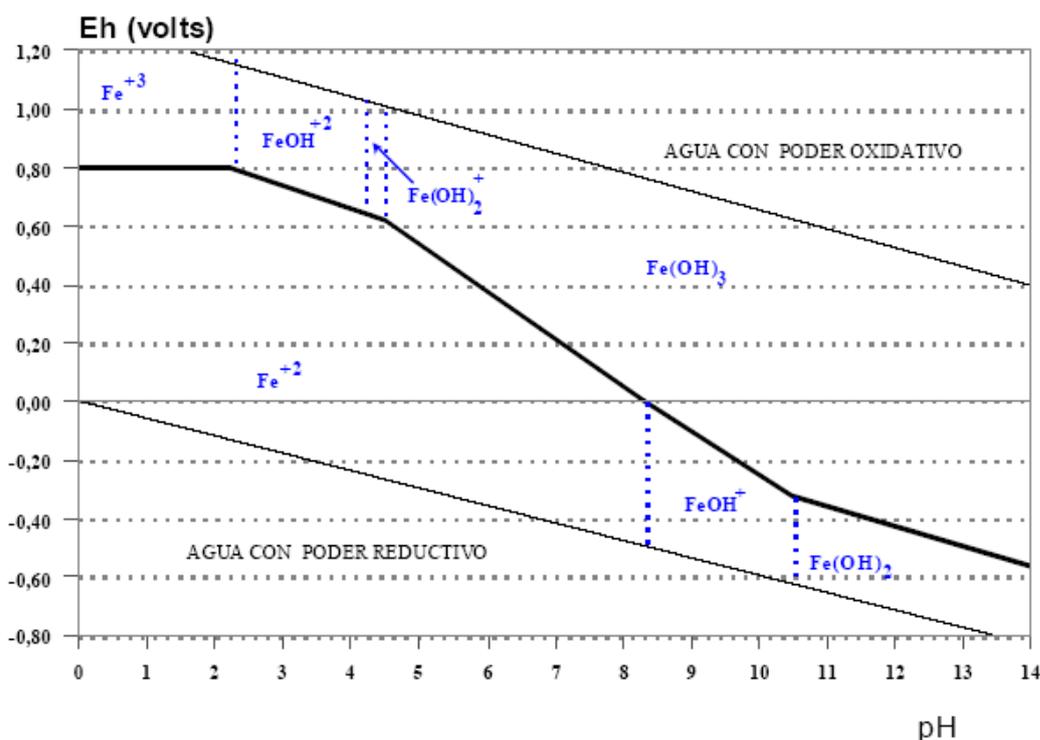


Figura 2.3. Distribución de las especies de hierro en función de pH-pE.

Fuente Simeonova *et al*, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

En la Figura 2.4 se muestra la zona efectiva de remoción de arsénico en función de las condiciones del potencial de oxidación-reducción, pH-pE. Es en esta zona donde el anión de arsénico queda absorbido sobre los hidróxidos de hierro, este proceso es posible controlar a través del manejo de las condiciones de oxido-reducción.

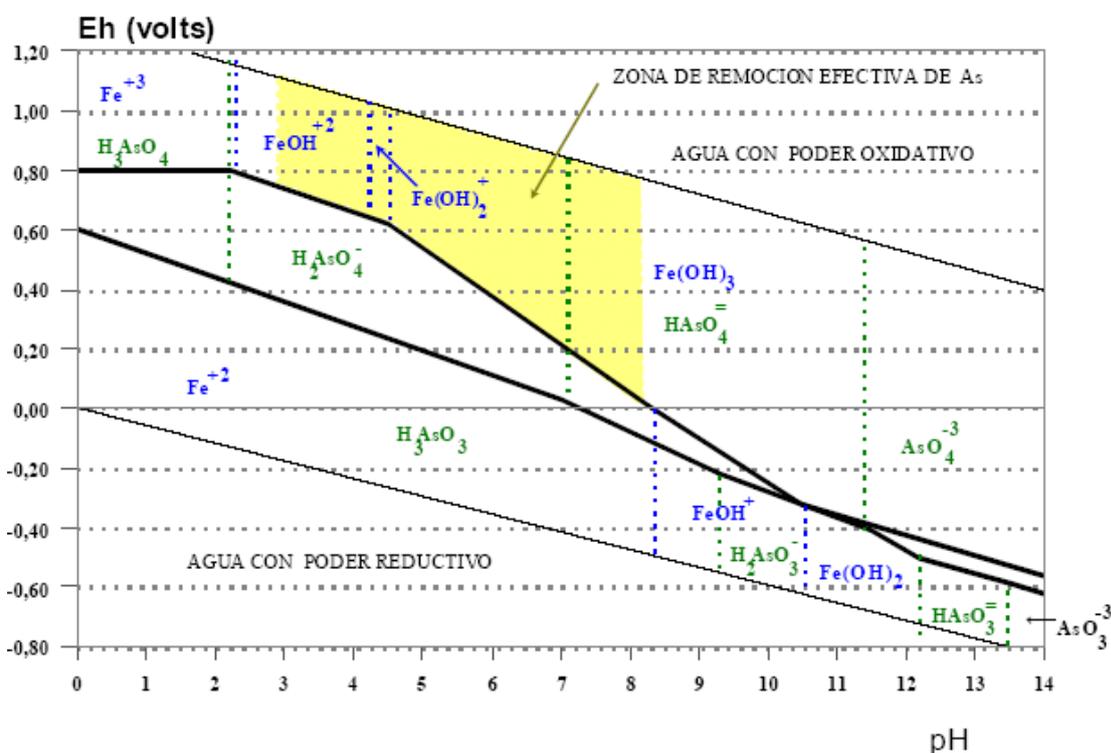


Figura 2.4. Movilidad de arsénico en presencia de hierro en función de pH-pE.

Fuente Simeonova *et al*, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

2.1.3.1 Adsorción del Arsénico

Las fuerzas de adsorción de las especies arsenicales por las superficies de la fase sólida dependerán en parte de las diferencias de carga entre las especies acuosas y la fase sólida, ya que determinan el carácter de las interacciones electrostáticas entre las especies y la fase sólida. Una *isoterma de adsorción* o intercambio relaciona la concentración de un determinado componente en solución con su concentración en la superficie de la partícula. Esa concentración en la superficie no solo depende del componente implicado y de la carga de la superficie, también depende de otros iones en solución y de su concentración, ya que competirán a su vez para ocupar lugares (sedes de intercambio) en la superficie. Este fenómeno, está ligado a los procesos de adsorción-desorción, y es lo que se conoce como *intercambio iónico* (Lillo, 2003).

En general, aunque depende de las fases minerales presentes, la máxima adsorción de As(III) se produce a $\text{pH} < 8$, mientras que la máxima adsorción de As(V) se da $\text{pH} < 7$ (Raven et al., 1998).

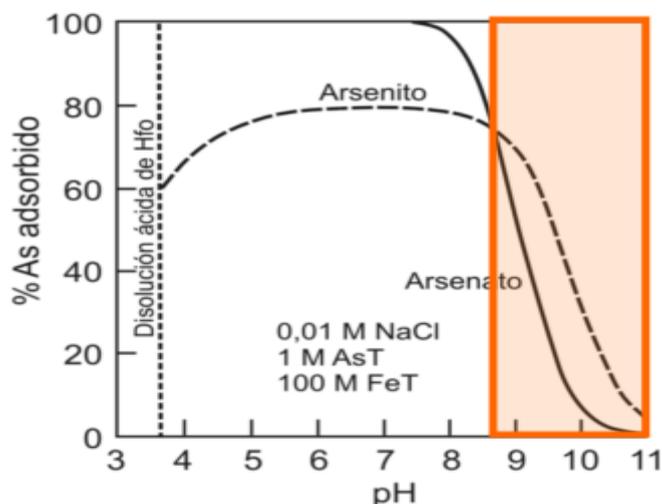


Figura 2.5. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH.

Fuente: Tomado de Smedley y Kinniburgh, 2001b).

El área sombreada en la Figura 2.5 representa el rango de pH para el cual se produce la máxima desorción de As.

2.1.3.2 Desorción de arsénico.

Generalmente todos los procesos de adsorción se complementan con una etapa de *desorción* ya que la regeneración del sólido suele ser preferible antes que su vertido. Los métodos típicos pueden conllevar lavado químico, purgas a elevadas temperaturas, cambios de presión en el caso de gases, etc (McKetta y Cunningham, 1976).

2.1.3.3 Precipitación/disolución de arsénico.

Estas reacciones envuelven la formación, crecimiento y su destrucción de fases minerales, donde en teoría estarán involucrados los elementos incluidos en la forma química del mineral.

La solubilidad de un mineral, esta descrita por el tamaño de la partícula y la cristalinidad del material, esta dilución o precipitación es muy lenta, por lo que en periodos cortos, el equilibrio termodinámico es muy difícil de alcanzar, siendo más rápida bajo condiciones extremas de pH y del potencial redox.

Las reacciones de precipitación–disolución están controladas por la fisicoquímicos de la solución, así como el pH, la temperatura, el estado redox y la concentración de especies acuosas.

La coprecipitación es por sí un proceso natural, que consiste en la incorporación de constituyentes menores a la estructura mineral que se forma, teniendo lugar al mismo tiempo que la adsorción. (WHO, 2001)

En el caso del arsénico lo que dará lugar a su movilización en el agua, se lo conoce como codisolución, que es un proceso inverso a la coprecipitación. Así, la movilización del arsénico estará condicionada por la propia estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Si tiene lugar la disolución de la fase mineral con arsénico (ejemplo, óxidos), este mecanismo puede ser más efectivo que la desorción en términos de arsénico movilizado. (Ejemplo, Guo et al, 1997).

2.1.4 TRANSPORTE DEL ARSÉNICO EN LAS AGUAS.

La condición para que exista una alta concentración de arsénico en las aguas subterráneas, es que este no se haya perdido el flujo o dilución, un factor crítico es el tiempo de residencia del agua al acuífero, a menor tiempo de residencia, mayor tasa de renovación, y por tanto tasa de arsénico por flujo.

Puesto que el arsenito y el arsenato, poseen diferentes isoterms de adsorción (Figura 2.5), estos serán transportados en el agua con diferente velocidad (Gulens et al.1979) ha demostrado que las condiciones oxidantes y ligeramente ácidas el As (III) se mueve de 5-6 veces más rápido que el As (V) y que este por consiguiente, se moverá más rápido en condiciones neutras (aunque siempre más lento que el As (III)), mientras que en condiciones reductoras y alcalinas, tanto el As (III) como el As(V) se mueven rápidamente.

2.1.5 MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DE ARSÉNICO A LAS AGUAS

Para existir aguas con contenidos altos en arsénico, este después de ser liberado debe permanecer en el agua, es decir, no tiene que ser transportado ni transferido a otro medio, ni tampoco se han de producir proceso de dilución por mezcla. Otra consideración que prevalece, es sobre la naturaleza diferente de las aguas superficiales y subterráneas, siendo la primera sistemas abiertos donde los factores ambientales están continuamente variando, en diferencia, las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, sistemas semicerrados, donde las condiciones pueden variar, pero de forma discontinua en el tiempo, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda equilibrarse (Smedley y Kinniburgh,2002)

La transformación de los minerales arsenopiríticos se debe, principalmente, a las condiciones oxidantes del medio ambiente que les rodea, en respuesta natural a los cambios ambientales originados por la explotación de los minerales, así como al sistema de bombeo en la extracción del agua

subterránea y a la presencia de aire y agua con oxígeno disuelto que penetra al subsuelo. El equilibrio 2.3, es un ejemplo de la oxidación de estos minerales que hace, también, que se incremente la concentración de As(V) en sus diferentes especies en el agua, además de incrementarse las concentraciones de los iones SO_4^{2-} , Fe^{2+} y H_3O^+ . En consecuencia, también habrá una disminución del pH en el agua.



Las aguas subterráneas y el arsénico presentan como un problema principal, la explotación de los acuíferos, cambiando las condiciones originales. A continuación se enumeran algunos de los mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico en las aguas.

- **Oxidación de sulfuros:** tiene lugar cuando el medio se halla en condiciones oxidantes. El Fe disuelto tiende a precipitar en sulfato de Fe y óxidos y oxihidróxidos de Fe, con reabsorción y coprecipitación de arsénico. Este mecanismo se considera como uno no tan eficiente, ya que existe una reabsorción de la mayor parte del arsénico en los óxidos de Fe formados.
- **Disolución de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn:** se disuelve en condiciones fuertemente ácidas. El arsénico presente en ellos, tanto adsorbido como coprecipitado, será movilizado durante la disolución.
- **Desorción en condiciones alcalinas y oxidantes:** En condiciones, se produce una desorción de arsénico si alcanza valores mayores a 8.5. El proceso de desorción en condiciones alcalinas es por sí, un mecanismo más efectivo en cuanto a movilización de arsénico en condiciones oxidantes. Los procesos de desorción liberan además una amplia variedad de oxianiones como vanadatos, fosfatos, uranilos y molibdatos.

- ***Desorción y dilución de óxidos y oxihidróxidos relacionados con cambios a condiciones reductoras:*** La rapidez con que se alcanzarán las condiciones reductoras dependerá de la materia orgánica enterrada en los sedimentos de los ríos, la condición requerida para la reducción es que sea un sistema sin presencia, o con muy poco oxígeno. En estas condiciones, el cambio de arsenato As (V) adsorbido en condiciones oxidantes a arsenito As (III), que es levemente adsorbido en la superficie de óxidos y hidróxidos de Fe y Mn. Consiguientemente estos minerales se disuelven en condiciones reductoras. El cambio de las condiciones redox de iones adsorbidos afectan la manera que otros aniones compiten por los sitios de sorción.

- ***Desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida:*** Los oxihidróxidos de Fe, donde se produce una mayor adsorción de arsénico en sus etapas iniciales, al evolucionar y transformarse en fase de mayor cristalinidad, se reduce la superficie específica en las partículas, y por tanto las sedes de intercambio donde se hallan el arsénico adsorbido, con la consecuente movilización de este en la fase acuosa.

- ***Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida:*** Ocurren una serie de fenómenos que pueden causar la reducción de la carga neta en la superficie de los óxidos, ocasionando así la desorción del arsénico. Una de sus principales causas puede darse al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras.

2.2. CONTENIDO DE ARSÉNICO EN SUELOS

Una fuente natural de arsénico son determinados suelos, constituyéndose un importante medio de retención, acumulación y transformación. El arsénico en los suelos puede causar efectos tóxicos a las

plantas o puede acumularse en ellas y, de esta manera, entrar en la cadena alimentaría humana. (Jiménez G, 1999)

El contenido natural de arsénico en suelos se estima que está comprendido entre 5 y 10 mg/kg, en función del suelo, aunque la actividad humana puede hacer aumentar estos niveles. Se ha calculado que la concentración de arsénico en los suelos, a nivel global, es de 6 mg/kg. (Bowen, 1979).

2.2.1 FORMAS DE ARSÉNICO PRESENTES EN SUELOS Y SEDIMENTOS.

El arsénico está ampliamente distribuido en la naturaleza en forma de diversos compuestos. En la tabla 2.3 se detallan los principales minerales con arsénico.

Tabla 2.3. Principales minerales de arsénico.

Tipo de compuesto	Ejemplo
Sulfuros	mispíquel o arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As_4S_4), oropimente (As_2S_3), enargita (Cu_3AsS_4), cobaltina (CoAsS), proustita (Ag_3AsS_3)
Óxidos	arsenolita (As_2O_3)
Arseniuros	esmaltina [$(\text{Co,Ni})\text{As}_3$], niquelina (NiAs)
Arseniatos	eritrina [$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mimetita [$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$], olivenita ($\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$)

Fuente: Jiménez G.1999. Especiación de arsénico en suelos contaminados tras el accidente minero de Aznalcóllar, Maestría Tesis, Universidad de Barcelona, Barcelona.

Estos compuestos pueden estar sujetos a reacciones de oxidación-reducción, mutilación, adsorción, disolución precipitación y volatilización. Algunas de las reacciones implicadas están catalizadas por bacteria y hongos.

El *arsénico en suelos* puede causar efectos tóxicos a las plantas o puede acumularse en ellas y, de esta manera, entrar en la cadena alimenticia humana. La cantidad total de arsénico y sus formas químicas tienen una influencia importante en el crecimiento de las plantas y en la salud de los animales y en la de los hombres.

La Figura 2.6 ilustra el conjunto de transformaciones que pueden sufrir las formas químicas del arsénico en los suelos.

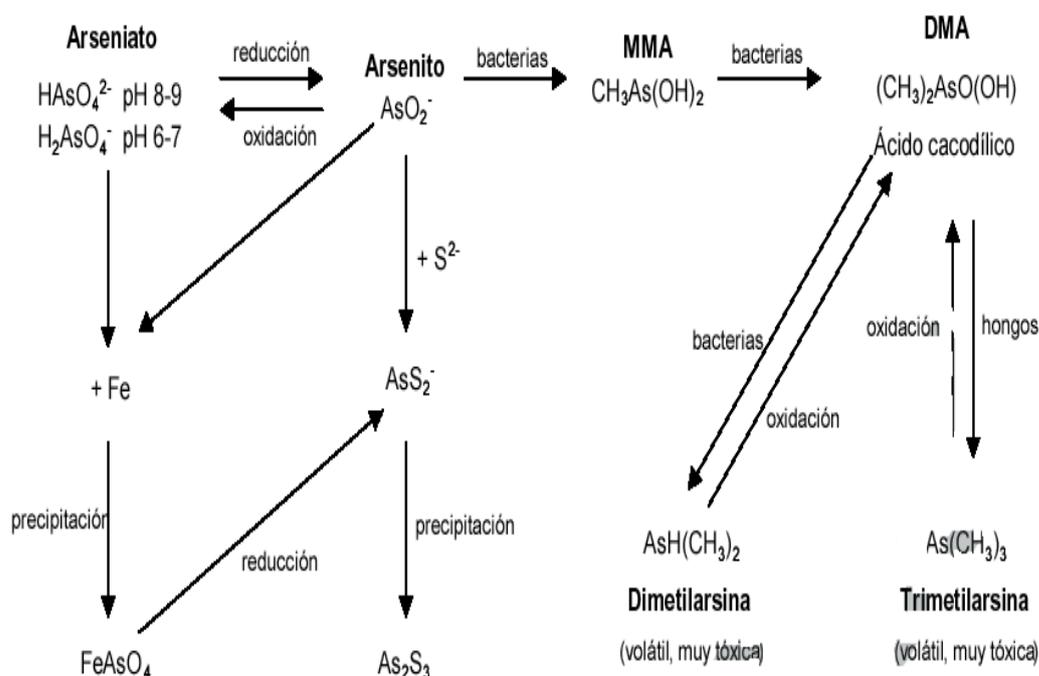


Figura 2.6. Factores que influyen en la adsorción y retención de arsénico en suelos y sedimentos.

Fuente: Jiménez G.1999. Especiación de arsénico en suelos contaminados tras el accidente minero de Aznalcóllar, Maestría Tesis, Universidad de Barcelona, Barcelona

En el presente trabajo se está buscando materiales emergentes apropiados para ser utilizados como sorbentes, y las condiciones más adecuadas de pH-pE que aseguren la remoción del arsénico por adsorción sobre los mismos. Un sorbente adecuado es aquel que:

- Tenga afinidad química con el arsénico y sus formas hidrolizadas en el agua de bebida es decir puedan formar complejos superficiales con el mismo)
- Propicia interacciones electrostáticas con el arsénico.

2.3 TOXICIDAD DE LAS ESPECIES ARSENICALES.

La vía de incorporación más habitual del arsénico en el hombre es a través del agua de bebida, si bien la dieta y la inhalación por vía respiratoria también pueden contribuir (Quirolo et al., 2000a).

En el agua de bebida, por lo general el arsénico se encuentra en la forma de arsenato y puede ser absorbido con facilidad en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40 y 100% (Frederick, P., Kenneth, B., Chien-Jen, C., 1994).

Los estudios epidemiológicos muestran que los potenciales riesgos para la salud de la exposición a arsénico natural en agua de consumo son graves. Por otra parte, se está constatando que sólo unos pocos elementos químicos causan efectos sobre la salud a gran escala a través de la exposición a aguas de consumo (WHO, 2004). Entre ellos, destaca el arsénico que está presente en elevadas concentraciones en extensas regiones del mundo (Mead, 2005).

Los efectos toxicológicos del arsénico aún no son bien conocidos y de hecho hay importantes controversias sobre su transferencia al hombre, así como sobre sus efectos (BEST, 2001; Mandal y Suzuki, 2002; Tchounwou et al., 2003; Bates et al., 2004b).

Los efectos en humanos a una exposición crónica a agua de bebida con elevadas concentraciones de arsénico inorgánico pueden ser múltiples y se agrupan bajo las denominaciones de arsenicosis o hidroarsenicismo crónico

regional endémico (HACRE). Incluyen cánceres internos (pulmón y vejiga) y externos (piel), además de dermatitis, afectación del sistema nervioso central t periférico, hipertensión, enfermedades vasculares periféricas, enfermedades cardiovasculares, enfermedades respiratorias y diabetes (Besuschio *et al.*, 1990; BEST, 2001; Yoshida *et al.*, 2004). También podrían tener efecto sobre la reproducción, incrementando el índice de mortalidad en fetos de gestación avanzada y niños (Hopenhayn-Rich *et al.*, 2000). Se estima que estos efectos aparecen tras la exposición de 5-15 años para dosis de arsénico inorgánico de 0.01 mg/kg por día y de 0.5-3 años para dosis superiores a 0.04 mg/kg por día (Bhattachariyya *et al.*, 2003).

El tiempo de residencia en el cuerpo del arsénico inorgánico es de unos cuatro días (Roy, 2002). El arsénico inorgánico ingerido pasa al torrente sanguíneo, donde se enlaza a la hemoglobina y en 24 horas puede encontrarse en el hígado, riñones, pulmones, bazo y piel. Los órganos de mayor almacenamiento son la piel, los huesos y los músculos. Su acumulación en la piel se debe a la fácil reacción con las proteínas (con grupos de sulfhidrilo) (Health Canada, Ottawa, 1992). Los niveles normales de arsénico en la orina, el cabello y las uñas son 5-40g/día, 80-250 g/kg y 430-1080 g/kg, respectivamente (The National Academy of Sciences, 1999).

Los efectos a la salud causados por la ingesta de Arsénico puede variar significativamente, algunos de los factores que influyen en el grado de daño son:

- El nivel de arsénico en el agua
- La cantidad de arsénico ingerido.
- El tiempo de exposición

- El cuerpo humano puede responder diferente entre individuos, principalmente en lo relacionado con la edad, dieta, salud de la persona en general, etc.

Algunos de los efectos más conocidos se presentan en la Tabla 2.4 son:

Tabla 2.4 Efectos y síntomas por ingesta o contacto con arsénico.

Efectos	Contacto	Síntomas
Gastrointestinales	Ingesta de agua	Vómitos, náuseas, dolor abdominal y diarrea
Respiratorios	Inhalación	Tos crónica y dolor de garganta
Dermatológicos	Con la piel	En la piel los efectos suelen ser los más notorios, estos pueden ser desde inflamación hasta casos más extremos de hipérpigmentación, pérdida de cabello y cáncer
Cancerígenos	Inhalación/Ingesta	Los casos más comunes de cáncer producidos por arsenicismo, son el cáncer a la piel, lengua, pulmón, riñón, hígado e incluso leucemia, todo dependerá de la vía de contacto que tenga la persona con el arsénico.

Fuente: Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: Origen, Movilidad y Tratamiento, J.L Fernández- Turiel, G. Galindo, M.A. Parada, D. Gimeno, M. García-Valles, J. Saavedra

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1 PLAN DE MUESTREO Y TOMA DE MUESTRAS EN LA LAGUNA DE PAPALLACTA.

En la elaboración del plan de muestreo para la laguna de Papallacta, se consideraron puntos sobre la superficie así como también a distintas profundidades, las coordenadas de los puntos fueron registrados por un GPS navegador Magellan Explorist 600 (Figura 3.1) en coordenadas PSAD 56 UTM Zona 17S y para la georeferenciación se emplearon cartas topográficas digitales en escala 1:50000 del almanaque electrónico del Ecuador.



Figura 3.1. Navegador Megellan Explorist 600

El monitoreo en la fase de campo se pudo realizar con la colaboración de la Brigada de Fuerzas Especiales Patria No. 9 que cedió un bote con motor fuera de borda. Las muestras de agua y sedimentos de la laguna de Papallacta, fueron tomadas mediante un batómetro (Kemmerer BTL 1,2 L SS). Las muestras se tomaron a diferentes profundidades hasta alcanzar el fondo de

la laguna. El volumen que se recogió de cada muestra fue aproximadamente de 500 mL y se utilizaron recipientes plásticos para el muestreo. Cada muestra de agua se tomó por duplicado, una sin ácido y la otra con ácido sulfúrico concentrado a fin de evitar la oxidación del Arsénico (III), reduciendo el pH a un valor aproximado de 2. Luego las muestras fueron colocadas en una caja congeladora para mantener la temperatura de las muestras entre 4 y 5 °C y transportadas a la ESPE para análisis químico detallado en los laboratorios del CEINCI.

En el campo se midieron pH, Eh, T, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto usando un equipo multiparamétrico Mettler Toledo, Serie No. X001630.



Figura 3.2 a) Batómetro



b) Multiparamétrico Mettler Toledo

Fuente: Quim. E. Murguitio.

3.2 EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO DE LOS SEDIMENTOS.

Las muestras de sedimento tomadas en la laguna a diferentes profundidades fueron secadas en un horno por 12 horas a una temperatura de 80°C. Después del secado los sedimentos, fueron molidos y clasificados usando un mortero y un tamiz de aproximadamente 0.2mm. Para la determinación de As, se tomó una muestra de (0.25g), que se mezcló con 1M de $Mg(NO_3)_2$, HCL y KI en una relación 2:10:10 ml respectivamente. Estas soluciones fueron puestas en crisoles para ser calcinadas por el espacio de 6h a una temperatura de 450°C en una mufla. Posteriormente, a los sedimentos

calcinados fueron añadidos 10 mL de 1M de HNO_3 , y vertidos a través de un papel filtro de $0.25\mu\text{m}$ para luego ser analizados en el sistema GH-AA.

3.3 SÍNTESIS DE LAS ESFERAS DE QUITOSANO.

Para la preparación del quitosano se realizará el siguiente procedimiento:

1) Molienda o tamizado.- El quitosano es sometido como paso previo a una molienda con el fin de obtener el material en forma de polvo y después se lo hacer pasar a través de un tamiz de $250\mu\text{m}$.



Figura 3.3. Molienda del Quitosano.

2) Formación de la solución viscosa.- El quitosano es disuelto en una solución de ácido acético 4%(w/w). El producto obtenido se almacena a temperatura ambiente por quince días con el fin de que la viscosidad descienda.

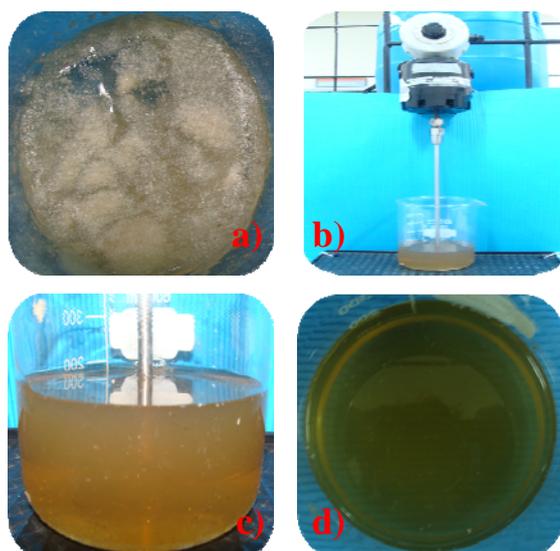


Figura 3.4. a) Quitosano disuelto en solución de ácido acético b) Proceso de disolución con ayuda de rotor mecánico. c) y d) Solución de Quitosano en ácido acético.

3) Formación de las esferas.- La solución se introduce en una jeringa de 50 mL y se liberan las gotas de quitosano sobre una solución de NaOH al 5% mediante presión manual.



Figura 3.5. a) Partículas de quitosano, b) Proceso de formación de esferas de quitosano. c) y d) Esferas de quitosano formadas.

4) Lavado.- Después de 16 horas de contacto con el baño alcalino, las esferas de quitosano son lavadas con baños sucesivos con agua desmineralizada.

5) Entrecruzamiento.- La resistencia mecánica de las esferas se logra mediante un entrecruzamiento. Las esferas son depositadas en una solución de 2.5% (v/v) glutaraldehído, en una relación de 15 mL/gr de esferas húmedas, por 16 horas. Después del cual fueron lavadas con agua desmineralizada.

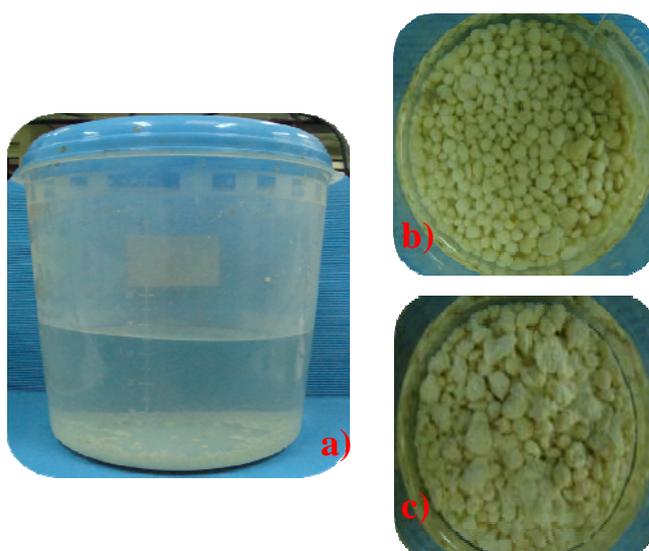


Figura 3.6. a) Esferas sumergidas en glutaraldehído. b) y c) Esferas de quitosano entrecruzadas con glutaraldehído al 2.5%.

3.4 IMPREGNACIÓN DE ÓXIDOS DE FE (III) EN LAS ESFERAS DE QUITOSANO

Es determinante la impregnación de esferas de quitosano con óxidos de hierro, debido a su elevada sorción de metales pesados, aniones y especies neutras: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , HAsO_4^{2-} , $[\text{As(V)}]$, HAsO_2 , $[\text{As(III)}]$ entre otros.

1) 100 g de esferas de quitosano se sumergen en un reactor plástico de 1.0 L que contiene 500 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 3% (p/v). El reactor es depositado en un agitador a 40 rpm por 48 horas.



Figura 3.7 a) y b) Esferas de quitosano en contacto con FeCl_3 y depositadas en reactores plásticos. c) agitador rotativo.

2) Las esferas luego de extraerse del reactor son lavadas con agua desmineralizada y posteriormente son sumergidas en 500 mL de una solución de NaOH al 5% (w/v) para la desorción y precipitación simultánea de los óxidos en la superficie y poros de las esferas. Este ciclo es repetido 5 veces o más para lograr una mayor dosificación de óxidos. Finalmente, las esferas impregnadas con los óxidos de hierro son sometidas a sucesivos baños con agua desmineralizada para nivelar el pH a un valor alrededor de 7.0.

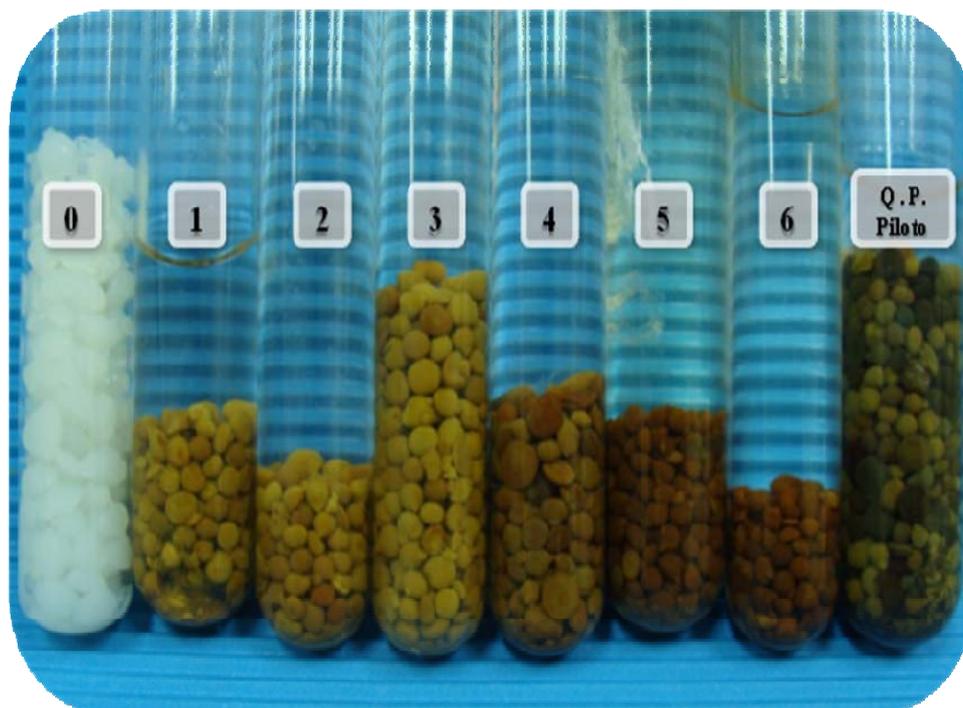


Figura 3.8. Se representa la impregnación de óxidos de hierro en el quitosano en los respectivos baños.

El proceso de impregnación del quitosano se da por adsorción de óxidos de hierro en la Figura 3.9 se detalla en fotografías. En la Figura 3.9 c) se puede apreciar mediante un corte transversal como el hierro está adsorbido dentro de la esfera de quitosano.

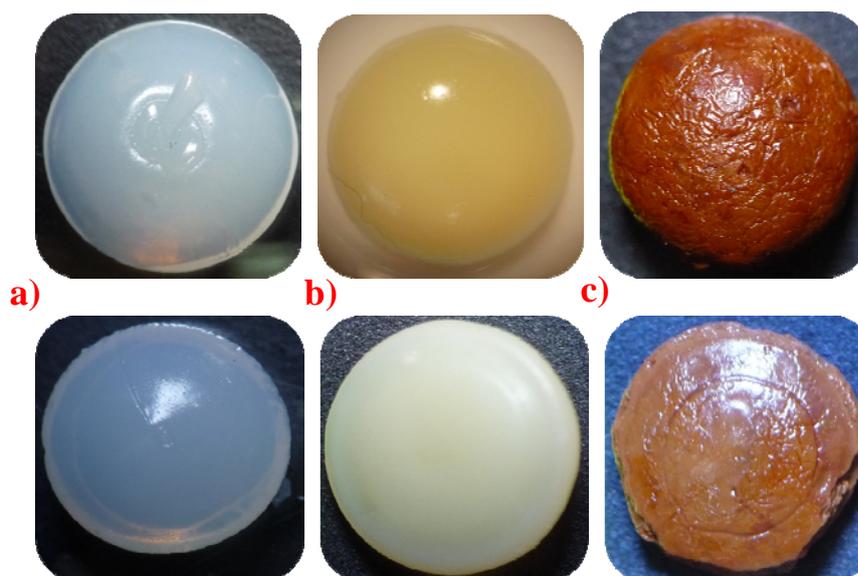


Figura 3.9. a) Esfera de Quitosano capada por un estereoscopio. b) Esfera del biopolímero entrecruzada con glutaraldehído. c) Esfera de Quitosano impregnada con óxidos de Fe(III)

3.5 CUANTIFICACIÓN DE Fe_T CARGADO EN ESFERAS DE QUITOSANO MEDIANTE DIGESTIÓN ÁCIDA.

La cuantificación de Fe_T impregnado en las esferas de quitosano fue obtenida experimentalmente usando 1 g de quitosano con OFH, sumergido en 200ml de 2N de H_2SO_4 y agitado a 40 rpm durante 48 h. El sobrenadante obtenido de la digestión ácida, fue analizado en el equipo de AA y el cálculo de la cantidad de Fe_T , fue obtenido aplicando la siguiente ecuación:

$$q = \frac{v(L)}{m(gr)} \left(C \frac{mg}{L} \right) = \frac{mgFe}{grQuitosano} \quad (3.1)$$

3.6 ENSAYOS EN COLUMNAS DE LECHO FIJO.

Los ensayos fueron realizados usando una columna de 1.1 cm de diámetro y 30 cm de longitud empacada con el adsorbente (Figura 3.10).



Figura 3.10. Columna empacada con Quitosano impregnado con óxidos de hierro (III).

La razón diámetro de columna al diámetro del sorbente fue de aproximadamente 10:1, se ensayan dos tipos de columna, la primera es

alimentada en la fase experimental con agua sintética a un valor de pH determinado de 6 y con concentraciones conocidas tanto de aniones competidores como de arsénico. En la segunda serie se conduce con agua cruda del río Tuminguina, previa su caracterización. En los dos casos, se utiliza una bomba peristáltica de desplazamiento positivo a un caudal de 1 mL/min. El efluente es recogido en tubos de ensayo colocados en un colector de fracciones Eldex PN 1243 (Figura 3.11). El control de volumen para cada muestra es fijado en 20 mL. Las muestras para análisis son tomadas cada 20 o 50 tubos dependiendo del ensayo.

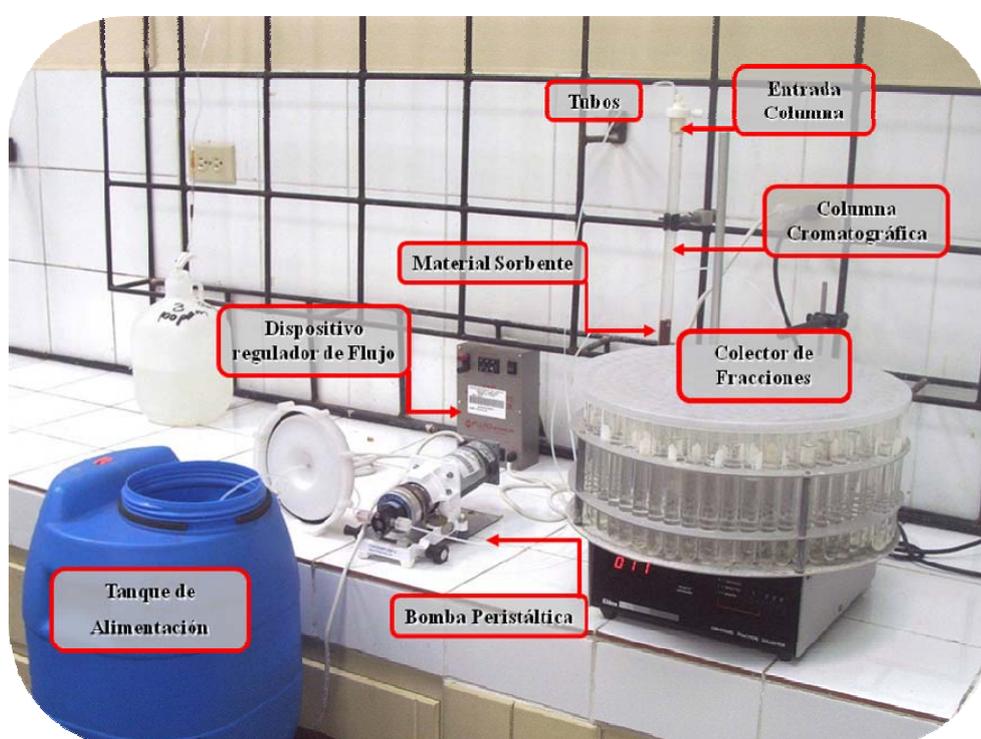


Figura 3.11. Ilustración del arreglo experimental de una columna de lecho fijo.

Para la preparación del agua sintética se utilizan químicos de grado reactivo comprados a la empresa Espectrocrom, representante en el Ecuador de Sigma-Aldrich Chemicals. El agua desmineralizada usada en este estudio se la obtuvo desde un desmineralizador Millipore Direct-Q3 (Figura 3.12).



Figura 3.12. Fotografía de un desmineralizador Millipore Direct-Q3.

A continuación se detalla la concentración de As y los iones competidores:

- 100 $\mu\text{g/L}$ de arsénico total

Concentraciones de aniones competidores de:

- 120 mg/L de sulfatos.
- 90 mg/L de cloruros.
- 100 mg/L de bicarbonatos.

La operación del sistema se detiene cuando la concentración de arsénico en el efluente alcance la saturación del medio (concentración de entrada igual a concentración de salida) previa medición en el equipo de AA.

3.6.1 ENSAYOS EN COLUMNAS DE LECHO FIJO CON PRE-COLUMNA DE CARBÓN ACTIVADO.

Con el propósito de evitar la rápida elusión de arsénico desde la columna de lecho fijo, se procedió a colocar una pre-columna de carbón activado (Figura 3.13). para retener la materia orgánica natural.



Figura 3.13. Arreglo experimental con doble columna para remover As_T desde las aguas de la vertiente de la laguna de Papallacta.

3.7 REGENERACIÓN DEL MATERIAL SORBENTE.

En el proceso de regeneración, se utilizó una solución al 5% de NaOH. El regenerante se alimentó a la columna de lecho fijo (Figura 14) con un caudal de 0.5 mL/min, donde lo máximo que se debe pasar son 100 Volúmenes de Lecho (BV), y se espera remover a los 15 BV el 90 % aproximadamente de As. El efluente se recogió en el colector de fracciones para posteriormente análisis. Las esferas y gránulos regenerados fueron lavados con ocho volúmenes de lecho de una solución al 10% de ácido acético.

Las muestras del efluente son analizadas en el espectrómetro de absorción atómica GH-AA100.

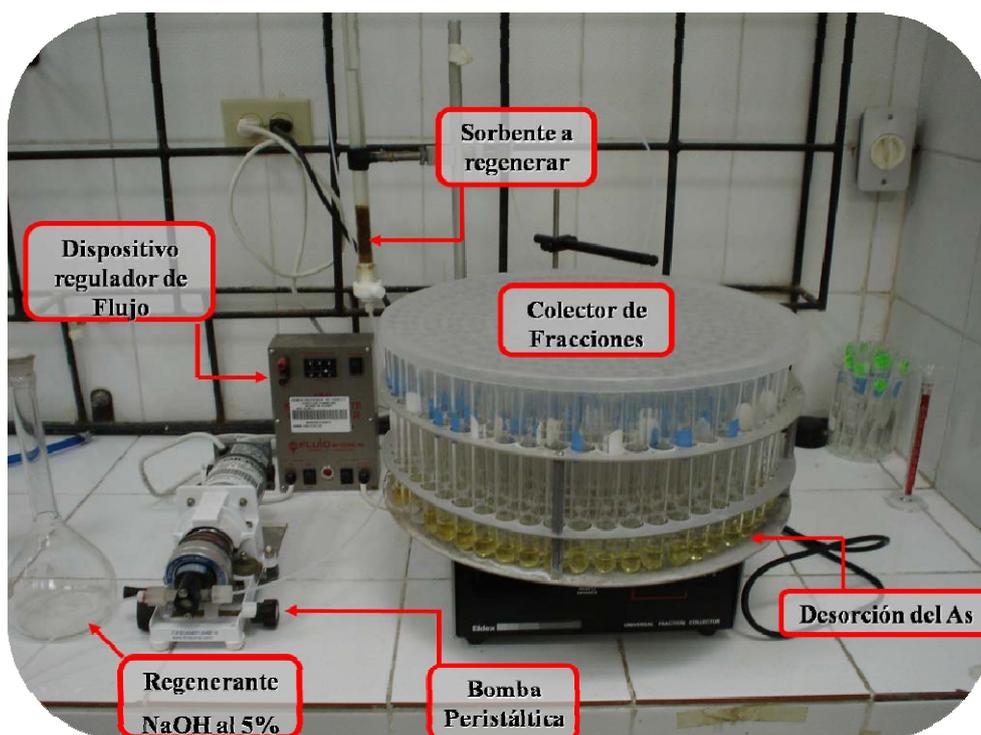


Figura 3.14. Esquematzación del proceso de regeneración del material sorbente utilizando un colector de fracciones para la toma de muestras.

3.8 ISOTERMAS DE SORCIÓN EN ENSAYOS DE LOTES

Para determinar el grado de respuesta en la adsorción del quitosano se realizaron pruebas a diferentes pH, con diferentes concentraciones de As ($10 \mu\text{g/L}$ hasta los $500 \mu\text{g/L}$), así como concentraciones conocidas de iones competidores (sulfatos, cloruros y bicarbonatos). Se prepararon soluciones de 200 mL que fueron contactadas con 0.25g de quitosano impregnado con óxidos de hierro, durante 48 horas en el sistema rotativo de 40 rpm y el pH se reguló con 0.1 M HCl.



Figura 3.15. Compartimentos en el agitador rotativo, donde son depositados los frascos para ensayos de isotermas.

Los datos de adsorción en equilibrio del As fueron calculados con la ecuación:

$$q_{eq} = \frac{v(L)}{m(g)} (C_i - C_{eq}) \frac{\mu g}{L} \quad (3.2)$$

donde q_{eq} es la adsorción de arsénico en equilibrio ($\mu g/g$), V volumen de la solución (L), C_i la concentración inicial del arsénico en solución ($\mu g/L$), C_{eq} concentración en equilibrio del metaloide en la fase líquida ($\mu g/L$) y m masa del sorbente (g). Con los datos obtenidos para q_{eq} y los valores de C_{eq} , las isotermas de adsorción se ajustaron empleando los modelos de Langmiur y Freundlich:

Para el caso de líquidos Langmuir propuso esta expresión generaliza:

$$q_{eq} = \frac{bQ_{max}C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (3.3)$$

Donde q_{eq} es la cantidad de metal capturado por el quitosano ($\mu g/g$), C_{eq} la concentración del arsénico en la fase líquida ($\mu g/L$), b , la constante de Langmuir y Q_{max} la capacidad máxima de adsorción ($\mu g/g$).

Freundlich, (1926) propuso una ecuación empírica, cuya expresión matemática es:

$$q_{eq} = K \times C e^{\frac{1}{n}} \quad (3.4)$$

Donde:

- **q_{eq}** = cantidad adsorbida por unidad.
-
- **C_e** =concentración de lo adsorbido en el equilibrio después de la adsorción.
-
- K y n son constantes.

3.9 ENSAYOS CINÉTICOS.

Los ensayos cinéticos para la sorción del As_T en los sorbentes híbridos fueron conducidos usando matraces de 1200 mL. Para el ensayo, 500 mg de quitosano impregnado con OFH fueron sumergidos en los matraces conteniendo 1000 mL de agua sintética previamente descrita, se realizó pruebas de cinética a pH único de 6.2. El contenido de los matraces fue agitado a 1000 rpm para eliminar los efectos de resistencia a la difusión impuesta por la película líquida que rodea a los sorbentes. En cada intervalo de tiempo, se tomaron alícuotas de menos de 1 mL desde los matraces y fueron analizados por arsénico, hasta completar 24 horas. Al mismo tiempo el pH del agua de cada contenedor fue ajustado al pH requerido. La concentración de arsénico en los sorbentes fue estimada por balance de masa en la fase sólida y en la fase líquida. En la Figura 3.16 se esquematiza el ensayo de cinética con dos pH a 6.2 y con la ayuda de agitadores magnéticos.



Figura 3.16. Ensayo cinético utilizando dos agitadores magnéticos.

3.10 ANÁLISIS QUÍMICOS.

3.10.1 ARSÉNICO

Para la cuantificación de arsénico en muestras tomadas del colector de fracciones, de la planta piloto y de las aguas del río Tuminguina, se utilizó el sistema Generador de Hidruros Perkin Elmer, acoplado a un Espectrómetro de Adsorción Atómica Perkin Elmer AA100 (GH-AA100) (Figura 3.17) equipado con una lámpara de descarga de electrones (EDL As) a 197.3 nm de longitud de onda.

La adaptación de un generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica (GH-AAS) aporta la sensibilidad requerida en los análisis para determinar arsénico total, As (III) y (V).

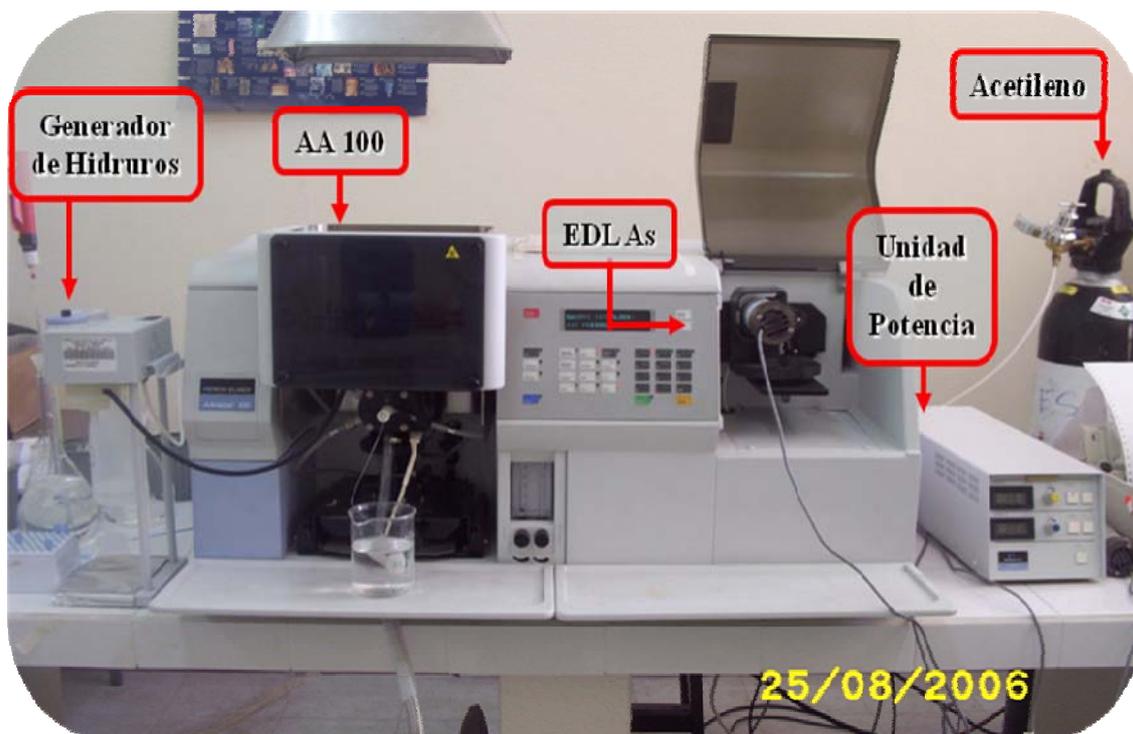


Figura 3.17. Espectrómetro de Adsorción Atómica Perkin Elmer 100.

Las especificaciones de la medición de As en el (GH_AAS) se detallan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Especificaciones para medir As

Generación de Hidruro	
Agente reductor	1.5 % (v/v) HCl 3 % (w/v) NaBH ₄
Gas de arrastre	Argón; flujo 100 ml min ⁻¹
Condiciones recomendadas por el fabricante:	
Standard	1000 mg/L As
Solución de Calibración	1 mg As/L (en 1.5% HCl)
Alícuotas para calibración:	10, 25, 50 µL
Corresponden a :	10, 25, 50 ng As
Disolvente:	1.5 % HCl (v/v)
Volumen de Calibración	10 ml
Solución Reductora	3 % (w/v) NaBH ₄
Longitud de Onda para As	193.7 nm
Concentración Check	Con 50 µL de 1 mg/L As (50 ng) debe dar una absorbancia de aprox.= 0.2

Espectrómetro de Absorción atómica:

Ancho de banda (Split)	0.7 nm
Tiempo de integración	15 seg.
Corriente de la lámpara (EDL As)	380 mA
Oxidante:	Aire 5-6 bar
Combustible:	Acetileno 2 bar

Fuente: Perkin Elmer

3.10.2 HIERRO

Para medir el contenido de Fe(III) impregnado o depositado en los materiales de soporte igualmente se empleó el AA 100, mediante la aplicación del método 3500-Fe del Standard Methods.

3.10.3 IONES COMPETIDORES

Los cloruros fueron determinados realizando una titulación con AgNO_3 , en presencia del indicador K_2CrO_4 (Método Argentométrico 4500- Cl^- B del Standard Methods 18th Edición). Los sulfatos fueron determinados mediante precipitación con una solución de BaCl_2 al 10% (p/v) + Teewn al 20% + HCl al 10% y la cuantificación se realizó con la ayuda de un espectrofotómetro de luz ultravioleta a longitud de onda de 650 nm (Método 4500 de sulfatos del Standard Methods 18th Edición). La alcalinidad total fue medida realizando una titulación con HCl 2N, en presencia del indicador verde bromocresol (Método de valoración 3200-B del Standard Methods 18th Edición)..

3.11 REACTIVOS QUÍMICOS.

Todos los reactivos químicos utilizados en esta investigación fueron de grado analítico y comprados a la empresa Espectrocrom, representante en el Ecuador de Sigma-Aldrich Chemicals. Para la impregnación de las esferas de

quitosano, se utilizó cloruro férrico grado analítico. El agua desmineralizada usada en este estudio se la obtuvo desde un desmineralizador Millipore Direct-Q3. El agua desmineralizada fue usada principalmente para la preparación del agua contaminada con arsénico y aniones competidores para los ensayos de equilibrio en lotes y en lecho fijo y los ensayos cinéticos. Adicionalmente, se emplearon dos tipos de agua natural: i) agua de la laguna de Papallacta y ii) agua de la vertiente de la laguna, ambas conteniendo significativas concentraciones de As(V), As(III), carbono orgánico y metales pesados en pequeñas cantidades.



Figura 3.18. a) Estándar de As de la marca utilizado para la curva de calibración en el equipo de adsorción atómica b) Embase de cloruro férrico.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presenta los resultados del muestreo en la fase de campo, así como la impregnación y aplicación en remediación ambiental del material sorbente emergente.

4.1 MONITOREO DE AGUAS Y SEDIMENTOS.

4.1.1 MONITOREO DE AGUAS E INFILTRACIONES DE LA LAGUNA DE PAPALLACTA.

4.1.1.1 Monitoreo de arsénico a diferentes profundidades en muestras de aguas en la Laguna de Papallacta.

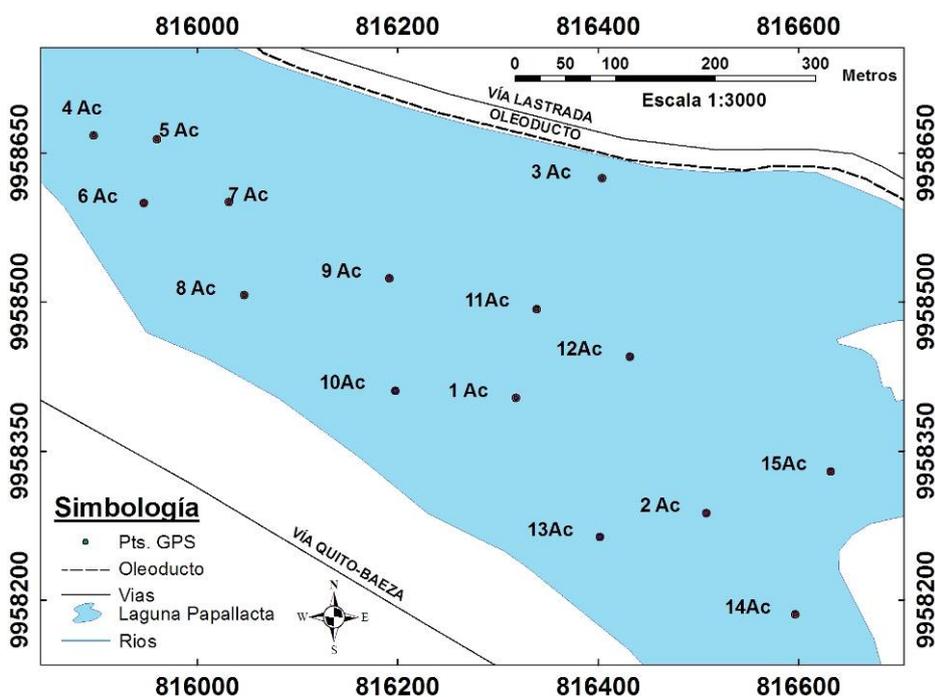


Figura 4.1. Localización de los puntos en la laguna de Papallacta a diferentes profundidades en coordenadas UTM PSAD56 Zona 17S.

En el Figura 4.1 se presenta el mapa georeferenciado que indica la distribución de las muestras de agua tomadas a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta, las concentraciones As son detalladas en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Puntos distribuidos en la laguna de Papallacta a diferentes profundidades.

PTS Ac.	ESTE	NORTE	Altura	As ($\mu\text{g/L}$)	Profundidad (m)
1 Ac	816068	9958037	3363	1046	-16
2 Ac	816258	9957921	3361	976	-10
3 Ac	816154	9958258	3361	872	-18
4 Ac	815647	9958301	3365	958	-0.5
5 Ac	815710	9958297	3365	677	-1.5
6 Ac	815697	9958233	3364	970	-2.5
7 Ac	815782	9958234	3364	922	-3.5
8 Ac	815797	9958140	3363	792	-3.5
9 Ac	815942	9958157	3361	762	-9
10 Ac	815948	9958044	3361	948	-6.5
11 Ac	816089	9958126	3361	1203	-18
12 Ac	816182	9958078	3361	924	-21
13 Ac	816152	9957897	3363	815	-11
14 Ac	816347	9957819	3363	722	-14
15 Ac	816382	9957963	3364	870	-6

Fuente: CEINCI 2008

Notar que la distribución de arsénico a diferentes profundidades en la laguna varía de 677 a 1203 $\mu\text{g/L}$. Es preciso indicar que estos datos fueron obtenidos en muestras acidificadas el 29 de Enero del 2007 y claramente son superiores a los resultados obtenidos por el equipo de investigación del Centro de Investigaciones de la ESPE (CEINCI) en el muestreo superficial de la laguna en Abril del 2006, que oscilaron entre 220 y 359 $\mu\text{g/L}$ (Cumbal *et al.*,2007). Este incremento en la concentración de arsénico a diferentes profundidades puede ser atribuido a la liberación de As desde los sedimentos que contenían las muestras. Estas muestras fueron tomadas en diferentes puntos en el fondo de la laguna y cuando fueron acidificadas, los sedimentos se disolvieron y liberaron As; además otra causa puede ser atribuido al efecto de dilución ya que en verano el volumen de la laguna es aproximadamente 8000000 m^3 mientras que en invierno éste se incrementa a un estimado de 13500000 m^3 (Heredia *et al.*,2003).

4.1.1.2 Muestreo de arsénico en muestras de aguas superficiales en el borde Noreste de la Laguna de Papallacta.

En la misma campaña se tomaron muestras de agua en la orilla noreste de la laguna Papallacta por la cercanía al campo termal de la montaña Baños. Geográficamente el Complejo Recreacional Termas de Papallacta está ubicado en la falda norte de la montaña Baños, cuyas aguas son de origen geotermal y contienen arsénico en concentraciones significativas ($120 \mu\text{g/L}$). La laguna de Papallacta en cambio se encuentra localizada en la base de la falda sur de la montaña, por lo que posiblemente alguna fuente de agua geotermal llega a la laguna en forma subsuperficial (Cumbal Reporte Técnico, 2008).

En la Figura 4.2 se observan los puntos superficiales muestreados en la orilla noreste de la laguna, en la Tabla 4.2 se presentan los valores de las concentraciones de As de cada punto.

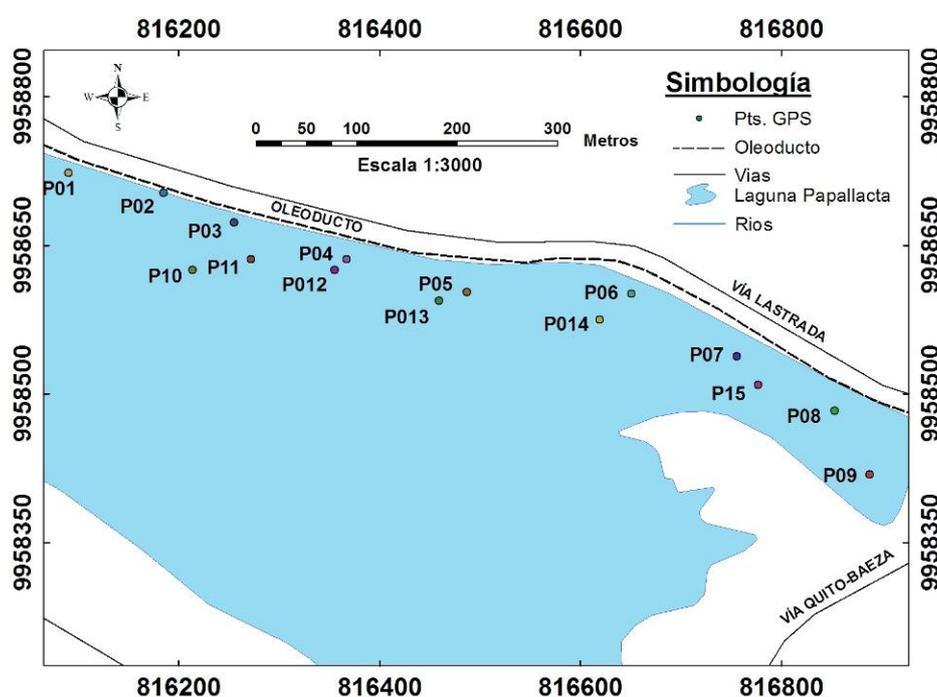


Figura 4.2. Localización de los puntos de muestreo superficial en el borde noreste de la laguna Papallacta.

Tabla 4.2. Puntos superficiales distribuidos en la laguna de Papallacta en el sector noreste.

ID	ESTE	NORTE	Altura	As, ($\mu\text{g/L}$)
P01	815840	9958356	3377	325
P02	815935	9958336	3374	526
P03	816005	9958306	3375	428
P04	816117	9958269	3375	525
P05	816237	9958236	3371	476
P06	816401	9958234	3365	768
P07	816506	9958171	3365	526
P08	816603	9958116	3366	392
P09	816638	9958052	3366	456
P10	815964	9958258	3369	480
P11	816022	9958269	3367	634
P12	816105	9958258	3370	502
P13	816209	9958227	3371	1744
P14	816369	9958208	3371	1796
P15	816527	9958142	3371	652

Fuente: CEINCI 2008

Notar que varios puntos presentan niveles de As superior a los 1000 $\mu\text{g/L}$. Esta tendencia podría interpretarse como una posible influencia de corrientes geotermales subterráneas provenientes del monte Baños, para verificar la presencia de esas fuentes se procedió a monitorear cuidadosamente el borde noreste de la laguna a diferentes profundidades. La Tabla 4.3 indica, la identificación y coordenadas de los puntos donde se tomaron muestras acidificadas (Ac), sin acidificar, las profundidades y las concentraciones de As.

Tabla 4.3. Puntos muestreados a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta en el sector noreste.

ID	ESTE	NORTE	Profundidad (m)	As ($\mu\text{g/L}$)
P01 Ac	815840	9958356	0	499
P01			-2	508
P02 Ac	815935	9958336	0	581
P02			-2	571
P02			-4.5	428
P03 Ac	816005	9958306	0	433
P03			-2.5	593
P03 Ac			-5.5	455
P04 Ac	816117	9958269	0	609
P04			-4	526
P04			-8	490
P04 Ac			-13	465
P05 Ac	816237	9958236	0	497

P05			-4	630
P05			-9	500
P06 Ac	816401	9958234	0	457
P06			-2.5	434
P07 Ac	816506	9958171	0	486
P07 Ac			-4	474
P08 Ac	816603	9958116	0	319
P08 Ac			-8	317
P08			-14	554
P09 Ac	816638	9958052	0	324
P09			-5	530
P09 Ac			-9.5	716
P10	815964	9958258	-6.5	594
P11	816022	9958269	-4.5	624
P11			-19	456
P13	816209	9958227	-7	543
P13			-8	1796
P13			-13	1837
P14	816369	9958208	-9	3464
P15	816527	9958142	-3	404

Fuente: CEINCI 2008

Notar que los puntos P013 (1744 $\mu\text{g/L}$) y P014 (1796 $\mu\text{g/L}$) muestran concentraciones de As en sus profundidades sobre los 1500 $\mu\text{g/L}$, destacándose los 1837 $\mu\text{g/L}$ a -13 metros y los 3464 $\mu\text{g/L}$ a 9 metros de profundidad respectivamente; lo que puede interpretarse que en el sector entre los dos puntos antes señalados existen seguramente corrientes geotermales subterráneas.

Posteriormente se realizó otra campaña de monitoreo. En esta campaña se procedió a tomar solo muestras acidificadas superficiales cerca del borde noreste y que son esquematizados en la Figura 4.3 y detallados en la Tabla con el mismo numeral.

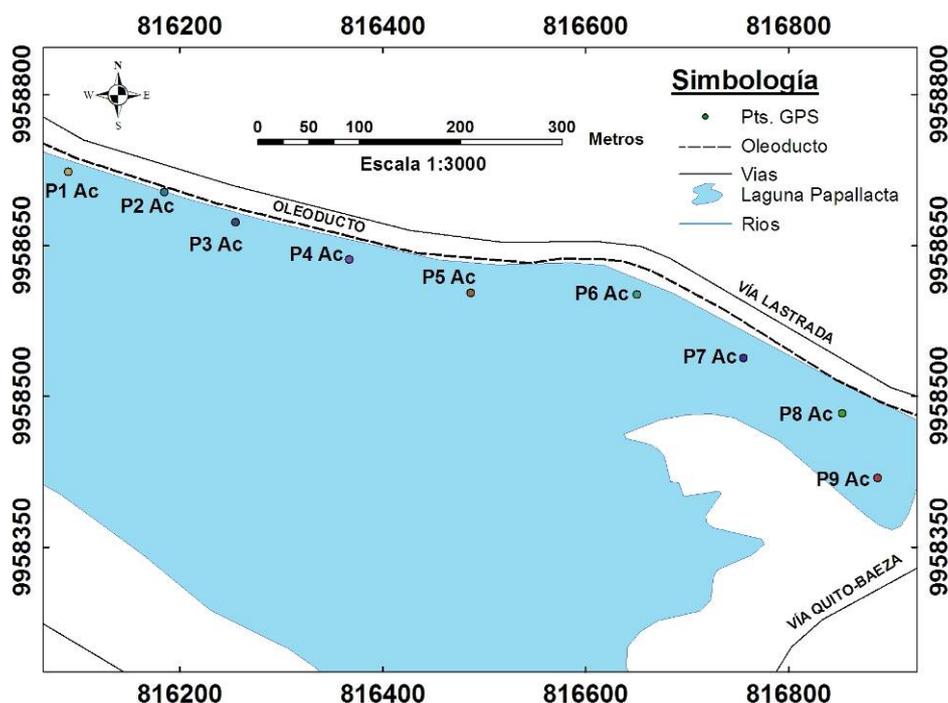


Figura 4.3. Esquematización de muestras superficiales acidificadas en el borde noreste de la laguna Papallacta.

Tabla 4.4. Muestras acidificadas superficiales en la laguna de Papallacta cerca del borde noreste.

ID	ESTE	NORTE	Altura	As ($\mu\text{g/L}$)
P1 Ac	815840	9958356	3377	499
P2 Ac	815935	9958336	3374	581
P3 Ac	816005	9958306	3375	433
P4 Ac	816117	9958269	3375	609
P5 Ac	816237	9958236	3371	497
P6 Ac	816401	9958234	3365	457
P7 Ac	816506	9958171	3365	486
P8 Ac	816603	9958116	3366	319
P9 Ac	816638	9958052	3366	324

Fuente: CEINCI 2008

Notar que los valores de As presentados en muestras acidificadas fluctúan entre los 319 y 609 $\mu\text{g/L}$, por lo que parece ser que los valores de As de las muestras presentadas anteriormente en los puntos P13 (1744 $\mu\text{g/L}$) y P14 (1796 $\mu\text{g/L}$) señalarían que las fuentes termales se encuentran alejadas de la superficie y del borde noreste.

4.1.2 MUESTREO DE SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE PAPALLACTA 30 Y 31 DE ENERO DEL 2007.

En Enero del 2007 se tomaron muestras de sedimentos en el eje central de la laguna Papallacta por la cercanía al campo termal de la montaña Baños. En la Figura 4.4 se observa la distribución de las muestras de sedimentos de los puntos ubicados en el eje central de la laguna y en la Tabla 4.5 las concentraciones de As de cada punto.

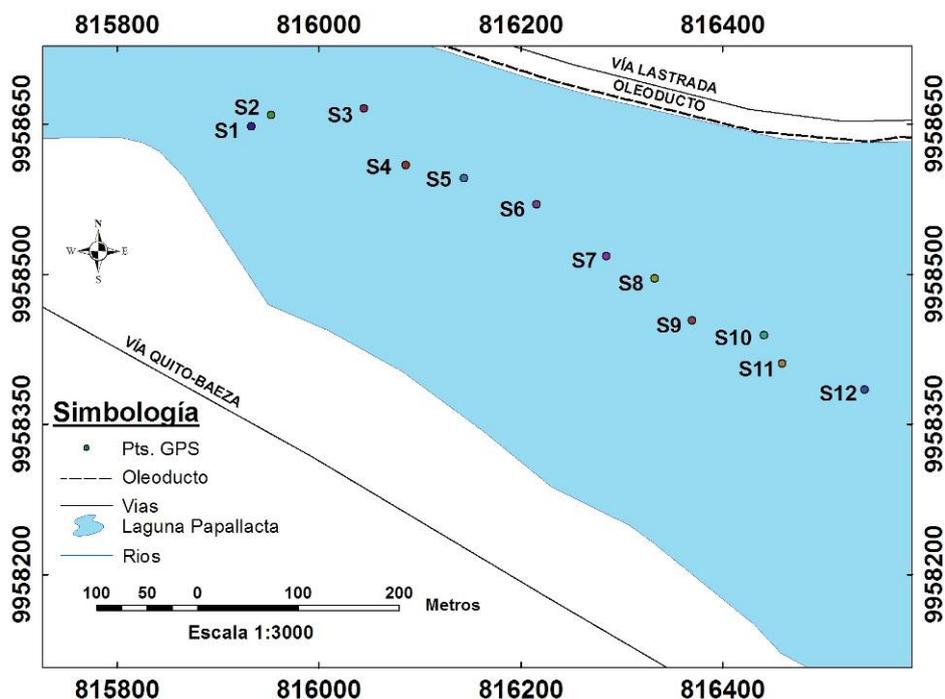


Figura 4.4. Localización de los puntos de muestreo y concentraciones de As en sedimentos del eje central de la laguna Papallacta.

Tabla 4.5. Muestras de Sedimentos del eje central a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta.

PTS Ac.	ESTE	NORTE	Altura	As ($\mu\text{g/L}$)	Profundidad
					(m)
S1	815683	9958281	3360	298	-0.8
S2	815703	9958292	3363	203	-1.5
S3	815795	9958299	3365	52	-5
S4	815836	9958242	3363	56	-2.5
S5	815894	9958229	3362	215	-8.5
S6	815966	9958203	3361	288	-11
S7	816035	9958151	3363	231	-15.5
S8	816083	9958129	3364	388	-20
S9	816120	9958087	3367	325	-18
S10	816191	9958072	3367	630	-20
S11	816209	9958044	3368	209	-19

S12	816291	9958018	3369	669	-3
------------	--------	---------	------	-----	----

Fuente: CEINCI 2008

Notar que las concentraciones de As en los sedimentos oscilan entre 52 y 669 $\mu\text{g/L}$, además los contenidos de As en los puntos ubicados cerca de la desembocadura del río Tambo son menores que los que se encuentran alejados de la influencia del río. Se cree esta diferencia en contenidos de As, se debe a que el río en sus continuas crecidas lava y remueve sedimentos en el área de influencia y consecuentemente no existe acumulación del elemento tóxico (Cumbal Reporte Técnico, 2008).

4.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PUNTOS MUESTREADOS EN LA LAGUNA DE PAPALLACTA Y EMBALSE DEL RIO TUMINGUINA.

En la parte sur oriental de la laguna de Papallacta se encuentra un filtro natural de material volcánico joven (lava petrificada) denominado Antisanilla, que data de 1760 (Bourdon et al.,2002), por ser esta una estructura porosa gran parte de la laguna se infiltra hasta llegar al río Tuminguina, sin embargo a pesar de que el filtro natural retiene una fracción importante de contaminantes; esta vertiente reporta valores en un rango de 109 y 167 $\mu\text{g/L}$ (Cumbal Reporte Técnico, 2008).

Con el propósito de cuantificar las concentraciones de As en el embalse del río Tuminguina perteneciente a la Empresa Metropolitana de Alcantarillado y Agua Potable de Quito (EMAAP-Q), se procedió a realizar un primer muestreo en Abril del 2007, los datos reportados son mostrados en la Figura 4.5. Notar que en la Tabla 4.6 referente al muestreo anteriormente citado, la mayor concentración de As es la procedente de la vertiente de la laguna de Papallacta (167 $\mu\text{g/L}$), 30 metros antes del embalse. En la confluencia entre el río Tuminguina (92 $\mu\text{g/L}$) y río Coangos (As no detectable), se reportó una concentración de As de 83 $\mu\text{g/L}$. Esta concentración es el resultado del efecto de dilución causado por el caudal del río Coangos que no contiene arsénico en sus aguas. Paulatinamente aguas abajo la concentración de As va

disminuyendo hasta 66 $\mu\text{g/L}$ en la desembocadura con el río Papallacta (Fig. 4.5).

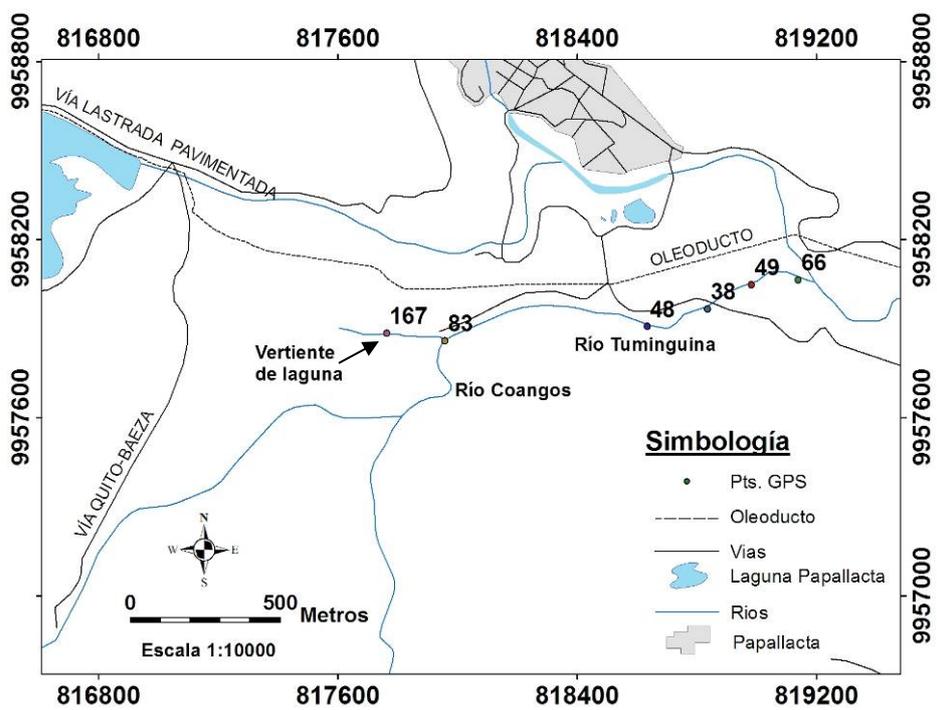


Figura 4.5. Localizaciones de puntos de muestreo y concentraciones de AsT en río Tuminguína desde vertiente de la laguna de Papallacta.

Tabla 4.6. Concentraciones de AsT en el río Tuminguína monitoreo de verano.

ID	ESTE	NORTE	Altura	As ($\mu\text{g/L}$)
T1 Ac	817944	9957869	3197	167
T2 Ac	818176	9957622	3152	83
T3 Ac	818641	9957649	3103	48
T4 Ac	818774	9957708	3077	38
T5 Ac	818904	9557780	3113	49
T6 Ac	818374	9957559	3116	66

Fuente: CEINCI 2008

Posteriormente para corroborar los datos del muestreo de verano, se realizó un monitoreo en invierno (Figura 4.6). la Tabla 4.7 presenta las concentraciones de As de los puntos muestreados; además el análisis fue complementado con los resultados reportados por el equipo multiparametrico, referentes a temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, potencial redox y pH.

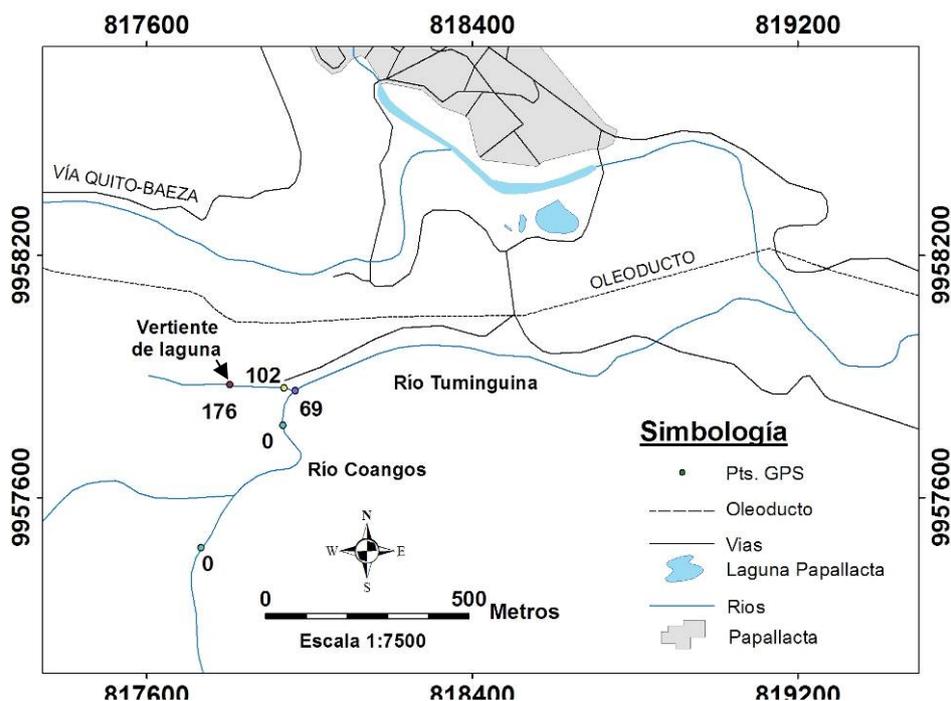


Figura 4.6. Se indica los puntos de muestreo y los contenidos de AsT en el río Tuminguína y la confluencia con el río Coangos en el muestreo de verano.

Tabla 4.7. Muestreo del río Tuminguína y el río Coangos en invierno.

PTS	ESTE (m)	NORTE (m)	Temp. (°C)	Conductividad (mS/cm)	O.D (mg/L)	Eh (mV)	pH	As (µg/L)
T1	817804	9957881	11	283	7.06	---	6.9	176
T2	817938	9957873	12.6	335	9,45	50	6.5	102
T3	817734	9957477	11.6	120	7,48	57	6.5	0
T4	817939	9957779	11	125	6,80	71	6.3	0
T5	817955	9957867	12.5	163	6.86	224	7	69

Fuente: CEINCI 2008

Notar que la máxima concentración de As (muestra T1) es la procedente de la vertiente de la laguna de Papallacta (176 µg/L) y es claramente mayor a la reportada en el mismo sitio en verano (167 µg/L); esta disminución puede ser atribuida al aumento de caudal en esta época lluviosa, acrecentado de esta manera los efectos de dilución en las aguas. La misma tendencia puede ser aplicada a los demás puntos muestreados en la zona; se confirmó además que las aguas del río Coangos no aportan con concentraciones de As aguas arriba (muestra T3).

Aunque no se separaron y midieron las especies arsenicales en la muestras de agua de los ríos, los datos de potencial redox nos indica que la

especie As (V) es la predominante, ya que el río es de montaña y el agua está sometida a una constante oxigenación.

Por otra parte, la muestra de agua recolectada para la operación de la planta piloto en el embalse del río Tuminguina antes de la confluencia con el río Coangos, indica los siguientes parámetros detallados en la Tabla 4.8.:

Tabla 4.8. Parámetros medidos en el agua del embalse de la EMMAAP-Q Marzo del 2008.

Elemento/ Compuesto	Unidad	Valor
As _T	µg/L	194
SO ₄ ²⁻	mg/L	43.3
Cl ⁻	mg/L	58.6
HCO ₃ ⁻	mg/L	122
Na ⁺	mg/L	5.3
K ⁺	mg/L	2.1
Ca ²⁺	mg/L	0.7
Mg ²⁺	mg/L	2.0
COT	mg/L	49
pH		6.8

Fuente: CEINCI 2008

Notar que la concentración de arsénico total en el embalse del río Tuminguina (194 µg/L) supera ampliamente la norma vigente establecida por el INEN 10 µg/L (NTE INEN 1 108) para agua de bebida, además la concentración de carbono orgánico total es elevada, por lo que se debe tomar en cuenta esta característica al momento de diseñar la planta piloto, ya que el As compite con la materia orgánica natural por los sitios de sorción en los óxidos de Fe (III) presentes en el quitosano modificado.

4.2 APLICACIÓN Y RENDIMIENTO DEL MATERIAL SORBENTE EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO.

4.2.1 IMPREGNACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE FE (III) EN LAS ESFERAS DE QUITOSANO

En la fase de investigación en laboratorio, se realizaron dos pruebas de impregnación de las esferas de quitosano, las que se detallan a continuación:

En la primera prueba se impregnó 30g de quitosano con 500mL de FeCl_3 al 5%, durante 1 día, realizando 7 baños, con una impregnación de 34mg Fe/g quitosano húmedo. En el segundo ensayo se tomó 100 g de quitosano entrecruzado y se puso en agitación a 40rpm con 500mL FeCl_3 al 3% en frascos de 1L durante 48 horas, dando como resultado una impregnación máxima de 38mg Fe/g quitosano húmedo. El contenido de hierro total se cuantificó mediante digestión ácida y análisis químico del sobrenadante, usando un espectrómetro de absorción atómica y método de análisis 4500-Fe.

Como se observa en la Figura 4.7, el contenido de hierro (mg/g) varía con el ciclo de carga. Se determinó que con el primer método de impregnación en los tres primeros ciclos, el contenido de hierro total es solamente de 14.7 mgFe/g de sorbente, por lo que es necesario aplicar más ciclos de carga para reportar una buena cantidad de óxidos metálicos adsorbidos en el interior de las esferas de quitosano; impregnando de esta manera luego de 7 ciclos 34.5 mg/g. Por el contrario, con el segundo método en tan solo tres ciclos de carga se superó la cantidad impregnada del primer ensayo, así luego de siete ciclos se logró una significativa impregnación de Fe (III) con 38 mgFe/g de quitosano modificado. La limitada carga de Fe (III) en las esferas de quitosano es debido a al pH de dosificación (pH = 1.6). A este pH los grupos amino del quitosano se encuentran cargados positivamente y repelen a los átomos de Fe (III).

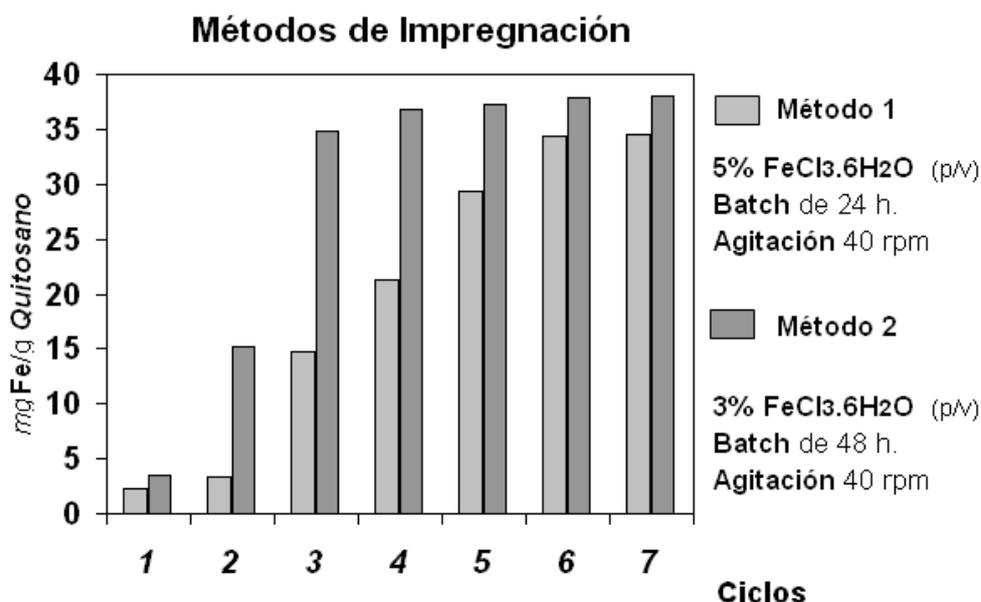


Figura 4.7. Comparación entre métodos de impregnación.

El quitosano modificado muestra una mejor capacidad de sorción porque los sitios reactivos están no solamente localizados en la superficie externa sino también en el interior de la red de los poros de las esferas. En consecuencia, el mayor contenido de hierro en las esferas de quitosano suministra de una mayor cantidad de sitios de reacción, mejorando la capacidad de sorción de arsénico. Comparado con otros materiales anfitriones emergentes similares como los gránulos de arena (2-10 mg Fe/g de arena) (Benjamín *et al.*, 1996) y esferas de alginato de calcio (3.9 mg Fe /g de alginato húmedo) (Zouboulis *et al.*, 2002), el contenido de hierro depositado en las esferas de quitosano es significativo (20-38 mg/g). Sin embargo, otros materiales como por ejemplo los cambiadores de iones impregnados con óxidos de Fe(III) exhiben mayor capacidad de remoción de As, porque tienen mayor cantidad de óxidos de Fe(III) dispersados en la matriz polimérica (Cumbal *et al.* 2003 y Cumbal 2004).

4.2.2 ENSAYOS DE SORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO.

Se determinó la capacidad de adsorción del quitosano con OFH sobre As en columna de lecho fijo, con tres pruebas diferentes sorción, las que se mencionan a continuación:

4.2.2.1 Columna de Lecho Fijo utilizando Agua Sintética.

En la Figura 4.8 se presenta el historial en la columna para la remoción de arsénico con esferas de quitosano impregnado con óxidos de Fe (III) que fue alimentada con agua sintética con 100 $\mu\text{g/L}$ As(V) y iones competidores: 120 mg/L SO_4^{2-} , 90 mg/L Cl^- y 100 mg/L HCO_3^- a pH = 6.2. El pH de las esferas de quitosano se ajustó a 4 con ácido acético 0.3M a fin de que los sitios reactivos de los óxidos de Fe (III) se encuentren protonados positivamente.

De esta prueba se puede indicar que al pasar 13798 volúmenes de lecho (BV) de agua sintética, la muestra tomada del colector de fracciones alcanzó los 10 $\mu\text{g As}_T/\text{L}$ y después de tratar 40209BV de agua contaminada, la concentración del efluente sobrepasó los 50 $\mu\text{g/L}$. Con los resultados de esta prueba, se extrapoló la capacidad de remoción del quitosano y equivale a 2734 $\mu\text{g As/g Q-OFH húmedo}$.

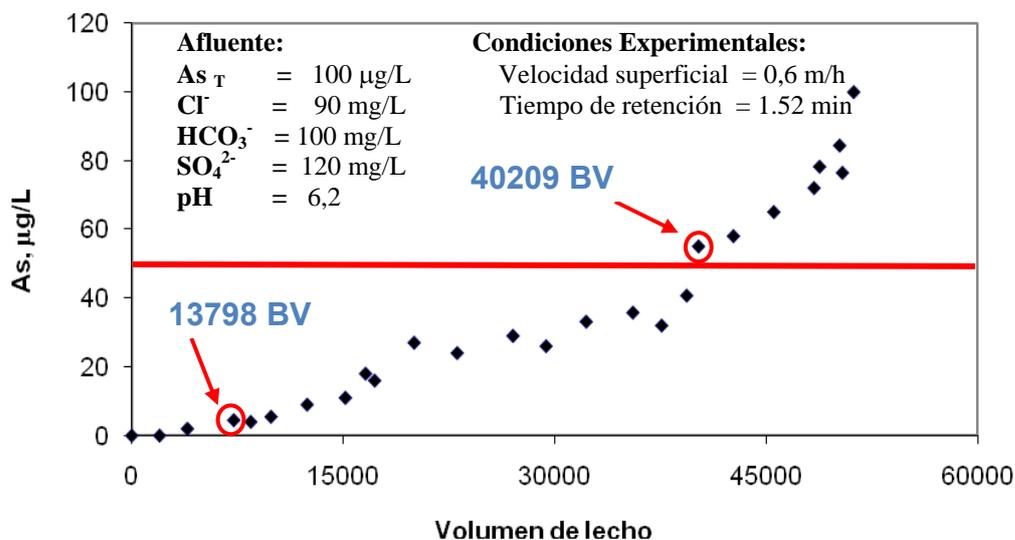


Figura 4.8. Historial de concentraciones de As en una columna de lecho fijo empacada con quitosano modificado con óxidos de Fe (III).

Comparado con estudios realizados en el Centro de Investigaciones de la ESPE usando celulosa impregnada con óxidos de hierro (III) (0.52 mg Fe/g), se puede concluir que el Q-OFH presenta mejores características de remoción que la celulosa modificada, pues los 10 $\mu\text{g/L}$ se alcanzaron los después de

tratar aproximadamente 1125 volúmenes de lecho de agua sintética con similares concentraciones al presente estudio (Tipán, 2006). El mejor rendimiento del Q-OFH (13798 BV) puede ser atribuido a la mayor cantidad de óxidos de hierro en el sorbente híbrido (38 mg Fe/g quitosano húmedo), por lo que presenta más sitios reactivos disponibles para que interactúen con el arsénico; lo que mejora ostensiblemente la remoción del metaloide y consecuentemente más volúmenes de lecho pueden ser tratados. Otro de los materiales emergentes disponibles para la remoción de As, es la hidrotalcita recubierta con óxidos de hierro (III). Este material alcanza los 10 µg/L luego de tratar aproximadamente 2500 volúmenes de agua sintética (Cumbal Reporte Técnico, 2008). Durante el experimento con las esferas de Q-OFH se formaron esferas y gránulos de quitosano de menor tamaño (volumen empacado 1,52 cm³), esta particularidad permitió que el biopolímero presente un mejor rendimiento, 2.73 mg As_T/g de sorbente (frente a los 1.033 mg As_T/g de la hidrotalcita). De manera que las esferas y gránulos del biopolímero con menor tamaño generaron una mayor área superficial y consecuentemente contribuyeron incremento en la capacidad de remoción de As. Sin embargo, el uso de quitosano fino no es recomendable porque el en filtro de la planta piloto se daría una excesiva caída de presión.

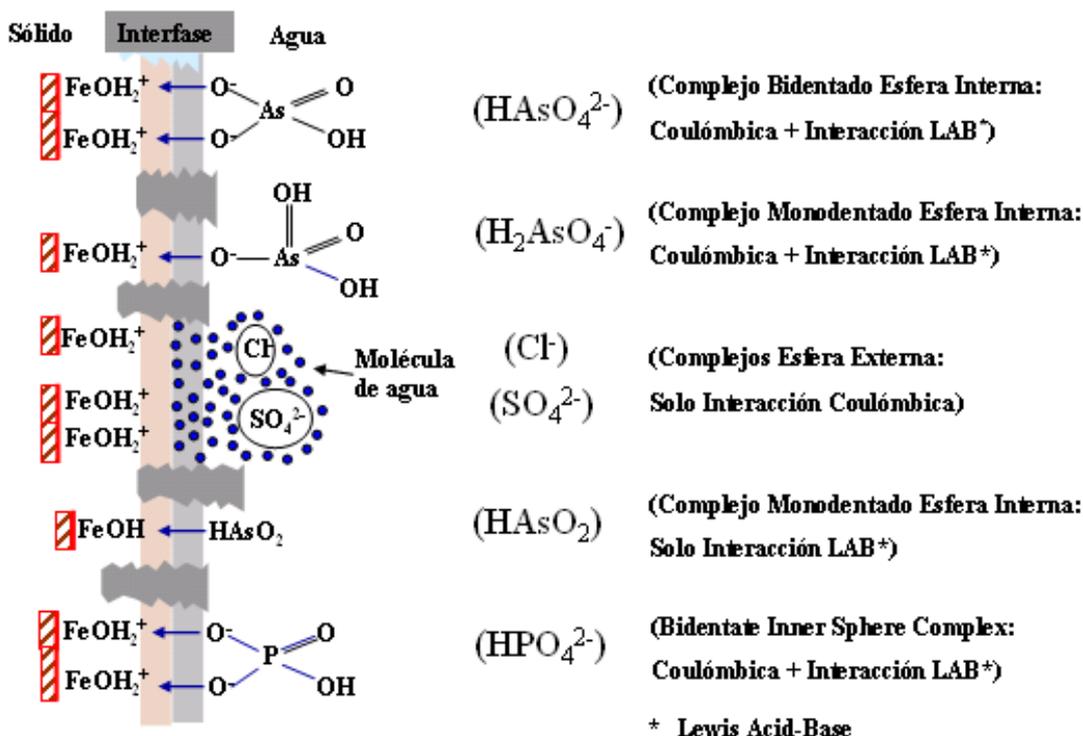
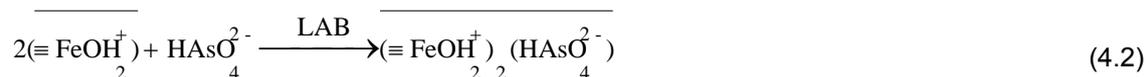
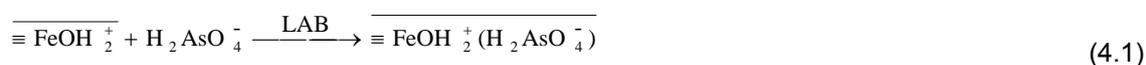


Figura 4.9. Adsorción en interfase de óxidos de hierro hidratado (OFH).

Fuente: Adaptado de Sengupta, A. K. Environmental separation of heavy metal. Engineering processes.

La selectividad por los oxianiones de As(V) puede explicarse porque a pH inferior a 6.2, los sitios reactivos de los óxidos de Fe(III) dispersos en las esferas de quitosano, predominante se encuentran cargados positivamente; por lo tanto, remueven As mediante la combinación de dos interacciones (Figura 4.10):

- i) electrostática
- y ii) ácido-base de Lewis y representadas por las reacciones (Cumbal,2004):



LAB: interacción ácido base de Lewis.

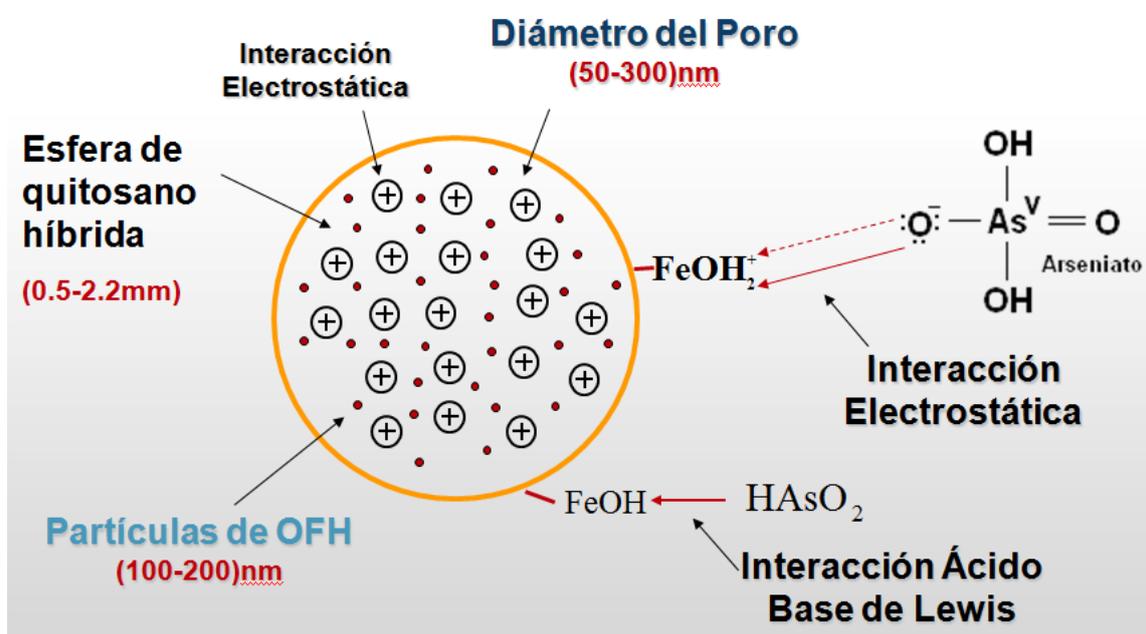


Figura 4.10. Mecanismos de remoción de As(III) y As(V) en la esfera de quitosano híbrida.

Fuente: Adaptado de Cumbal, 2008

La ocurrencia de las fuerzas ácido–base de Lewis (LAB), se da porque los oxianiones del As(V) donan un par de electrones al hierro de los grupos funcionales de los óxidos de Fe (III), quedando el par de electrones referido

como compartido por ambas especies. De esta manera se formará un enlace con una estabilidad incluso mayor al enlace electrostático.

Por otra parte, los grupos amino del quitosano a pH 6.2 son predominantemente positivos ($pK_a = 6.3$) (Roberts,1992b), y como resultado inmovilizan electrostáticamente a los oxianiones de As(V). Bajo condiciones ideales del proceso de sorción, el porcentaje de grupos amino cargados positivamente responde a las siguientes ecuaciones (Niu *et al.*, 2007):



$$K_a = \frac{[QNH_2][H^+]}{[QNH_3^+]} \quad (4.4)$$

$$[QNH_2]_T = [QNH_3^+] + [QNH_2] \quad (4.5)$$

De las ecuaciones 4 y 5, el porcentaje de grupos amino positivamente cargados puede obtenerse mediante la siguiente relación:

$$\frac{[QNH_3^+]}{[QNH_2]_T} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad (4.6)$$

Donde $[QNH_2]$ representa el grupo amino neutro, $[QNH_3^+]$ es el grupo amino cargado positivamente, $[QNH_2]_T$ constituye el grupo amino total presente en el quitosano y K_a es la constante de disociación (M). La K_a ha sido reportada en el rango de $10^{-6.2}$ a $10^{-7.0}$ M (Roberts,1992b), de manera que a pH = 6.2, aproximadamente el 70% de las esferas de quitosano sin óxidos de hierro, están cargadas positivamente y proporcionan de un mecanismo adicional para remover arsénico desde las aguas contaminadas.

4.2.2.2 Efecto de aniones competidores en la remoción de As.

Los efectos de los iones competidores en la remoción del arsénico se investigaron usando agua sintética, en ensayos en columnas de lecho fijo con

quitosano modificado; en concentraciones conocidas de SO_4^{-2} , Cl^- y HCO_3^- , así como de As (V). Estos iones compiten con el arsénico por los sitios de adsorción disponibles en el sorbente, disminuyendo así la capacidad de remoción. La Figura 4.11 muestra las concentraciones normalizadas de los iones competidores y de As versus volúmenes de lecho.

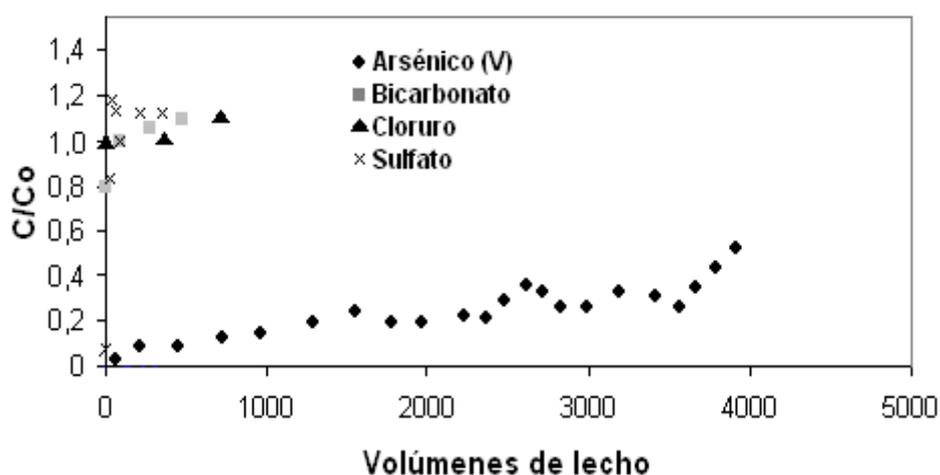


Figura 4.11. Concentración de aniones competidores y As (V) durante un ensayo de columna de lecho fijo usando quitosano cargado con óxidos férricos.

En este historial se puede apreciar que los tres iones competidores no presentan prácticamente ninguna competición con el As. Notar que la concentración de los aniones en el efluente es igual a la del influente no más allá de los 300 volúmenes de lecho. Esta tendencia se da porque los aniones competidores se ligan solamente por atracción electrostática con los sitios de adsorción, por lo que esta atracción es débil en comparación con las fuerzas ácido-base de Lewis predominantes en la captura de arsénico; derivando en una alta selectividad del sorbente por el arsénico, debido a enlaces de esfera interna que forman con el metaloide las superficies de los OFH.

4.2.2.3 Columna de Lecho Fijo utilizando agua del embalse del río Tuminguina

Para evaluar la capacidad de remoción de As_T del quitosano impregnado con OFH se usó agua cruda, proveniente del embalse de la Empresa

Metropolitana de Alcantarillado y Agua Potable de Quito, ubicada en el río Tuminguína (Figura 4.5). La concentración de As_T del agua del reservorio fue de $49 \mu\text{g/L}$. Este valor reducido de As es debido a la dilución que sufren las aguas del río Tuminguína ($102 \mu\text{g/L } As_T$) en la confluencia con las provenientes del río Coangos (As no detectable).

El pH del agua natural fue ajustado a 6.2 y bombeada a una columna de lecho fijo con un volumen empacado de 4.75 cm^3 . En la Figura 4.12, se observa el histórico de la concentración de arsénico.

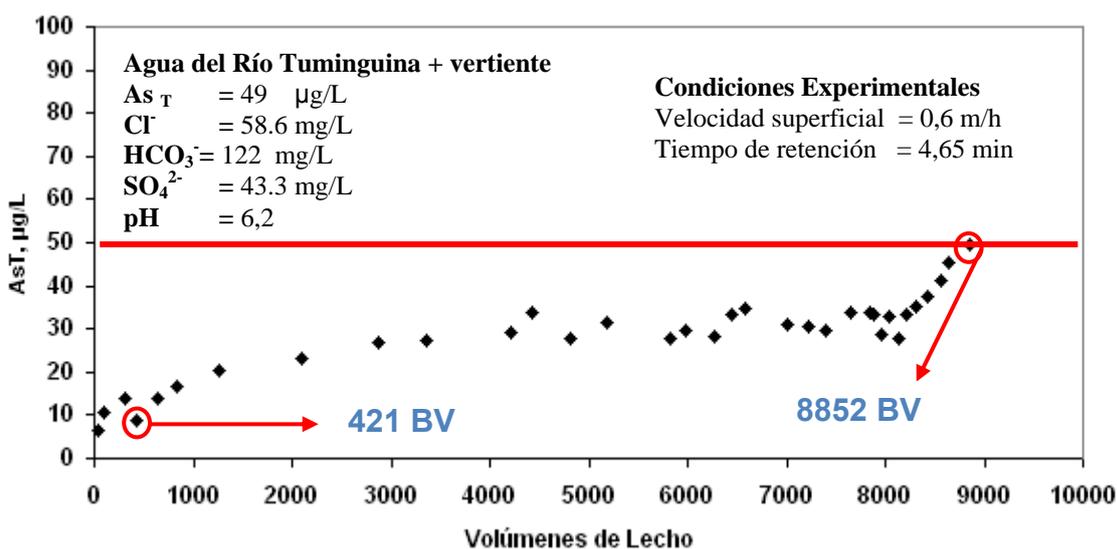


Figura 4.12. Historial de concentraciones de As en una columna de lecho fijo empacada con quitosano con óxidos de $Fe(III)$.

De la figura anterior se puede inferir que:

- La concentración de $10 \mu\text{g/L}$ de As_T , se alcanza al pasar 421 volúmenes de lecho y el efluente de la columna empacada con quitosano modificado con OFH, alcanza una concentración igual a la del influente ($49 \mu\text{g/L } As_T$) luego de pasar 8852 BV. Con la información anterior se determina que la capacidad de remoción del material sorbente es de $179.7 \mu\text{g } As_T/\text{g}$ de sorbente (área sobre la curva/g del sorbente).

El quitosano que se utilizó en este ensayo contuvo aproximadamente 38 mg Fe/g quitosano húmedo. Notar que este experimento refleja una baja adsorción de As_T en comparación con la prueba realizada con agua sintética que alcanza 13798 BV hasta llegar a $10 \mu\text{g/L } As_T$. Este fenómeno puede ser atribuido a la competición de la materia orgánica natural (expresada como carbono orgánico total e igual a 49 mg/L) por los sitios de sorción en los óxidos de Fe(III) y a la formación de complejos entre la materia orgánica natural y el As(III), favoreciendo la elusión temprana del arsénico en el efluente de la columna. Redman *et al.* (2002), reportan que la presencia de materia orgánica provoca un desplazamiento y retraso de las especies arsenicales de los sitios de sorción en sorbentes naturales, por la ocupación u obstrucción de una gran proporción de superficie reactiva, provocando de esta manera una disminución en la cantidad de sitios activos para capturar arsénico. En el mismo estudio se indica que la materia orgánica exhibe capacidad para atrapar cationes y óxidos férricos, debido a su carga negativa a pH neutro, estos últimos capaces de remover mediante enlaces electrostáticos y de ácido – base de Lewis, especies arsenicales disueltas.

Los parámetros experimentales de la columna de lecho fijo utilizando agua del embalse del río Tuminguina se detalla en el anexo V.

4.2.2.4 Regeneración de la columna de lecho fijo con agua cruda

La posibilidad de que el biopolímero impregnado con OFH sea regenerable se vuelve imprescindible, debido al abaratamiento de los costos, ya que el sorbente puede ser usado durante varios ciclos de sorción y desorción. El proceso de adsorción puede revertirse incrementando la concentración de iones OH^- en el sistema y de esta forma liberando todas las especies arsenicales inmovilizadas en el sorbente. Para esta prueba, se eligió como regenerante una solución de 5% (p/v) NaOH a $\text{pH} = 12,0$ y se mantuvo una velocidad superficial de fluido de 0.316 cm/min .

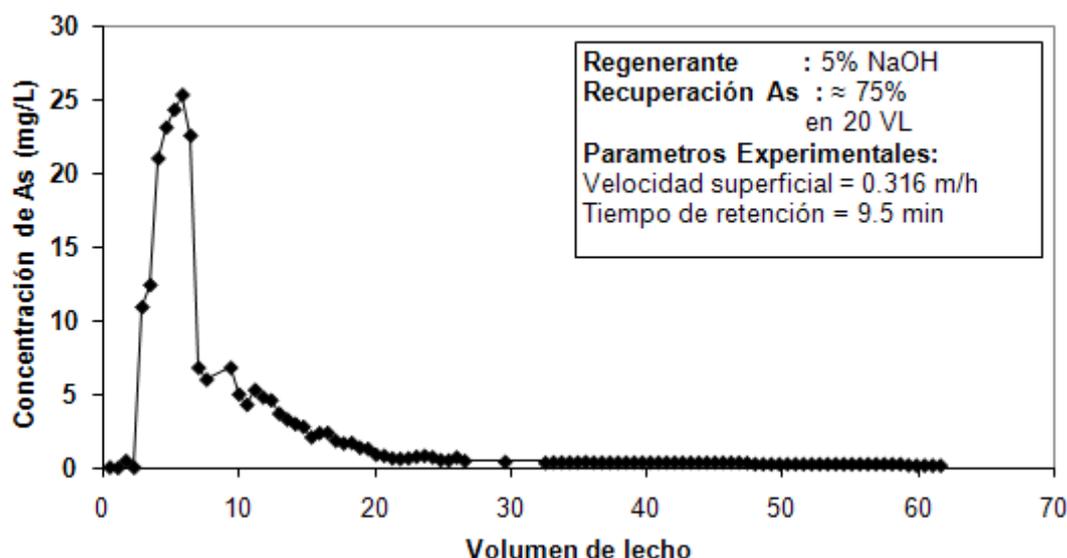


Figura 4.13. Perfil de concentración de arsénico durante la regeneración del Q-OFH

La Figura 4.13 muestra el perfil de concentración del arsénico total durante la regeneración de las esferas de Q-OFH. Los cálculos de balance de masa indican que más del 75% de arsénico retenido en el sorbente y equivalente a $130.23 \mu\text{gAsT/g}$ quitosano, es recuperado con 15 volúmenes de lecho, demostrando así que los sitios de sorción de las nanopartículas de OFH son fácilmente accesibles a través de la red de poros. El arsénico es liberado sin ninguna dificultad desde los sitios de reacción por encontrarse como AsO_3^{-3} y/o AsO_4^{-3} a pH alcalino, ya que los sitios de sorción en las partículas OFH se hallan también cargados negativamente; de manera que el efecto de co-exclusión de Donan (16) es el que predomina bajo estas condiciones, dando como resultado una eficiente desorción (Helfferich, 1963).

Estequiométricamente, la regeneración puede ser representada mediante la Figura 4.14:

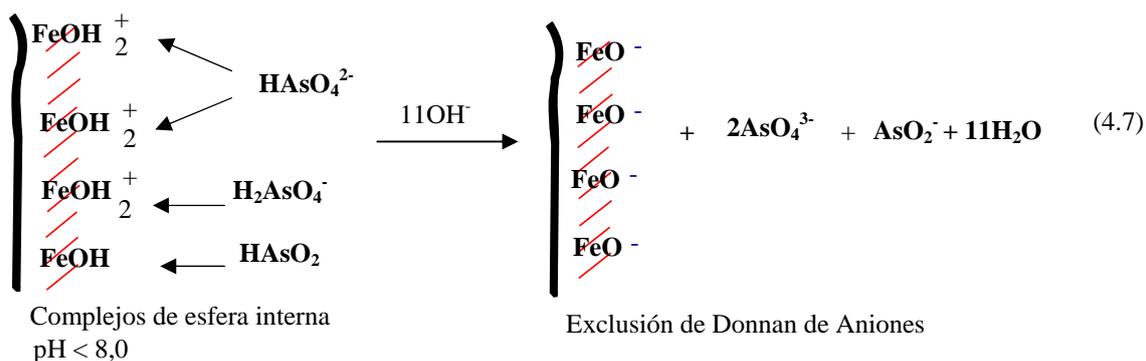


Figura 4.14. Esquematación del mecanismo de desorción de las especies arsenicales durante la regeneración del Q-OFH.

Fuente: (Cumbal, 2004)

Posterior a la regeneración, las esferas de Q-OFH fueron reacondicionadas con ácido acético al 10% para reducir el pH desde un valor alcalino hasta un valor de 5.5. Luego del reacondicionamiento, las esferas de Q-OFH están listas para el siguiente ciclo de sorción y ningún ajuste posterior de pH es necesario. La regeneración con sosa cáustica y acondicionamiento con ácido acético al 10%, esencialmente involucra la desprotonización y la protonización de los sitios superficiales de sorción que se encuentran localizados en las nanopartículas de OHF, como se indica en la Figura 4.15.

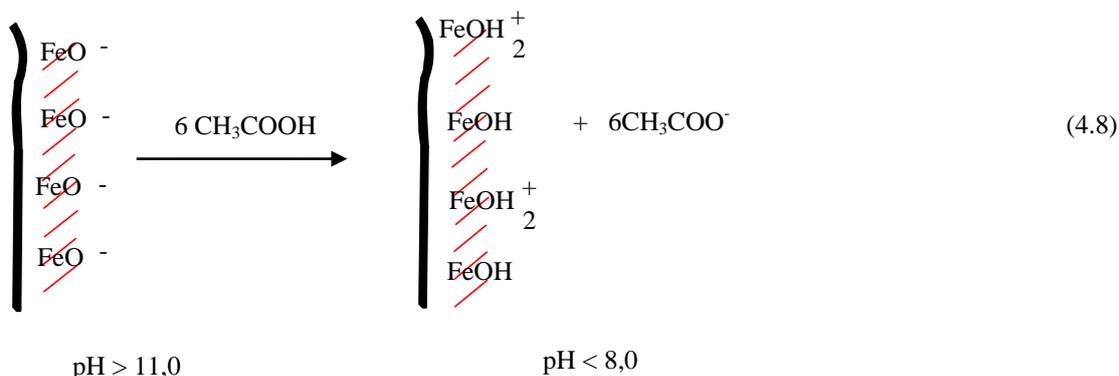


Figura 4.15. Procesos de acondicionamiento de Q-OFH con ácido acético.

Fuente: (Cumbal, 2004)

4.2.2.5 Columna de Lecho Fijo utilizando agua cruda con una pre-columna de carbón activado

Con el propósito de evitar la rápida elusión de arsénico desde la columna de lecho fijo, se procedió a la instalación de una pre-columna empacada con carbón activado para retener la materia orgánica natural.

El arreglo columna empacada con carbón activado y columna cargada con quitosano modificado con OFH, retarda la elusión del arsénico. Notar que la concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ de As_T en el efluente de la columna con Q-OFH (Figura 4.16), se alcanza luego de tratar 2937 volúmenes de lecho de agua del embalse del río Tuminguina contaminada con arsénico y los 50 $\mu\text{g/L}$ As_T luego de 10712 volúmenes de lecho. Por otra parte, la capacidad de remoción del material sorbente calculada es de 757 $\mu\text{gAs}_T/\text{g}$ de sorbente.

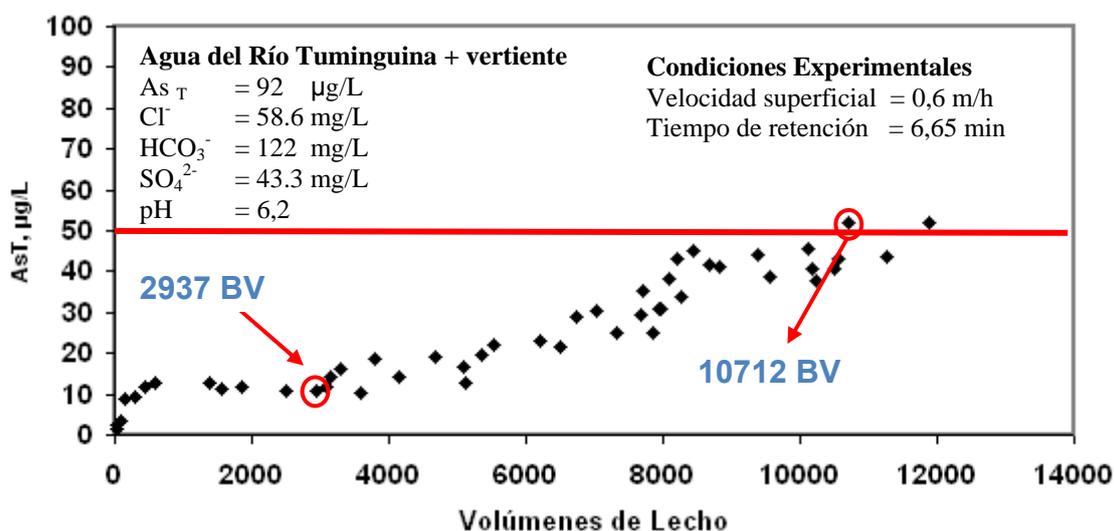


Figura 4.16. Perfil de As en el efluente del arreglo experimental con dos columnas de lecho fijo usando agua de la vertiente de la laguna de Papallacta.

La evidente mejora en la eficiencia de remoción de As, puede ser atribuida a la presencia de la pre-columna con carbón activado. Leyva –Ramos et al. 2005, indica que el carbón activado remueve compuestos orgánicos no polares y recalcitrantes en la potabilización de agua.

Los parámetros experimentales de la columna de lecho fijo con pre-columna de carbón activado y utilizando agua del embalse del río Tuminguina se detalla en el anexo VI.

4.2.2.6 Regeneración de la Columna de Lecho Fijo utilizando agua cruda.

En la Figura 4.17, se indica el perfil de concentración de arsénico durante la regeneración con NaOH al 5%. Notar que se puede recuperar aproximadamente un 89 % de arsénico retenido en el material (673 $\mu\text{g As}_T/\text{g}$ de Quitosano) con un máximo de 15 volúmenes de lecho.

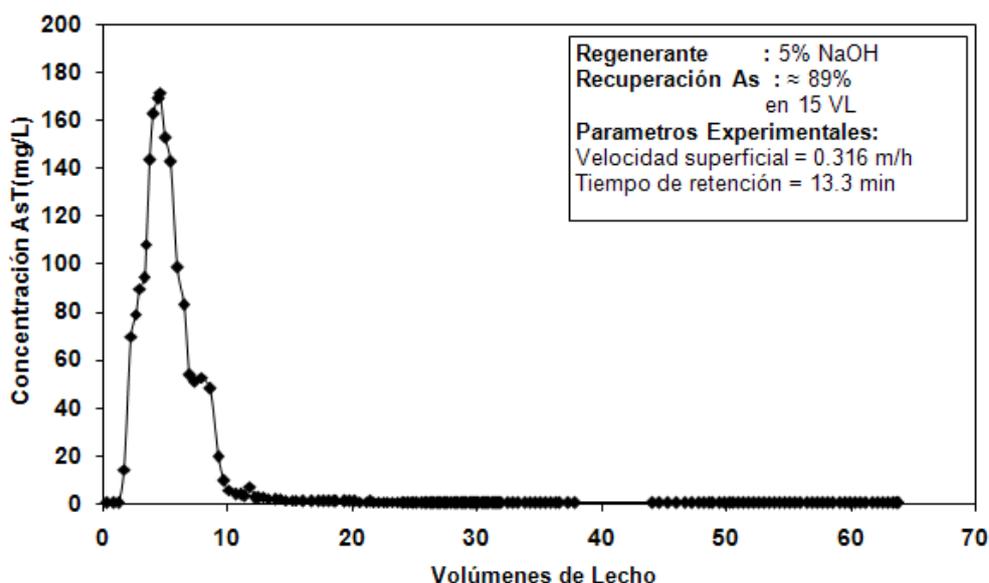


Figura 4.17. Gráfico de la Regeneración del Quitosano con OFH

4.2.3 ISOTERMAS DE SORCIÓN EN ENSAYOS DE LOTES.

En el laboratorio se procedió a realizar experimentos orientados a determinar la máxima capacidad de adsorción del quitosano modificado con óxidos férricos. Se realizaron ensayos de equilibrio usando la técnica en lotes descrita en la sección 3.11, a fin de ajustar los datos experimentales se utilizaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich como se detalla en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Parámetros para las isotermas de Langmuir y Freundlich para arsénico a diferentes pH.

pH	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	Q _{max} (μg/g)	b	r ²	k	n	r ²
4	347.0536	0.0216	0.9407	11.43	1.51	0.9392
5	627.4250	0.0088	0.9979	8.37	1.34	0.9692
6	986.4389	0,0102	0.99	8.99	0.933	0.989
7	373.7042	0.0116	0.9783	6.8532	1.322	0.9223
8	231.0352	0.0632	0.8626	25.7637	2.04	0.9623

Notar que los datos experimentales que presentan mejor coeficientes de correlación (R^2) fluctúan entre un pH de 5-6 y se ajustan de mejor manera al modelo de Langmuir (isoterma de adsorción). De manera que el modelo de Langmuir fue utilizado para ajustar de mejor manera los datos porque es un modelo idóneo para describir la adsorción en equilibrio de As(V) (cita). De esta manera, la capacidad de adsorción máxima $Q_{\max} = 986.44 \mu\text{g/g}$ del As y la constante de Langmuir $b = 0.0102 \text{ L}/\mu\text{g}$, con un coeficiente de regresión (R^2) de 0.99 fueron obtenidas a pH de 6. A este pH los compuestos de As (V) se encuentran completamente ionizados, así como los grupos amino del quitosano. Si el valor de capacidad máxima ($Q_{\max} = 986.44 \mu\text{g/g}$) del Q-OFH es comparado con el obtenido en los estudios realizados por el equipo de investigación del CEINCI en el 2006 con quitosano modificado con Fe(III), se evidencia que su capacidad de adsorción es ligeramente superior ($Q_{\max} = 666,7 \mu\text{g/g}$), esto se puede estar asociado con el mayor contenido de hierro en el Q-OFH del presente estudio (38 mgFe/g Q-húmedo). En comparación con el quitosano utilizado en el 2006 (20.66 mg/g). Constantes con valores mayores han sido reportadas por (Vasireddy, 2005) usando quitosano tratado con nitrato ferrico. La máxima adsorción de As (V) se obtuvo a pH 5.8 $Q_{\max} = 4.85 \text{ mg As /g Q-FeN}$, el mismo que es considerablemente más alto en comparación al obtenido en el presente estudio. Sin embargo, se debe tomar en consideración que el estudio de Vasireddy fue realizado usando concentraciones en el rango de mg/L mientras en la presente investigación se trabajó en el rango de $\mu\text{g/L}$, concentraciones de las aguas naturales que son usadas como fuente de agua de bebida.

4.2.4 PRUEBAS CINÉTICAS

A fin de obtener el orden de la reacción de la remoción del As(V) desde la fase líquida, se condujeron experimentos en laboratorio. En la Figura 4.18, se presenta la disminución del As(V) en la fase acuosa en un periodo de 24 horas. (ver Tabla 4.10). Notar que se obtiene una remoción del 91.36% luego del tiempo asignado al ensayo.

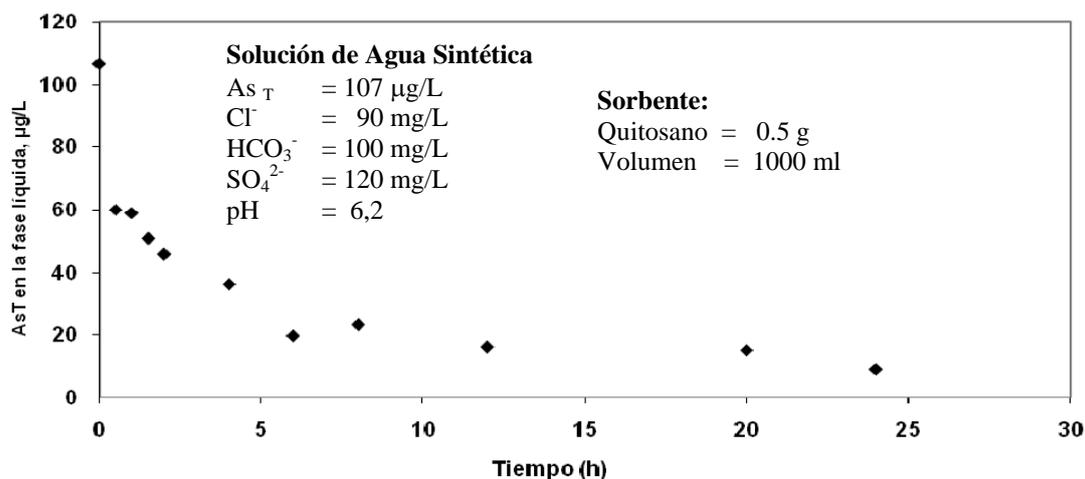


Figura 4.18. Concentración de As en la fase líquida en función del tiempo durante ensayos cinéticos en lotes usando quitosano impregnado con óxidos de hierro (III).

Tabla 4.10. Ensayo de cinética para arsénico y determinación del orden de reacción.

Tiempo (h.)	Medición ($\mu\text{g/g}$)	Alícuota (ml)	Concentración (C) As ($\mu\text{g/g}$)	Orden de la reacción	
				1 Orden Ln (C)	2 Orden 1/C
0	10.67	0.1	107	4,670	0,009
0.5	6.01	0.1	60	4,096	0,017
1	17.66	0.3	59	4,075	0,017
1.5	5.07	0.1	51	3,926	0,020
2	13.73	0.3	46	3,824	0,022
4	10.88	0.3	36	3,591	0,028
6	5.87	0.3	20	2,974	0,051
8	6.91	0.3	23	3,137	0,043
12	2.66	0.3	16	2,773	0,063
20	4.54	0.3	15	2,717	0,066
24	9.22	1	9	2,221	0,108

El método utilizado para determinar las constantes de velocidad fue el de integración. Para determinar la ecuación de velocidad se asume una reacción de segundo orden (ecuación 4.9). Luego del ajuste de los datos al modelo de

segundo grado, se obtiene un coeficiente de correlación ($R^2 = 0.916$), Figura 4.19.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \Rightarrow \frac{1}{[A]} = +kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (4.9)$$

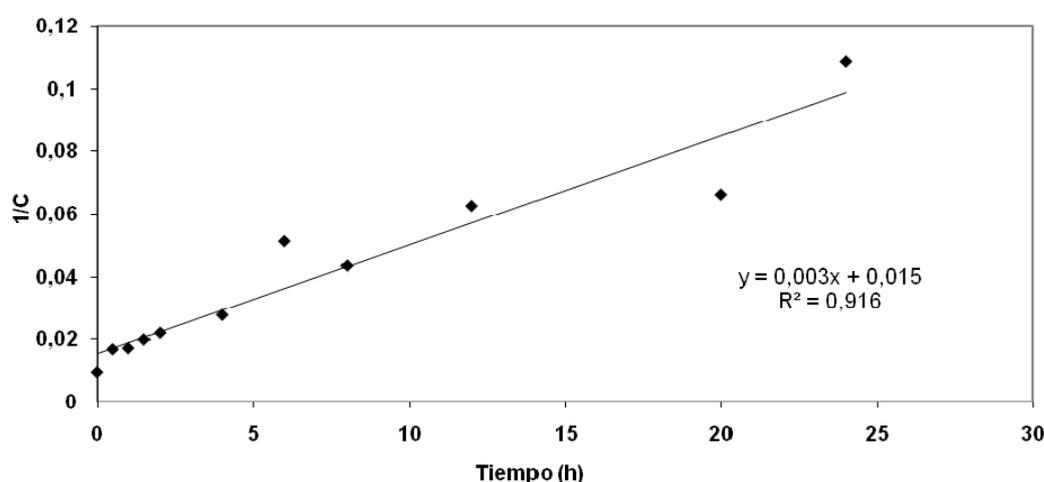


Figura 4.19. Ajuste lineal para segundo orden del ensayo de cinética.

Por lo tanto, bajo las condiciones fijadas en el ensayo, la velocidad de reacción en la fase líquida para la remoción del As(V) usando quitosano impregnado con óxidos de hierro (III), es de segundo orden, lo que implica que su concentración va disminuyendo hiperbólicamente respecto al tiempo y su constante de velocidad de reacción es de $k = 0,00348$ (L/mg h).

Por otra parte, la sorción de As(V) en el sorbente poroso (quitosano + OFH) ocurre en tres pasos: (i) difusión a través de la capa límite hidrodinámica, (ii) la difusión intra-particular y la, (iii) sorción del sorbato en la superficie del sorbente en los sitios disponibles. La difusión a través de la película del líquido es muy rara vez la fase limitante en la transferencia de masa. La difusión intra-particular es la etapa que principalmente causa la resistencia a la transferencia de masa y su ocurrencia se determina por datos experimentales durante la interrupción de un ensayo de columna. Para materiales porosos, la difusión intra-particular está caracterizada tanto por difusión en la superficie como en los poros. En el caso de la difusión superficial, las moléculas migran desde el

seno del líquido hacia el área superficial del sorbente ligándose a los sitios de sorción disponibles. En caso de la difusión a lo largo de los poros, los solutos deben primero difundirse a través de los poros antes de ligarse a los sitios de sorción disponibles dentro de la estructura del poro (Cumbal Reporte Técnico, 2008). Los ensayos de cinética de la sorción en el sólido no se pudieron realizar por que no se tuvieron los equipos requeridos.

CAPÍTULO V

5. INSTALACIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PROTOTIPO

5.1 DISEÑO DEL FILTRO DE QUITOSANO Y OTROS COMPONENTES

En el diseño de la planta prototipo se tomaron en consideración los resultados de los ensayos de sorción de: columnas de lecho fijo, isotermas de adsorción y la cinética de sorción del As en el quitosano impregnado con óxidos de hierro hidratado. La planta se diseñó para una comunidad de 20 personas con un consumo promedio de agua segura de 15 litros agua/día/persona (agua para bebida y cocción de alimentos). En la fase de laboratorio se determinó que el Q-OFH tiene una capacidad promedio de remoción de 0.5 mgAs_T/g de quitosano húmedo, este parámetro más los datos de velocidad superficial y tiempo de retención se tomaron en consideración en el dimensionamiento del filtro, en donde se almacena el material sorbente. Las características del filtro se detallan en la Tabla 5.1

Tabla 5.1. Especificaciones del filtro de la planta piloto.

Especificaciones técnicas	Unidad	Valor
Caudal	L/min	0.50
Altura	cm	45.00
Diámetro exterior	cm	21.60
Diámetro interior	cm	21.20
Área transversal: ($\pi \times r^2$)	dm ²	3.53
Altura de lecho con Q-OFH	cm	14.44
Densidad húmeda del Q -OFH	g/L	1000.00

El material que se utilizó para la construcción del filtro fue acero inoxidable SS 304, esto se debe a que el filtro debe soportar en su ciclo de

operación condiciones alcalinas (regeneración) y ácidas (reacondicionamiento). El filtro fue construido por la empresa ACINDEC, especialista en fabricación de recipientes a presión en acero inoxidable. En la Figura 5.1 se puede apreciar el filtro que contiene al Q-OFH desde una vista superior, resaltando los tres compartimentos, los conductos de entrada y salida del sistema; así como la placa perforada en el compartimiento del medio que evita el paso del material sorbente.

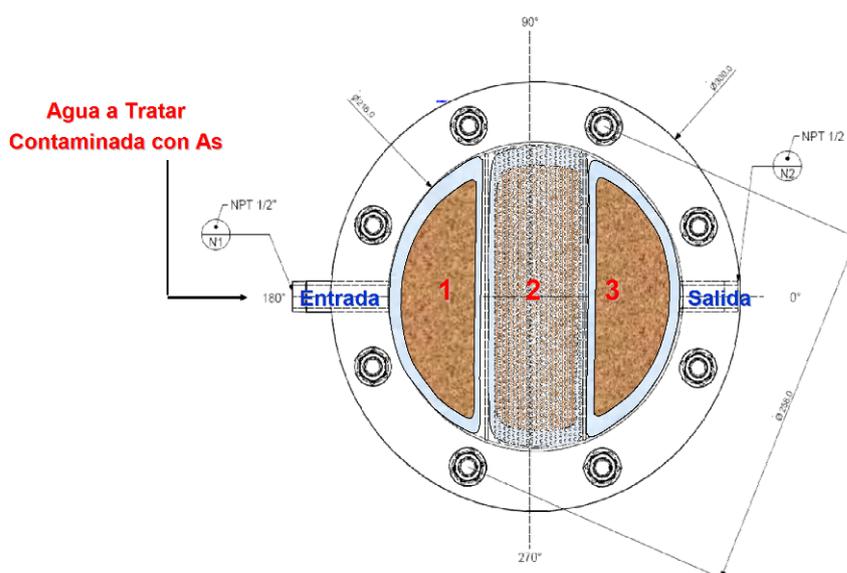


Figura 5.1. Vista superior del filtro con quitosano impregnado con óxidos de Fe(III).

Fuente: Diseño y dimensionamiento realizado por el Dr. Luis Cumbal.

En la Figura 5.2 en cambio se presenta el mismo filtro en un corte transversal. Notar que el diseño de los tres compartimentos separados incrementa el tiempo de retención del agua a tratarse con el material sorbente, de esta manera el tiempo de retención es alrededor de 10 minutos. Además, en la Figura 5.2 se esquematiza la distribución del quitosano dentro del filtro y la dirección del flujo del agua a tratarse.

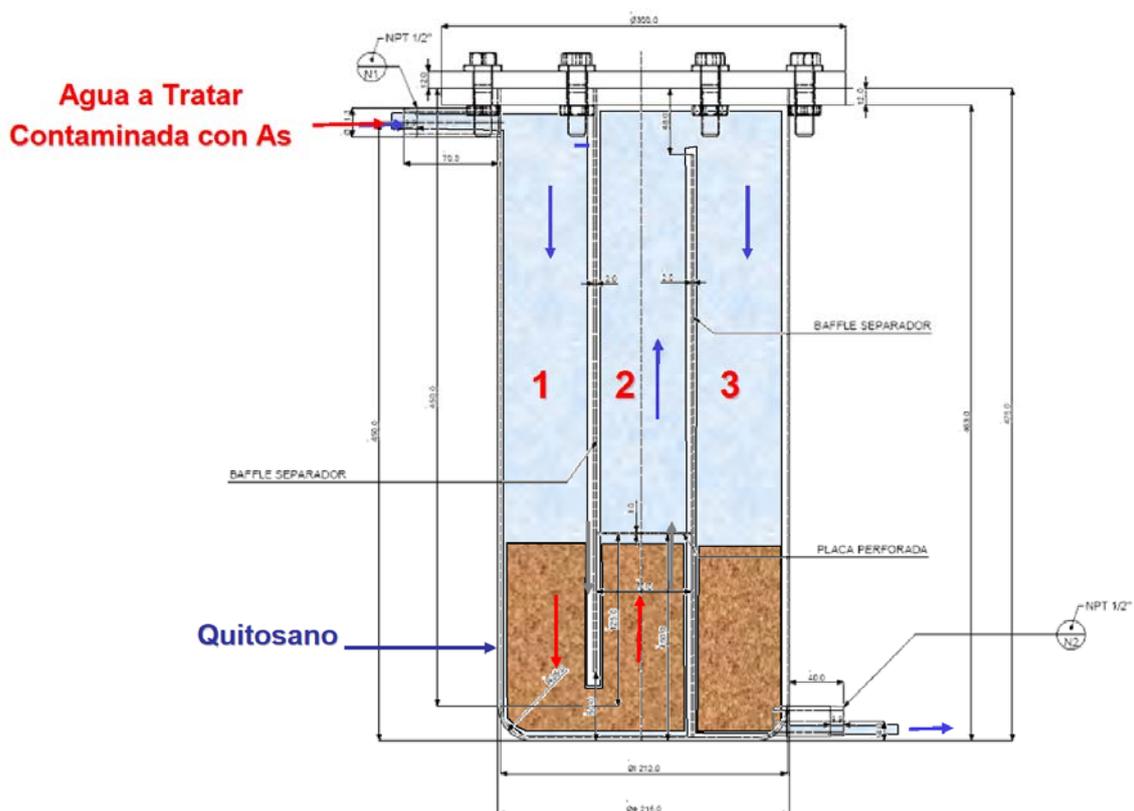


Figura 5.2. Corte transversal del filtro con quitosano modificado.

Fuente: Diseño y dimensionamiento realizado por el Dr. Luis Cumbal.

5.2 INSTALACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA PLANTA PROTOTIPO

Los componentes adicionales para el funcionamiento de la planta prototipo fueron dimensionados de acuerdo a la capacidad pre-establecida y se enlistan en la Tabla 5.2

Tabla 5.2. Componentes de la planta piloto.

Componentes de la planta piloto	Volumen L
1. Tanques de almacenamiento de agua cruda	4000
3. Filtro de carbón activado	10
4. Filtro con quitosano+OFH	40
5. Tanque para almacenar regenerante usado	100
6. Tanque para almacenar agua tratada	250
7. Tanque para almacenar regenerante	50
8. Tanque para acondicionamiento	250

En la Figura 5.3 se indica la distribución de las unidades de la planta prototipo, acopladas con tuberías de PVC, bombas, válvulas de paso y check. Se construyeron además bases soportes para los tanques, bombas y filtros.

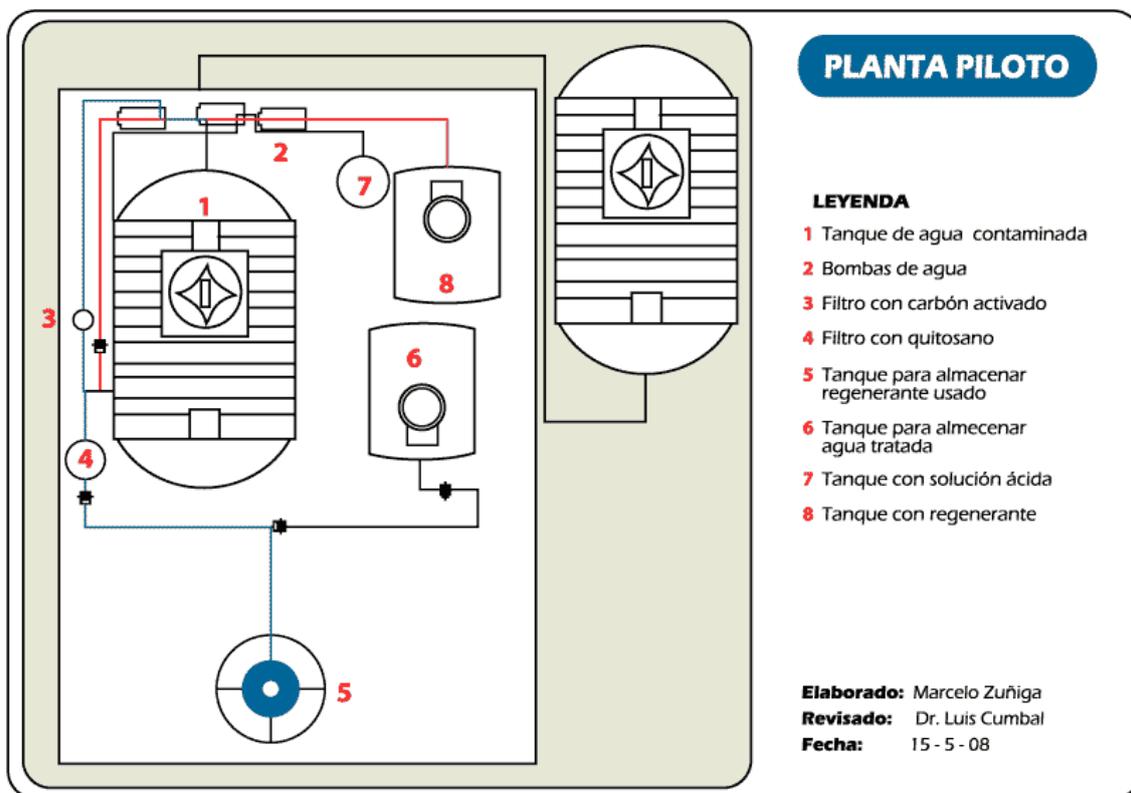


Figura 5.3 Planta prototipo que remueve arsénico desde el agua del embalse de la EMAAP-Q_Papallacta

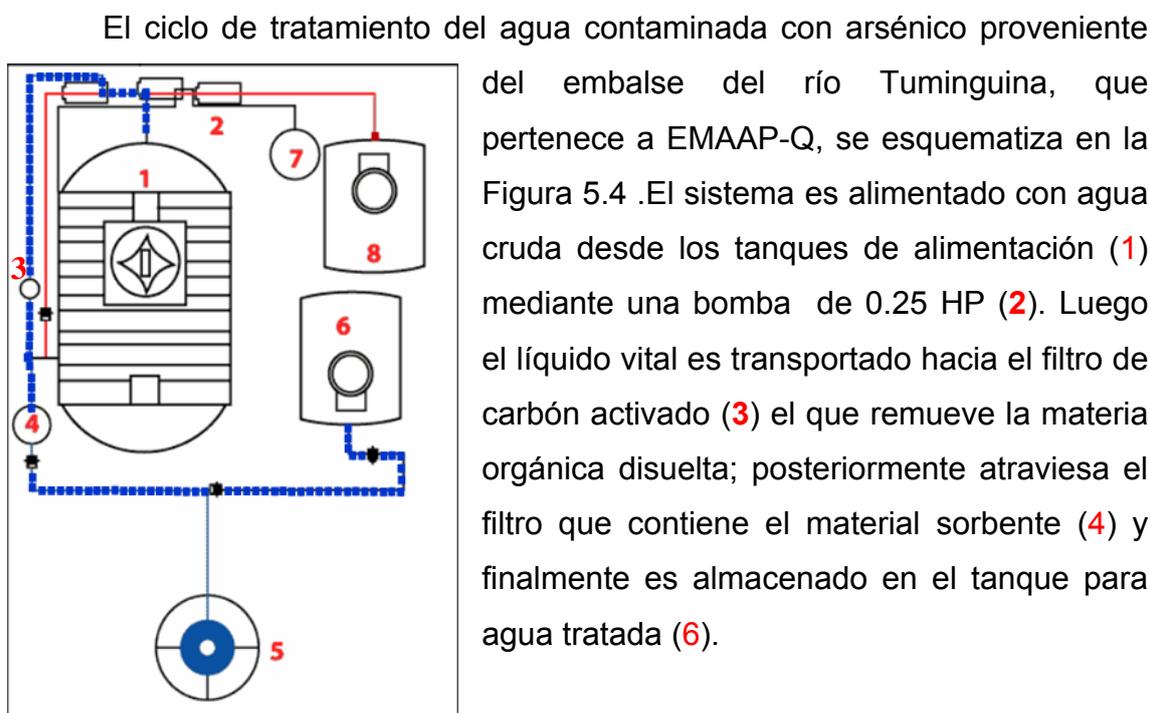


Figura 5.4. Ciclo de tratamiento de agua cruda en la Planta prototipo.

El agua tratada es apta para el consumo de la comunidad. El caudal de alimentación de 0.5 L/min sirvió para dimensionar la bomba.

Una vez que el material sorbente alcanza la concentración máxima permisible o se satura, se procede con la regeneración. Para el efecto, la solución de hidróxido de sodio es bombeada desde el tanque con regenerante (8) y circulada por el filtro que contiene el quitosano+OFH (Figura 5.5). Luego la solución regenerante gastada se deposita en el tanque de almacenamiento de regenerante usado (5). La sosa cáustica rica en arsénico es posteriormente tratada con cloruro férrico y separada desde la fase líquida por decantación. El caudal utilizado en la regeneración fue de (0.1L/min), con el fin de que los sitios de sorción de las partículas de OFH sean accesibles y adquieran carga negativa (perdida de protones).

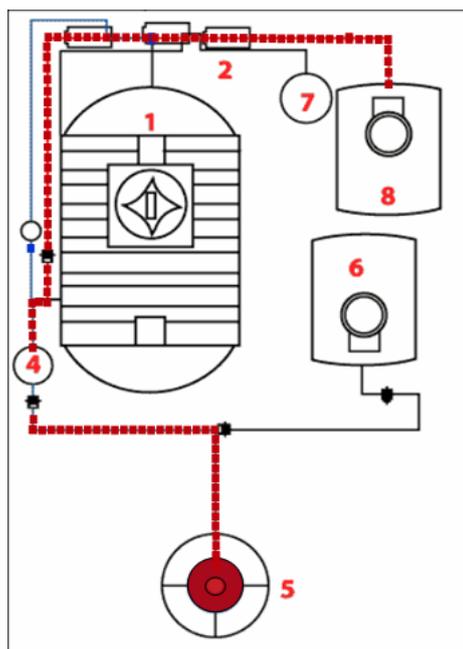
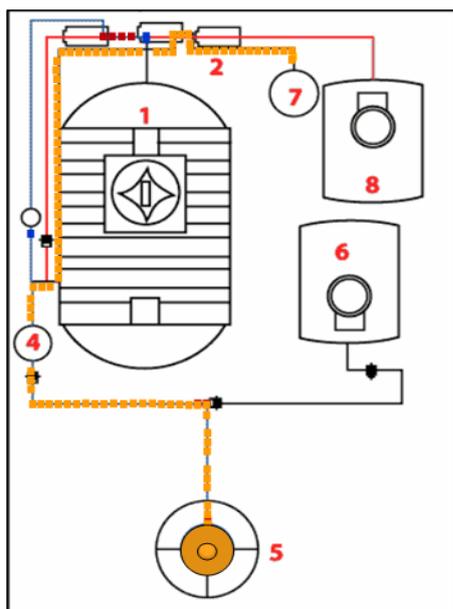


Figura 5.5 Ciclo de regeneración del filtro de quitosano+OFH en la Planta prototipo.



Por último, el acondicionamiento de las superficies de los óxidos de Fe(III) impregnados en la esferas de quitosano a pH ligeramente bajo el pH neutro, se realizó dosificando una solución ácida desde el tanque (7) hacia el filtro que contiene el material sorbente (Figura 5.6). La solución ácida usada es luego depositada en el tanque (5). Una vez concluida esta etapa, la planta está lista para el siguiente ciclo de sorción.

Figura 5.6. Ciclo de regeneración del filtro de quitosano+OFH en la planta prototipo.

5.3 ESTIMACIÓN DE LA CANTIDAD DE ARSÉNICO REMOVIDO POR LA PLANTA PROTOTIPO.

Los parámetros de operación de la planta prototipo son detallados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros de operación de la planta prototipo.

Características de Operación	Características
Contenido de As en la vertiente de la Laguna de Papallacta	194 µg/L As
Volumen diario de agua utilizada por la comunidad: (<i>Personas totales de la Comunidad x Litros agua/día/persona</i>) 20 Personas x 15 Litros/ día	300 L/d
Tiempo para alcanzar 300 L/d: (300 L/d / (60 min/h * caudal) 300L / (60 min/h* 0.5 L/min)	10 h.
Masa de As acumulada/día: (<i>Consumo diario de agua x concentración de As</i>) 300 L x 0.194 mg/L As	58,2 mgAs/g
Masa removido por Q-OFH: (<i>Capacidad Q-OFH x masa del Q-OFH</i>) 0,5 mg As/gr sorbente x 5000 g de quitosano	2500 mg As
Días antes de regeneración: (<i>As removido por Q-OFH / Masa de As diaria</i>) 2500 mg As / 58.2 mg As/g	42.96
Masa de Q-OFH: (<i>Masa removido por Q-OFH / capacidad del Q-OFH</i>) 2500 mgAs/g / 0.5 mgAs/g	5000g
Volumen de Q-OFH: (<i>Masa Q-OFH / Densidad húmeda Q-OFH</i>) 5000 g / 1000 g/L	5L
Altura del Q-OFH: (<i>Volumen del Q-OFH/ área transversal</i>) x 10 (5L / 3.53 dm ²) x 10	14.16 cm
Velocidad superficial del agua: (<i>Caudal / área transversal</i>) x 10 (0.5 L/min / 3.53 dm ²) x 10	1.42 cm/min 0 0.85 m/h

Tiempo de retención:*(Altura de Q-OFH/Velocidad superficial)*

14.16 cm / 1.41 cm/min

10 min.

Volumen regenerante NaOH 5%

50 L

Fuente: CEINCI**5.3.1 PRIMER CICLO DE OPERACIÓN DE LA PLANTA PROTOTIPO.**

En el primer ciclo de operación se pasó por el filtro de quitosano+OHF agua cruda proveniente de la vertiente de la laguna de Papallacta que tuvo un pH = 6.8, arsénico y otros aniones competidores. En la Figura 5.7 se presenta el perfil de la concentración de arsénico durante el primer ciclo de operación de la planta prototipo. Notar que luego de pasar 710 volúmenes de lecho de agua cruda (3550 L), se alcanza la concentración de 10 $\mu\text{gAs}_T/\text{L}$ y luego de más de 2000 volúmenes de lecho (10000 L) se llega a 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ de arsénico. El mecanismo de remoción de las especies arsenicales desde el agua cruda es similar al indicado en la sección 4.2.2.1

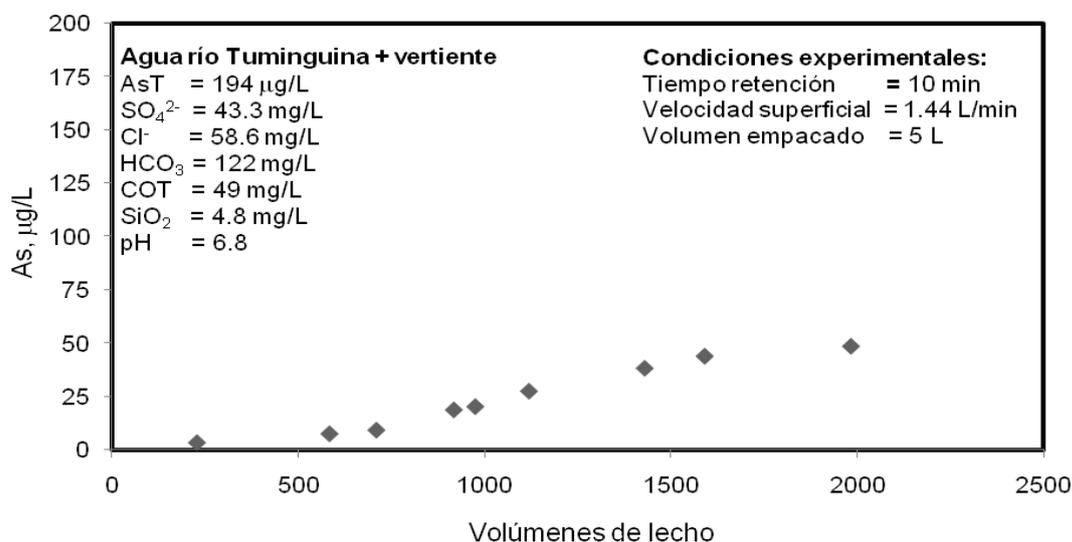


Figura 5.7. Concentración de As_T en el primer ciclo de operación en la planta prototipo usando agua del embalse de la EMAAP-Q. Muestras de agua tomadas en la salida del filtro empacado con Q-OFH.

Comparando el número de volúmenes de agua sintética y agua natural tratados con las mismas esferas de Q-OFH, se nota que con agua sintética se

alcanza valores muy superiores que con agua natural. Esto puede estar relacionado con la calidad de la matriz de agua natural. Por ejemplo, el carbono orgánico total del agua de la vertiente es cercano a 50 mg/L y puede competir con el arsénico por los sitios de adsorción en la superficie de los óxidos de hierro. En comparación con otros materiales emergentes utilizados en plantas piloto como el hidróxido férrico granular (GFH, siglas en Ingles) que trató 60000 BV antes de reportar una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ a un pH 7.6 y tiempo de retención de 3 min (Driehaus and Jekel *et al*,2008); la capacidad del Q-OFH es menor, sin embargo la concentración inicial utilizado en el prototipo con GFH reporto una concentración máxima de 20 $\mu\text{g/L}$ de As (V) por lo que explicaría su alto rendimiento.

El Historial de planta piloto utilizando agua cruda con una pre-columna de carbón activado se detalla en el anexo VII.

5.3.2 REGENERACIÓN DE LAS ESFERAS DE Q-OFH USADAS EN LA PLANTA PILOTO.

Los materiales sorbentes son viables económicamente cuando éstos son usados durante varios ciclos de sorción y desorción sin que su capacidad sea alterada significativamente. En este sentido, las esferas de Q-OFH fueron sometidas a regeneración con una solución al 5% de NaOH y manteniendo una velocidad superficial de 0.30 cm/min. El perfil de arsénico durante la regeneración del filtro con Q-OFH se muestra en la Figura 5.8 .Notar que con 10 volúmenes de lecho (50 litros de sosa caústica) es posible recuperar el 50% de arsénico desde las esferas de Q-OFH. Es preciso manifestar sin embargo que en las pruebas con agua sintética, la recuperación de las especies arsenicales usando la misma solución regenerante e igual número de volúmenes de lecho fue superior al 90%. Mecanísticamente, la elevada recuperación de arsénico ocurrida en este último ensayo, puede estar asociado con la fácil accesibilidad que tuvieron los iones hidroxilo (OH^-) a los sitios de reacción de los óxidos de Fe(III), provocando que sus grupos adquieran carga negativa. Adicionalmente, a pH básico las especies arsenicales son también

aniones, de manera éstas son repelidas por las cargas negativas de la fase sólida, lográndose en consecuencia una excelente desorción del arsénico.

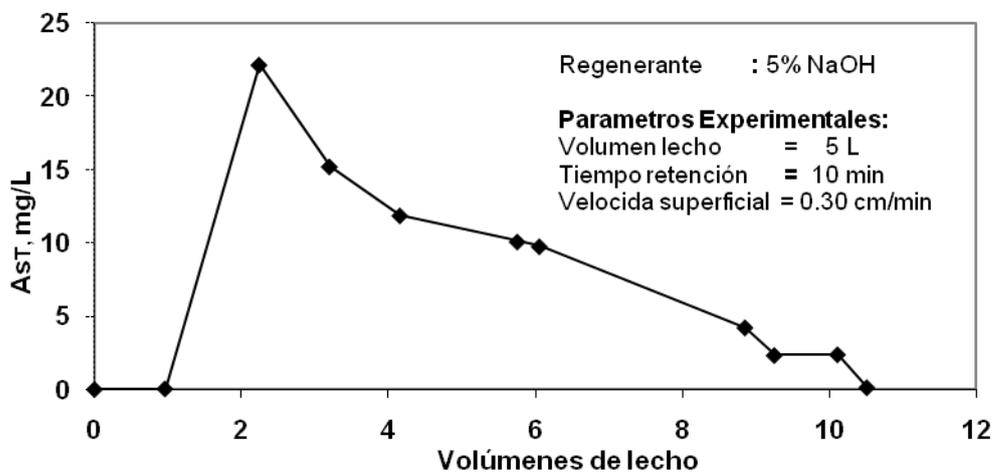


Figura 5.8. Perfil de concentración de As durante la regeneración del Q-OFH empacado en la planta piloto.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La ejecución del proyecto, se dividió en varias etapas. La investigación empezó con la caracterización de las muestras tomadas en invierno en la superficie y a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta; así como en los sedimentos. A continuación en la siguiente etapa se condujo ensayos en laboratorio con el material emergente, los que concernieron a impregnación, ensayos en columna de lecho fijo, ensayos de lotes, ensayos de cinética. Conocidos los resultados de equilibrio, se procedió a diseñar, instalar, implementar y operar la planta prototipo que trata agua natural contaminada con arsénico.

5.1 CONCLUSIONES.

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS Y SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE PAPALLACTA Y RÍO TUMINGUINA.

- La distribución de arsénico a diferentes profundidades en la laguna de Papallacta varía de 677 a 1203 $\mu\text{g/L}$ en muestras acidificadas; y claramente son superiores a los resultados obtenidos por el equipo de investigación del CEINCI en el muestreo superficial de la laguna en Abril del 2006, que oscilaron entre 220 y 359 $\mu\text{g/L}$. Este incremento en la concentración de arsénico a diferentes profundidades en la laguna, puede ser atribuido a la liberación de As desde los sedimentos que contenían las muestras, debido a que éstas fueron tomadas en diferentes puntos en el fondo de la laguna y cuando fue acidificada, los sedimentos se disolvieron y liberaron As; además otra causa puede ser atribuido al efecto de dilución ya que en verano el volumen de la laguna es aproximadamente 8000000 m^3 mientras que en invierno éste se incrementa a un estimado de 13500000 m^3 .

- Las muestras de agua en la orilla noreste de la laguna Papallacta cerca de la falda de la montaña Baños, determinaron que existen influencias de corrientes geotermales en forma subsuperficial. Entre los puntos P013 (1744 $\mu\text{g/L}$) y P014 (1796 $\mu\text{g/L}$) de la Figura 4.2 muestran concentraciones de As en sus profundidades sobre los 1500 $\mu\text{g/L}$, destacándose los 1837 $\mu\text{g/L}$ a -13 metros y los 3464 $\mu\text{g/L}$ a -9 metros de profundidad respectivamente; lo que es una señal clara de que ese sector entre los dos puntos señalados existen seguramente corrientes geotermales subterráneas.
- Se determinó que la mayor concentración de As en el sector del embalse del río Tuminguina perteneciente a la EMMAAP-Q, es la procedente de la vertiente de la laguna de Papallacta (167 $\mu\text{g/L}$) 30 metros antes del embalse, la cual atraviesa un filtro natural relleno con material volcánico joven y lleva consigo una cantidad significativa de arsénico. En la confluencia entre el río Tuminguina (92 $\mu\text{g/L}$ As) y río Coangos (As no detectable) (Figura 4.5), se reportó una concentración máxima de As de 83 $\mu\text{g/L}$, esta concentración se da por el efecto de dilución causado por el caudal del río Coangos contiene arsénico en sus aguas bajos los niveles detectables. Paulatinamente aguas abajo la concentración de As fue disminuyendo hasta (66 $\mu\text{g/L}$) en la desembocadura con el río Papallacta.

5.1.2 IMPREGNACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO EN EL QUITOSANO

- La impregnación con 38 mg FeT/g quitosano húmedo es bastante buena si se toma en consideración que a pH de la dosificación con los átomos de Fe(III) (pH = 1.6), los grupos amino del quitosano están cargados positivamente y repelen los cationes de Fe. Notar que la dispersión de los OHF en una mayor área superficial favorece el incremento en la reactividad del quitosano y consecuentemente mejora la remoción selectiva de las especies arsenicales.

-
- El quitosano impregnado con óxidos de Fe(III) presenta varias ventajas con respecto a otros materiales soporte emergentes: i) disponibilidad de la materia prima para su procesamiento, ii) fácil protocolo de preparación, iii) buenas propiedades mecánicas e hidráulicas, iv) posibilidad de uso en varios ciclos de adsorción y desorción, v) no altera la calidad del agua porque no es tóxico, requerimiento indispensable para ser utilizado en tratamientos de aguas de bebida y vi) eficiente regeneración, requisito indispensable para que sea reusado.

 - El mecanismo de retención ejercido por las esferas Q-OFH sobre las especies arsenicales, se fundamenta en la combinación de interacciones electrostáticas y ácido-base de Lewis. Los oxianiones arsenicales se ligan electrostáticamente con los grupos positivos de los óxidos de Fe(III) mientras que la interacción ácido-base de Lewis forma complejos de esfera interna entre el arsénico (donador de un par de electrones) y los OFH (aceptador de par de electrones).

 - Los óxidos de hierro tienen un elevado valor de pH_{pzc} , por tanto una carga positiva neta en la mayoría de suelos y, por lo que inmovilizan preferiblemente aniones. A $pH < 8.5$, el As(III) se encuentra en su forma molecular neutra, al contrario que el As(V), que está cargado negativamente y por tanto, es adsorbido preferentemente sobre los óxidos e hidróxidos de hierro. El As (III) es, por tanto, más móvil que el As(V). De todos modos, el As(III) también queda retenido por los óxidos de hierro, si bien más débilmente que el As(V), ya que la interacción no iónica prevalece sobre la iónica (adsorción específica). De manera que los óxidos e hidróxidos de hierro constituyen el principal factor de retención del arsénico en los suelos, mediante adsorción y coprecipitación.

 - En las pruebas realizadas en los sedimentos provenientes de las aguas de la laguna de Papallacta, respecto a materia orgánica natural (MON), se determinó que su concentración fue superior a 50 mg/L. Los elevados contenidos de MON forman asociaciones As-materia orgánica en los sedimentos, causando problemas en la remoción de arsénico. En los

ensayos de columna de lecho fijo desarrollados en laboratorio con agua de la laguna, la MON fue un inconveniente ya que el arsénico no fue selectivamente capturado por el Q-OFH y eluyó tempranamente en dichos ensayos.

5.1.3 SORCIÓN Y DESORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO AGUAS SINTÉTICAS; NATURALES DEL EMBALSE DEL RÍO TUMINGUINA EN ENSAYOS DE COLUMNA DE LECHO FIJO.

- El ensayo de sorción de As usando esferas de Q-OFH en columna de lecho fijo, se alimentó con agua sintética a pH = 6.2. Al pasar 13798 volúmenes de lecho la muestra tomada en el colector de fracciones dio como resultado una concentración de As_T de 10 $\mu\text{g/L}$. Mediante balance de masa se estima que la capacidad de remoción es de 2734 $\mu\text{g As/g Q-OFH húmedo}$. Notar sin embargo que durante el experimento hubo la formación de finos (volumen empacado 1,52 cm^3). Esta particularidad incrementó la capacidad del biopolímero a 2.73 $\text{mg } As_T/\text{g}$ de sorbente. Este incremento puede estar asociado con la formación de esferas o gránulos de biopolímero de menor tamaño, lo que su vez genera una mayor área superficial. Sin embargo, el uso de quitosano fino no es recomendable porque en el empacamiento de la planta piloto causaría a una excesiva caída de presión.
- El arreglo con pre-columna de carbón activado y columna de lecho fijo exhibe una mejora de siete veces en la capacidad de remoción de As al ensayo con columna de lecho fijo con agua cruda. La pre-columna con carbón activado retiene de materia orgánica natural que compite por los sitios de sorción con el arsénico, forma complejos con el As(III) e impide la captura de arsénico.
- La presencia de otros iones competidores (sulfatos, cloruros y bicarbonatos) por los sitios de sorción disponibles en el sorbente híbrido no representa

ningún inconveniente en la remoción selectiva del As, ya que los iones competidores forman únicamente complejos inestables de esfera externa.

- La regeneración de las esferas de Q-OFH con 5% de NaOH es eficiente, ya que en menos de 20 volúmenes de lecho se recupera más del 90% del metaloide adsorbido. Esta eficiente recuperación de arsénico demuestra que los sitios de sorción de las partículas de OFH son fácilmente accesibles a través de la red de poros. A pH básico, los sitios de sorción de las partículas de OFH no se encuentran protonados y tienen carga negativa, la misma carga que las especies arsenicales (aniones), de manera que el efecto de co-exclusión de Donnan es el que predomina dando como resultado una eficiente desorción.
- Posterior a la regeneración, las esferas de Q-OFH deben ser reacondicionadas con ácido acético al 10% para reducir el pH. Se requirió solo ocho volúmenes de solución ácida para que el pH sea reducido a 5.5. Luego del reacondicionamiento, las esferas de quitosano con partículas de OFH están listas para el siguiente ciclo de sorción y ningún ajuste posterior de pH es necesario. La regeneración con sosa cáustica y acondicionamiento con ácido acético al 10%, esencialmente involucra la desprotonización y la protonización de los sitios superficiales de sorción que se encuentran localizados en las nanopartículas de OFH.

5.1.4 ENSAYOS EN LOTES Y CINÉTICOS

- La capacidad de adsorción máxima (isotermas de adsorción) se presenta entre un pH de 5 a 6; y los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir con un Q_{max} de 627.4250 y 986.4389 $\mu\text{g/g}$; en ambos casos se presentó un coeficiente de regresión de $r^2 = 0.99$.
- Bajo las condiciones fijadas en el ensayo, la velocidad de reacción en la fase líquida para la remoción del As(V) usando quitosano impregnado con

óxidos de hierro (III), es de segundo orden, lo que implica que su concentración va disminuyendo hiperbólicamente respecto al tiempo y su constante de velocidad de reacción es de $k = 0,00348$ con coeficiente de correlación ($R^2 = 0.916$).

5.1.5 INSTALACIÓN Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PROTOTIPO.

- El volumen de agua tratada en la planta piloto (12500 L) en su primer ciclo de operación es bastante halagador, considerando que la concentración de As en el agua fue superior a 190 $\mu\text{g/L}$. La eficiencia de tratamiento podría mejorarse si se modifica ligeramente el procedimiento de carga de los átomos de Fe(III) en las esferas de quitosano y si se controla la salida y posterior deterioro del Q-OFH.
- La regeneración durante el primer ciclo de operación del Q-OFH empacado en el filtro de la planta prototipo es moderada con el paso de solo 10 volúmenes de sosa cáustica; en vista que, el contenido de arsénico recuperado llega al 25% de la concentración inicial después de tratar 2000 volúmenes de lecho de agua de la vertiente de la laguna. La dificultad de inmovilizar y almacenar las especies arsenicales disueltas en la sosa cáustica luego de la regeneración es el principal inconveniente que presentan las esferas de Q-OFH.
- La planta prototipo suministra agua con bajos niveles de arsénico para una comunidad de 20 personas. Se puede tratar 3800L de agua antes alcanza una concentración ligeramente menor a 10 $\mu\text{g/L}$ y 1000L de agua hasta alcanzar la anterior norma de 50 $\mu\text{g/L}$. Por su fácil construcción, la planta piloto se la puede replicar en otros sitios y proveer de agua segura. Los elementos principales de la planta son: i) filtro de 16 L que aloja el material sorbente, ii) bombas para suministro de agua contaminada, solución regenerante y solución de reacondicionamiento, iii) filtro de carbón activado para capturar la materia orgánica natural, iv) tanques de almacenamiento, y v) tuberías, válvulas y elementos de control. El filtro que aloja al material

sorbente está provisto de dos baffles para incrementar el tiempo de contacto del agua con el material sorbente y permitir que el arsénico alcance los sitios reactivos disponibles en la red de poros del Q-OFH.

- La especie arsenical removida en la planta piloto es As(V), debido al pH 6.5 de las aguas del embalse de la EMMAAP-Q, a este pH el As(III) ($pK_a=9.2$) se encuentra como especie neutra y el As(V) se encuentra ionizado, favoreciendo la remoción del As(V) por efecto concurrente de interacciones electrostáticas y de ácido-base de Lewis mientras que para la especies de As(III) solo la interacción ácido-base de Lewis.

5.2 RECOMENDACIONES

- Investigar otros resultados en lo referente a la remoción de arsénico con quitosano en diferentes grados de desacetilación.
- Investigar otros procedimientos para la impregnación de los óxidos de Fe(III) en las esferas de quitosano a fin de obtener la misma o mayor cantidad de óxidos dentro del quitosano en menos ciclos de carga.
- Realizar más pruebas con la planta prototipo para conocer la potencialidad de aplicarse en el tratamiento de agua contaminada con As en pequeños caseríos.

CAPÍTULO VII

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aiuppa, A., D'Alessandro, W., Federico, C., Palumbo, B., Valenza, M. The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Appl. Geochem.*, 18, 1283–1296(2003).
- Armienta M. A., Rodriguez R., Aguayo A., Cenicerros N., Villaseñor G., Cruz O. Arsenic contamination of groundwater at Zimapan, Mexico. *Hydrogeol. J.*, 5, 39–46(1997).
- Arsénico, <http://ingenieroambiental.com.ar>, 1999,25-04-2008
- Avilés, M.; Pardón, M., 2000. *Remoción de Arsénico de Agua Mediante Coagulación-Floculación a Nivel Domiciliario*. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, FEMISCA 2000, pp. 1-10.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., Jenne, E.A. & Vivit, D.V. 1998. Chemical analyses of hot springs, pools, geysers, and surface waters from Yellowstone National Park, Wyoming, and Vicinity, 1974–1975. USGS Open-File Rep. 98–182.
- Bates M.N., Rey O.A., Biggs M.L., Hopenhayn C., Moore L.E., Kalman D., Steinmaus C., Smith A.H., 2004b. Case-control study of bladder cancer and exposure to arsenic in Argentina. *Am. J. Epidemiology*, 159 (4):381-389
- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R .P., Bennett, T. Sorption and Filtration of Metals Using Iron-Oxide Coated Sand, *Water Research*, 30(11), 2609--2620(1996).
- Berg M., Tran H. C., Nguyen T. C., Pham H. V., Schertenleib R., Giger W. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environ. Sci. Techno.* 35, 2621-626(2001).
- BEST (Board on Environmental Studies and Toxicology), 2001. Arsenic in drinking water: 2001 update. Natural Academy Press, Washington D.C., 225 pp. <http://www.nap.edu/books/0309076293/html>, Consulta 15/3/2008
- Besuschio S.C., Desanzo A.C., Perez A., Croci M., 1980. Epidemiological associations between arsenic and cancer in Argentina. *Biol. Trace Element Res.*, 2,41-55
- Bhattacharyya R., Chatterjee D., Nath B., Jana J., Jacks G., Vahter M., 2003. High arsenic groundwater: Mobilization, metabolism and mitigation – an overview in the Bengal Delta Plain. *Molec. Cell. Biochem.*, 253(1-2),347-355
- Bissen M., Frimmel F.H., 2003a. Arsenic – a review.- Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31(1),9-18.
- Bourdon, E.; Eissen, J.P.; Monzier, M.; Robin, C.; Martin, H.; Cotton, J. & Hall, M. Adakite-like lavas from Antisana Volcano (Ecuador): Evidence for slab melt metasomatism beneath Andean northern volcanic zone. *J. Petrology*, 43, 2, 199-217(2002).

- Bowen, HJM. Environmental Chemistry of the Elements. Academia Press (1979). Londres
- Breeuwsma, A. and Lyklema, J. (1973). Physical and Chemical Adsorption of Ions in the electrical Double Layer on Hematite (α -Fe₂O₃). Jour. Colloid Interface Sci., 43(2), 437.
- Brown, K. G.; Chen, C.-J. Significance of exposure assessment to analysis of cancer risk from inorganic arsenic in drinking water in Taiwan. *Risk Anal.* 15, 475--484(1995).
- Caceres L., Gruttner E., Contreras R., 1992. Water recycling in arid regions- Chilean case. *Ambio*, 21, 138-144
- Campos, V, Estudio de un método alternativo para la purificación de arsénico del agua, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 47(2003), México, pp. 283-286
- Carbonell, Antonio, *Arsénico en el sistema Suelo-Planta*, primera edición, Gráficas Vidal Leuka, Alicante 1995.
- Castro de Esparza, Ma. Luisa, "Arsénico en el agua de bebida de América Latina y su efecto en la Salud Pública", *Cepis N°95*, Diciembre 2004
- Castro de Esparza, M. L., "Remoción de arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos, *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*, Mexico City, 20-24 June 2006
- Cebrián M. E.; Albores A.; García-Vargas G.; Del Razo L. M.. In Chronic Arsenic Poisoning In Humans: The Case of Mexico. Arsenic in the Environment. Part II: Human Health and Ecosystem Effects. México, pp. 94—100(1994)
- Cebrian M. E., Albores A., Garcia-Vargas G., Del Razo L. M., Ostrosky-Wegman P., en Arsenic in the Environment. Part II: Human Health and Ecosystem Effects, Nriagu, J. O., Ed. (John Wiley & Sons: NY, 1994), *Chronic arsenic poisoning in humans: The case of Mexico*, pp. 93-107.
- Chakraborti D., Rahman M. M., Paul K., Chowdhury U. K., Sengupta M. K., Lodh D., Chanda C. R., Saha K. C., Mukherjee S. C. Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned? *Talanta*. 58, 3--22(2002).
- Cheng, R. C.; Liang, S.; Wang, H. C.; and Beuhler, M. D. Enhanced Coagulation for Arsenic Removal, *J. Am. Water Works Assoc.*, 86(9), 79-90(1994).
- Chwirka, J. D, Thomson, B. M., Stomp, J. M. Removing Arsenic from Groundwater, *J. Am. Water Works Assoc.*, 93(3):79--88(2000).
- Clifford, D. Ion Exchange and Inorganic Adsorption. Water Quality and Treatment 4^a edition, Cap. 9 American Water Works Association. Mc. Graw Hill, Inc., 1990. Pag. 568.
- Cumbal, L.; Bundschuh, J.; Aguirre, V; Murgueitio, E.; Tipán, I. and Chávez, C. (2007) "The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta Lagoon in Ecuador" In *Natural arsenic in groundwaters of Latin America--Occurrence, health impact and remediation*. A.A. Balkema Publishers, London, UK.
- Cumbal L, Desarrollo de una tecnología para la recuperación de la Laguna de Papallacta contaminada con arsénico y metales pesados usando materiales sorbentes emergentes, CEINCI, Reporte Técnico, Quito, Junio 2008
- Cumbal, L. Polymer-supported hydrated Fe oxide (HFO) nanoparticles: characterization and environmental applications. Ph. D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, PA (2004).
- Cumbal, L. & SenGupta, A. K. Preparation and Characterization of Magnetically Active Dual-Zone Sorbent *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 44, 3, 600-605(2005).

- D'Ambrosio, M. Cristina, "Evaluación y selección de tecnologías disponibles para la remoción de arsénico", II° Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IV° Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, 25-28 de octubre de 2005.
- Das D., Chatterjee A., Samanta G., Mandal B., Chowdhury T. R., Samanta G., Chowdhury P. P., Chanda, C., Basu, G., Lodh D., Nandi S., Chakraborty T., Mandal S., Bhattacharya S. M., Chakraborti D. Arsenic contamination in groundwater in six districts of West Bengal, India: The biggest arsenic calamity in the world. *Analyst*. 119, 168N-170N (1994).
- De Gregori I., Fuentes E., Rojas M., Pinochet H., Potin-Gautier M., 2003. Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non- impacted by mining activities, from three regions in Chile. *J. Environ, Monit.*, 5(2): 287-295.
- De la Torre, E.; Iordanov, P.; Muñoz, G. A. Desarrollo, Síntesis y Caracterización de Carbón Activado con Propiedades de Intercambio Iónico, *Rev. Ciencia*, 8, 1, 39—46(2005).
- Derrame del sote en Papallacta, Acción Ecológica, Informe del Monitoreo http://www.accionecologica.org/index.php?option=com_content&task=view&id=181&Itemid=7653, Consultado Abril 2008, 13-7-07
- Dhar R. Kr., Biswas B. Kr., Samanta G., Mandal B. Kr., Chakraborti D., Roy S., Jafar A., Islam A., Ara G., Kabir S., Khan A. W., Ahmed S. A., Hadi, S. A. Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Curr. Sci*. 73, 48--59(1997).
- Drever, J. I. *The Geochemistry of Natural Water*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey (1988).
- Driehaus, W; Arsenic removal – solutions for a worldwide health problem using iron based adsorbents, GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrueck, Germany
- Driehaus W. Jekel M. Hildebranth U., Granular ferric hydroxide a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J Water SRT-Aqua*, Vol. 47, No. 1, pp. 30-35, 1998
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. "*Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*", Wiley, New York (1990).
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press, New York.
- Environmental Health Directorate of Health Canada. 1992. *Arsenic guidelines for Canadian drinking quality*. p. 1-9. Ottawa, Canadá.
- EPA, 1997. Arsenic in drinking water, treatment technologies. EPA, Washington D.C.
- Fernández J.L., Turiel, G. Galindo, M.A. Parada, D. Gimeno, M. García-Valles, J. Saavedra, "Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: Origen, Movilidad y Tratamiento", *II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea*, Río Cuarto, 25 al 28 de Octubre de 2005.
- Ferreccio C., González C., Milosavljevic V., Marshall G., Sancha A.M., Smith A.H., 2000. Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology*, 11(6), 673-679
- Frederick P., Kenneth B., Chien-Jen C. Health implications of arsenic in drinking water, *Journal AWWA*, 86, 9, 52--63(1994).
- Galindo, Griselda," Abatimiento de Arsénico en aguas Subterráneas para zonas Rurales"XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental", Noviembre de 1998.

- Galindo, Griselda, " Arsénico en aguas: Origen, movilidad y tratamiento", *II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea*, Río Cuarto, 25 al 28 de Octubre de 2005.
- Galvao, C. y Corey, G. Arsénico-Serie Vigilancia 3. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. OPS, Organización Mundial de la Salud.
- Genc, H., Bregnhøj, H., McConchie, D. Arsenate removal from water using sand-red mud columns, *Wat. Res.*, 39, 2944-2954(2005).
- Greenleaf J.E, Abiotic As(III) oxidation by hydrated Fe(III) oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration, March 2003
- Gu, Z., Fang, J., Deng, B. Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbents for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3833-3843(2005).
- Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R.E. 1979. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. In: Jenne, E.A.(Ed.), *Chemical Modelling in Aqueous Systems*. American Chemical Society, pp.81-95.
- Guo, T.Z., DeLaune, R.D., Patrick, W.H. 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Internat.*, 23, 305-316.
- Hall, M. & Mothes, P. Historia eruptiva del volcán Antisana. Terceras Jornadas en Ciencias de la Tierra, EPN, Quito. pp23 - 24(1994a).
- Helferich, F. "Ion Exchange", McGraw-Hill Co., New York (1963).
- Herane, M. F., 2007 Secuencia de tratamiento para la remoción de Arsénico de acuíferos, Universidad Portales, Herane, M. F. 2007) tesis
- Heredia, E. y Bernal, E. Informe sobre la distribución de contaminantes producto del derrame de petróleo del 8 de abril del 2003 en la laguna de Papallacta. Reporte no publicado, Quito, Ecuador (2003).
- Hering, J.; Chen, P-Y; Wilkie, J. A.; and Elimelech, M. Arsenic Removal from Drinking Water During Coagulation, *Jour. Envir. Eng. ASCE*, 123,8,801-807(1997).
- Hering, J.; Chen, P.; Wilkie, J.; Elimelech, M.; Liang, S., 1996. *Arsenic Removal by Ferric Chloride*, *JournalAWWA*, 88(4), 155-167.
- Higueras P. & Oyarzun R., Mineralogía y geoquímica ambiental http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_1.htm Consultado 13-06-08
- Hingston, F. (1981). A Review of Anion Adsorption. Chapter 2 en M. Anderson and A. Rubin. *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface*. Ann Arbor Science Publishers, Inc., USA
- Hopenhayn-Rich C., Browning S.R. Hertz- Picciotto I., Ferreccio C., Peralta C., Gibb H., 2000. Chronic arsenic exposure and risk of infant mortality in two areas of Chile. *Environ. Health Persp.*, 108(7), 667-673
- INEN: NTE INEN 1 108, Requerimientos del agua potable, Registro oficial 231 del 17-03-2006.
- Intercambiadores iónicos, http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm, Diciembre 2001, Consultado 13-06-2008

- Jackson, B.P., Miller, W.P. 2000. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 64, pp. 1616-1622.
- Jain, Amita; Raven, Klaus; Loeppert, Richard; Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH⁻ Release Stoichiometry, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 1179 - 1184
- Jekel, M.; Seith, R., 2000. *Comparison of Conventional and New Techniques for the removal of arsenic in a Full Scale Water Treatment Plant, Water Supply*: 18(1/2): 628-631.
- Jiménez G. 1999. Especiación de arsénico en suelos contaminados tras el accidente minero de Aznalcóllar, Tesis Master, Universidad de Barcelona, Barcelona
- Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P. 2001. Cap. 6: Safe water technology, OMS, Final draft. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/arsenicun6.pdf, Consultado 2004 oct. 25
- Kang, M.; Kawasaki, M.; Tamada, S.; Kamei, T.; and Magara, Y. Effect of pH on the Removal of Arsenic and Antimony Using Reverse Osmosis Membranes, *Desalination*, 133(1), 93(2001).
- Kinniburgh, d. and Jackson, M. 1981. Adsorption by hydrous metal oxides and clay. Chapter 3 en Anderson, M and Rubin, A. Cation Adsorption of inorganics at solid-liquid interface. Ann Arbor Science Publishers, Inc., USA.
- Kratz, G, C. Arnander, J. Swedenborg, M. Back, C. Falk y I. Gouda. Heparin – Chitosan Complexes Stimulate Wound Healing in Human Skin, *Scand. J. Plast Reconstr. Hand. Surg.* 31, 119-123 (1997)
- Kuhn, A., Sigg, L. 1993. Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland-influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanogr.* 38, 1052 -1059.
- Lárez, Cristóbal, "Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4, Abril 2003
- Lárez, Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro, 2006
- Leyva-Ramos, R., Díaz-Flores, P., Aragón-Piña, A., Mendoza-Barrón, J., Guerrero-Coronado, R. *Sep. Sci. Technol.* 40, 10, 2079-2094 (2005)
- LiLLO Javier, Peligros Geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas, GEMM (Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente (Textos y cursos on-line), 2002.
- Loeppert, R.H., Jain, A., Raven, K., Wang, J. 1997. Arsenate and arsenite retention and release in oxide and sulphide dominated systems. Texas A&M University System, Technical report nº 176.
- Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *TALANTA*, 58(1), 2001-235.
- Manning, B.A.; Fendorf, S.E.; and Goldberg, S. Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 16, 2383-2388(1998).
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere. A review. *The Science of Total Environment*, 249:297-312.

- McLaren, S.J., Kim, N.D. 1995. Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environ. Pollut.* 90, 67-73.
- Mead M.N., 2005. Arsenic: In search of an antidote to a Global Poison. *Environ. Health Persp.*, 6, A378-A386
- Meharg, A.A., Mazibur, M.D. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environ Sci Technol.* 37, 29-34(2003).
- Min, J. H. and Hering, J. G. Arsenate Sorption by Fe(III)-Doped Alginate Gels, *Water Research*, 32, 5, 544-1552(1998).
- Morel, M. F. and Hering, J. G. "*Principles and Applications of Aquatic Chemistry*", Wiley-Interscience, New York (1993).
- Mozziconacci, D.; Madiéc, H.; Cerero, E. 1998. *Abatimiento de arsénico por coagulación sobre filtro. Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental* (40). Buenos Aires.
- National Academy of Sciences 2008, El agua potable segura es esencial <http://www.drinking-water.org/html/es/Treatment/Household-Arsenic-Filter.html>, Consultado 15-06-08
- Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.* 34, 3051-3067.
- Niu, C. H., Volesky, B., Cleiman, D. Biosorption of As(V) with acid-washed crab shells, *Water Research*, 41, 2473-2478(2007).
- Pastor A., Quitina y Quitoano: obtención, caracterización y aplicaciones, Pontificia Universidad Católica del Perú, Fondo Editorial 2004.
- Pérez, Moreno, "Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua potable de Zimapán, Estado de Hidalgo, México, *Revista de Metalurgia*, 42, 391-395, y Septiembre – Octubre 2006
- Pontius, W.F., G. Brown K., and J. Chen C. 1994 . Health implications of arsenic in drinking water. Sept., *Journal AWWA*, pp. 52-78
- Procesos de adsorción, <http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf> Consultado 15-09-07
- Queirolo F., Stegen S., Mondaca J., Cortes R., Rojas R., Contreras C., Muñoz L., Schwuger M.J., Ostapczuk P., 2000a. Total arsenic, lead, cadmiun, copper, and zinc in some SALT river in the northern Andes of Antofagasta, Chile. *Sci. Tot. Environ.*, 255(1-3).85-95
- Randall C. Willis, Getting down to basics. Ion chromatography and Ion Exchange Chromatography. 2003
- Ratnaike R.N. Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgrad. Med. J.* 79, 391 -96(2003).
- Redman, A., Macalady, D., Attmann, D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite, (Environmental Science Technology Publisher, 2002).
- Rivera, Ma. de Lourdes, "Remoción de hierro y arsénico de agua para consumo humano mediante precipitación y adsorción en Zimapán, Hidalgo, México", *XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental* (1998)
- Roberts, G.A.F. Chitin Chemistry. Macmillan, London, UK, pp. 1-58 (1992b).

- Robinson, B., Outred, H., Brooks, R., Kirkman, J. 1995. The distribution and fate of arsenic in the Waikato River System, North Island, New Zealand. *Chem. Spec. Bioavail.* 7: 89–96.
- Roy P. Saha A., 2002. Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Curr. Sci.*, 82, 38-45.
- Roychowdhury T, Uchino T, Tokunaga H, Ando M. Survey of arsenic in food composites from an arsenic-affected area of West Bengal, India. *Food Chem Toxicol.* 40, 1611–21(2002).
- Ruiz-Chancho M. J., Sabe R., Lopez-Sanchez J. F., Rubio R., Thomas P. New Approaches to the Extraction of Arsenic Species from Soils, *Microchim Acta.* 151, 241–248(2005).
- Sakata, M. 1987. "Relationship between adsorption of arsenic (III) and boron by soil and soil properties". *Environ. Sci. Technol.* 21:1126-1130.
- Sun, X., Doner, H.E., 1998. Adsorption y oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, 163, pp. 278-287.
- Sancha A.M., Frenz P., 2000. Estimate of the current exposure of the urban population of northern Chile to arsenic Interdisciplinary Perspectives on Drinking Water Risk Assessment and Management (Proceedings of the Santiago (Chile) Symposium, September 1998). IAHS Publ. no. 260, January 2000, pp.3-8
- Sancha A. M.; O'Ryan R.; Marchetti.; Ferreccio C. Análisis de Riesgo en la Regulación Ambiental de Tóxicos: Caso del Arsénico en Chile. En *Memorias: XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, pp. 155—167(1998).
- Sandoval, L. Jáuregui, L., Tratamiento de residuos de arsénico provenientes del tratamiento del agua Primera parte, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Sengupta, Arup, *Environmental separation of heavy metal. Engineering processes*, Lewis Publishers, Boca de Raton FL 2000, pp 265-305
- Simeonova V. P, Rivera M L , Piña M. Avilés Flores M, y Pérez Castrejón, Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
- Smedley, P. & Kinniburgh, D. A review of the source, behaviour, and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry.* 17, 517--568(2002).
- Smith A. H., Goycolea M., Haque R., Biggs M. L. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water. *Am. J. Epidemiol.* 147, 660--669(1998).
- Stum, W. and Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Wiley-Interscience, New York (1996).
- Tchounwou P.B., Patlolla A.K., Centeno J.A., 2003. Carcinogenic and systemic health effects associated with arsenic exposure – A critical review. *Toxicol. Pathol.*, 31(6), 575-588.
- Tipping, E. (1981). The adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides. *Acta, Geochim. Cosmochim.* 45(2), 191.
- The National Academy of Sciences. 1999. *Arsenic in drinking water*. National Academy Press, Washington, 1999. (Citado 2007 jun. 12) <http://books.nap.edu/books/0309063337/html/1.html>.
- Twidwell, L.G.; McCloskey, J.M.; Miranda, P. y Gale, M., 1999. Technologies and potential technologies for removing arsenic from process and mine wastewater. *Proceedings Global*

-
- Symposium on Reciclyng, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastián, Spain. Gaballah, I., Hager, J., Solozábal, R. (Eds.). TMS, Warrendale, PA, pp. 1715-1726.
- Unesco, 2007, Arsenic removal water filter could help save millions of lives, http://portal.unesco.org/es/ev.phpURL_ID=30103&URL_DO=DO_TOPIC&URL_SECTION=201.html Consultado 12-3-08
- Vance, D. 2001. Arsenic chemical behavior and treatment. En The 4 technology solutions, <http://2the4.net/arsenicart.html> , Consultado 2008 julio 20
- Viraraghavan, T.; Subramanian, K. S.; and Aruldoss, J. A. Arsenic in Drinking Water-Problems and Solutions, *Water Science and Technology*, 40(2), 69--76(1999).
- Viraraghavan, T., Subramanian, S., Swaminathan, V. 1994. Drinking water without arsenic: a review of treatment technologies. *Environmental systems reviews*, N37.
- WHO. Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria. (Second edition). Geneva, World Health Organization. Estados Unidos (2001).
- WHO (World Health Organization), 2004. Guidelines for drinking - water quality. Volume 1, Recommendations. Geneva. 3rd edition. 515pp.
- Xuejun Guo, Fuhua Chen , Removal of Arsenic by Bead Cellulose Loaded with Iron Oxyhydroxide from Groundwater, Publisher: Environmental Technologies, 2005.
- Yoshida T., Yamauchi H., Sum G.F., 2004. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 198(3), 243-252.
- Zhao Hongshao, Stanforth, Robert, Competitive adsorción of phosphate and Arsenate on Geothita, *Environ. Sci. Technol*, 2001, 35, 4735-4757
- Zouboulis, A. I. and Katsoyiannis, I. A. Arsenic Removal Using Iron Oxide Loaded Alginate Beads, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6149-6155(2002)

CAPÍTULO VIII

ANEXOS I

Tabla 8.1.- Nomenclatura de diversos compuestos, orgánicos e inorgánicos, del arsénico (WHO, 1981).

Nombre (Sinónimo)	Fórmula
<i>Arsénico Inorgánico, As(III)</i>	
óxido de arsénico (III), trióxido de arsénico	As ₂ O ₃ ó As ₄ O ₆
ácido ortoarsenioso, ácido arsenioso	H ₃ AsO ₃
ácido metaarsenioso	HAsO ₂
(orto)arsenitos, sales del ác. ortoarsenioso	H ₂ AsO ₃ ⁻ , HAsO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻
cloruro de arsénico (III), tricloruro de arsénico	AsCl ₃
sulfuro de arsénico (III), trisulfuro de arsénico	As ₂ S ₂
<i>Arsénico inorgánico, As (V)</i>	
óxido de arsénico (V), pentóxido de arsénico	As ₂ O ₅
ácido ortoarsénico, ácido arsénico	H ₃ AsO ₄
Ácido metaarsénico	HAsO ₃
(Orto)arseniato, sales de ác. arsénico	H ₂ AsO ₃ ⁻ , HAsO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻
<i>Arsénico orgánico</i>	
ácido metilarsínico, ácido metanoarsónico	CH ₃ AsO(OH) ₂
ácido dimetilarsónico, ácido cacodílico	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
óxido de trimetilarsina	(CH ₃) ₃ AsO
Metilarsina	CH ₃ AsH ₂
Dimetilarsina	(CH ₃) ₂ AsH
Trimetilarsina	(CH ₃) ₃ As

ANEXOS II

Tabla 8.2.- Tecnologías propuestas por la EPA para el tratamiento de arsénico en aguas.

Tecnología	Experiencia que requiere el Operador	Rango de calidad de aguas
Alumina Activa	Avanzada	Aguas sub-superficiales. La competencia entre aniones puede afectar la longitud de la columna de intercambio.
Intercambio ionico	Intermedia	Aguas de pozo con bajo TDS. La competencia entre iones también afecta el largo de la marcha. El agua debe ser baja en sólidos para no desequilibrar las resinas.
Ablandamiento con Cal	Avanzada	Aguas duras de pozo y superficie. Calidades de agua dispares pueden dificultar el proceso.
Coagulación Filtración	Avanzada	Puede tratar un amplio rango de aguas
Ósmosis Inversa	Avanzada	El agua de superficie a menudo requiere prefiltración.
Electrodialisis por inversión	Avanzada	El agua superficial requiere prefiltración
Unidades de punto de uso (POU siglas en inglés) - Ósmosis inversa (OR siglas en inglés)	Básica	Aguas de pozo con bajo TDS. La competencia entre iones también afecta el largo de la marcha. El agua debe ser baja en sólidos para no desequilibrar las resinas.
POU – RO		
POU – RO	Básica	El agua de superficie a menudo requiere prefiltración.

ANEXOS III

8.3 Componentes de la Planta Piloto.



Figura 8.1. Vista frontal de la Planta Piloto.



Figura 8.2. Vista al interior de la Planta Piloto.

8.3.1 Ciclo de tratamiento del agua contaminada con arsénico proveniente del embalse del río Tuminguina perteneciente a EMAAP-Q.



Figura 8.3. Vista trasversal del interior de la Planta Piloto.



Figura 8.4. Tanque de almacenamiento de agua cruda, Capacidad 2000L.



Figura 8.5. Tanque de almacenamiento de agua cruda exterior, Capacidad 2000L.



Figura 8.6. Cajas de encendido.



Figura 8.7. Bombas de 0,25 HP de potencia.



Figura 8.8. Válvulas reguladoras de caudal.



Figura 8.9. Filtro de carbón activado, Capacidad 10L.



Figura 8.10. Filtro con quitosano con OFH, Capacidad 16L.



Figura 8.11. Tanque de almacenamiento de agua tratada, Capacidad 250L.

8.3.2 Ciclo de regeneración del quitosano – OFH en la Planta Piloto.



Figura 8.12. Tanque con regenerante NaOH , Capacidad 250L.



Figura 8.13. Tanque para almacenar regenerante usado, Capacidad 100L.

8.3.3 Ciclo de dosificación del quitosano – OFH en la Planta Piloto.



Figura 8.14. Tanque para almacenar solución ácida
Capacidad 50L.

ANEXOS IV

8.4 Manual de uso del equipo de absorción atómica Perkin Elmer 100 acoplado a un generador de hidruros para el análisis de arsénico y hierro total.

Los pasos para medir en el equipo (GH+AAS) son los siguientes:

1. Prender el equipo y el regulador de voltaje de la lámpara de electrones de As, verificar que el voltaje para la lámpara sea de 180 miliamperios.
2. Permitir un método guardado anteriormente (Y/N): **N** ←
3. Utilizar las condiciones por defecto (Y/N): **Y**, es importante considerar las condiciones iniciales, de esta manera se configura por defecto la longitud de onda del elemento a utilizarse.

4. El tiempo de integración (1-60 seg.), para comprobar el check el valor del tiempo de integración es de 0.1 seg. Enter (\leftarrow)
5. Escoger una calibración de tipo lineal opción (2) \leftarrow , para el caso del Fe es no lineal ya que se mide con estándares mayores a 20ppm que es su máximo de linealidad.
6. Escoger tipo de método para medir: (4) \leftarrow , que representa al generador de hidruros, para la medición de Fe es la opción (1) en vista que en método de medición se utiliza la lámpara cátodo hueco.
7. Ingresar los estándares de 10, 25, y 50 para arsénico, para el Fe los estándares son de 10,20 y 40 mg/L.
8. Mantener las otras condiciones por defecto.
9. Presionar Energy para verificar la energía de la lámpara, para el caso del Fe y As son iguales esto es de 60 en energía.
10. Calibrar Quemador (cada vez que se mida un diferente metal).
11. Encender el compresor, la campana de extracción, abrir los gases y encender la llama.
12. Encerar (auto cero A/Z) con el reactor puesto en el generador, de esta manera evitamos la interferencia del ambiente en nuestras mediciones.
13. Realizar la check donde absorbancia de aprox. 0.2 (+/- 20%) con (50 ngr del estándar de As y 10 ml del HCl 1.5%(v/v) haciendo pesar el borohidruro NaBH_4 (reductor) 3% (w/v) + 1%NaOH., la check del Fe es la concentración de 40 ppb.
14. A continuación ir a parámetros cambiar el tiempo de integración a 11 en el caso del As y de 3 en el caso del Fe.
15. Se recomienda activar la opción de replicas para tener datos promedio y con desviación estándar, con 3 réplicas se puede tener datos válidos.
16. Presionar Data, donde enceramos con el blanco (Confirmación de que el ácido no se encuentra contaminado (10 ml de ácido), con la cual la concentración debe tender a cero.) En el caso del Fe se puede encerar con agua desmineralizada.
17. Se presiona simultáneamente Read con el botón del generador hasta que se apague la luz roja. Presionar A/Z.
18. Se procede hacer la primera medición del estándar donde la lectura se presenta en absorbancia, en este caso el estándar de 10 ng/ml nos debe dar una medición aproximada de 0.040 en abs.

19. Para el caso del estándar de 20 y 50, nos presenta la lectura en ng/ml. Se debe aceptar la curva de calibración cuando se presente un coeficiente de correlación $r^2 \approx 1$
20. En la gráfica de la regresión lineal de la curva, el coeficiente de correlación debe aproximarse a 1, y la absorbancia a 50 ng debe ser aproximadamente cercana 0.2.
21. La muestra que va hacer analizada se toma una alícuota (ml) y se deposita en el reactor conjuntamente con 10 ml de HCl.
22. Para la medición de la muestra se debe esperar un lapso de entre 10 y 15 segundos (tiempo de integración) donde se está inyectando NaBH_4 , para la generación del hidruro que es transportado por el gas inerte (argón) hasta una celda de cuarzo que está alineada con la lámpara de descarga de As. El equipo reporta la concentración en ng/ml.

ANEXOS V

8.5 Parámetros experimentales de una columna de lecho fijo utilizando agua del embalse del río Tuminguina.

Calculo del volumen empacado:

$$V = \left(\frac{\Pi}{4}\right) * d^2 * h$$

$$V = \left(\frac{\Pi}{4}\right) * (1.1)^2 * 5 = 4.75 \text{ cm}^3$$

Donde:

d^2 : es el diámetro de la columna del colector de fracciones en centímetros.

h : es la altura de la columna del quitosano en cm.

Calculo de los volúmenes de lecho:

$$BV = \frac{\text{volumen en cada tubo}}{\text{volumen empacado}} = \frac{20 \text{ cm}^3}{4.75 \text{ cm}^3} = 4.21 BV$$

Calculo del área sobre la curva:

$$A = (Co(\frac{\mu\text{g}}{L}) - \frac{h1+h2}{2}(\frac{\mu\text{g}}{L})) * \Delta BV * \frac{V}{BV} (\text{cm}^3) * \frac{1}{1000} (\frac{L}{\text{cm}^3})$$

Bitácora del ensayo:

Volumen	tubo	BV	As (ppb)	49 ppb normalizado	A
	10	42	6,5	0,13	12,1
	25	105	10,7	0,22	36,8
	75	316	13,8	0,28	18,9
2000	100	421	8,7	0,18	37,8
	150	631	13,8	0,28	33,7
	200	842	16,8	0,34	60,7
	300	1263	20,5	0,42	108,4
	500	2105	23,3	0,48	87,8
	683	2875	26,7	0,54	51,2
	800	3367	27,5	0,56	82,6
	1000	4209	29,2	0,60	17,5
	1050	4420	33,8	0,69	33,6
	1142	4807	27,7	0,57	34,7
	1232	5186	31,7	0,65	57,5
	1382	5817	28	0,57	16,5
	1423	5989	29,8	0,61	27,6
	1492	6280	28,2	0,58	14,6
	1532	6448	33,4	0,68	9,6
	1564	6583	34,6	0,71	32,2
	1664	7004	31,2	0,64	18,1
	1714	7214	30,6	0,62	16,2
	1757	7395	29,8	0,61	21,0
	1818	7652	33,8	0,69	14,7
	1866	7854	33,6	0,69	2,5
	1874	7888	33,2	0,68	6,5
	1892	7964	28,6	0,58	6,6
	1910	8039	32,8	0,67	8,6
	1933	8136	27,6	0,56	6,3
	1950	8208	33,23	0,68	7,4
	1975	8313	35,32	0,72	6,3
	2000	8418	37,35	0,76	6,8
	2035	8565	41,21	0,84	2,3
	2055	8650	45,35	0,93	1,4
42060	2103	8852	49,7	1,01	
					898,4
					179,7

Calculo de la velocidad superficial:

$$\text{Velocidad } S. = \frac{\text{caudal}}{\text{área}} = \frac{1(\text{ml} / \text{min})}{\frac{\pi}{4} \times 1.1^2 (\text{cm}^2)} = 1,053 \frac{\text{cm}}{\text{min}} \times \frac{1\text{m}}{100\text{cm}} \times \frac{60\text{min}}{1\text{h}} = 0,632 \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

Calculo del tiempo de retención en la columna:

$$\text{tiempo de retención} = \frac{\text{altura de la columna}}{\text{velocidad superficial}} = \frac{5 \text{ cm}}{1,053 \frac{\text{cm}}{\text{min}}} = 4.75 \text{ min.}$$

ANEXOS VI

8.6 Parámetros Experimentales de una Columna de Lecho Fijo utilizando agua cruda con una pre-columna de carbón activado.

Calculo del volumen empacado:

$$V = \left(\frac{\pi}{4}\right) * (1.1)^2 * 7 = 6.65233 \text{ cm}^3$$

Calculo de los volúmenes de lecho:

$$BV = \frac{20 \text{ cm}^3}{6.65233 \text{ cm}^3} = 3.0064$$

Bitácora del ensayo:

	tubo	BV	C(ppb)	normalizado	A
	5	15	1,36	0,01	9,1
	10	30	2,32	0,03	27,1
	25	75	3,3	0,04	43,5
	50	150	8,7	0,09	83,9
	100	301	9,48	0,10	82,4
	150	451	11,78	0,13	71,0
	194	583	12,81	0,14	424,0
	458	1377	12,6	0,14	100,6
	520	1563	11,2	0,12	151,5
	613	1843	11,9	0,13	354,1
	830	2495	10,9	0,12	241,4
19540	977	2937	10,9	0,12	80,0
	1026	3085	11,9	0,13	32,0
	1046	3145	14,2	0,15	77,7
	1096	3295	16,4	0,18	149,6
	1190	3578	10,5	0,11	110,0
	1260	3788	18,4	0,20	184,0
	1380	4149	14,3	0,16	262,5
	1552	4666	19,1	0,21	210,0
	1692	5087	16,9	0,18	17,2
	1703	5120	12,6	0,14	126,2
	1785	5367	19,5	0,21	73,7
	1836	5520	22	0,24	324,8
	2066	6211	22,8	0,25	137,4
	2163	6503	21,5	0,23	107,0
	2242	6741	29,1	0,32	121,3
	2338	7029	30,59	0,33	124,0
	2433	7315	24,84	0,27	160,7
	2555	7682	29,44	0,32	13,3
	2566	7715	35,52	0,39	62,7
	2616	7865	25,14	0,27	35,2
	2643	7946	30,66	0,33	6,2
	2648	7961	30,76	0,33	55,1
	2695	8102	38,06	0,41	39,8
	2733	8217	43,32	0,47	18,5
	2750	8268	33,7	0,37	64,4
	2810	8448	44,98	0,49	79,5
	2890	8689	41,7	0,45	45,4
	2934	8821	41,08	0,45	192,7
	3125	9395	44,02	0,48	55,7
	3179	9558	38,86	0,42	190,0
	3366	10120	45,54	0,50	14,0
	3380	10162	40,76	0,44	21,5
	3400	10222	37,68	0,41	101,1
	3494	10505	40,76	0,44	18,3
	3512	10559	43,3	0,47	46,4
71260	3563	10712	51,76	0,56	167,6
	3748	11268	43,62	0,47	184,9
	3952	11882	51,76	0,56	

Eficiencia: $\mu\text{g}/7\text{gr Q-OFH}$

5298,6
756,9

Calculo de la velocidad superficial:

$$Velocidad S. = \frac{caudal}{\text{área}} = \frac{1(ml/min)}{\frac{\pi}{4} \times 1.1^2 (cm^2)} = 1,053 \frac{cm}{min} \times \frac{1m}{100cm} \times \frac{60 min}{1h} = 0,632 \frac{m}{h}$$

Calculo del tiempo de retención en la columna:

$$tiempo de retención = \frac{\text{altura de la columna}}{\text{velocidad superficial}} = \frac{7 cm}{1,053 \frac{cm}{min}} = 6.65 min.$$

ANEXOS VII

8.7 Historial de planta piloto utilizando agua cruda con una pre-columna de carbón activado.

Fecha	Día	Hora de Inicio	Hora de Apagado	Total de Horas	Número de Muestras	Litros	BV	As (ug/L)	Normalizada
27/03/2008	1	9h30 am	7h30 pm	10,00	6	300	60		
28/03/2008	2	9h00am	8h00pm	11,00	2	330	126		
29-30	2,1			1,00	1	30	132		
31/4/2008	3	1pm	6pm	4,00	2	120	156		
01/04/2008	4	9:30am	9:30 PM	12,00	3	360	228	3,25	0,02
02/04/2008	5	9:45am	8,35	10,83	2	325	293		
03/04/2008	6	9:45am	5:30PM	7,75	2	232,5	339,5		
04/04/2008	7	9:50am			1	0	339,5		
05/04/2008	8		5:50pm	32,00	2	960	531,5		
06/04/2008	9	11:50am	12:50pm	1,00	1	30	537,5		
07/04/2008	10	11:10am	6:40PM	7,67	1	230	583,5	7,45	0,04
08/04/2008	11	9:10am	7:10PM	10,00	2	300	643,5		
09/04/2008	12	10:15am	9:15 PM	11,00	2	330	709,5	9,15	0,05
10/04/2008	13	1:25PM	9:25pm	8,00	2	240	757,5		
11/04/2008	14	2:00pm	16:00pm	2,00	1	60	769,5		
13/04/2008	15	3:20pm	6:20	3,00	2	90	787,5		
15/04/2008	16	3:00pm	7:00pm	4,00	1	120	811,5		
16/04/2008	17	9:50am	20:18pm	10,47	2	314	874,3		
17/04/2008	18	2:30,pm	21:40pm	7,17	2	215	917,3	18,69	0,10
18/04/2008	19	9:35am	19:10pm	9,58	2	287,5	974,8	20,23	0,10
20/04/2008	20	10:40am	21:00pm	10,33	2	310	1036,8		
21/04/2008	21	11:30am	19:00pm	7,50	2	225	1081,8		
22/04/2008	22	7:40am	13:50pm	6,17	2	185	1118,8	27,5	0,14
24-									
25/04/2008	23	21:50pm	8:15am	10,42	2	312,5	1181,3		
28/04/2008	24	11:40am	20:30pm	8,83	2	265	1234,3		
29/04/2008	25	9:40am	17:40pm	8,00	2	240	1282,3		
30/04/2008	26	9:40am	18:30pm	8,83	2	265	1335,3		

01/05/2008	27	11:00am	17:00pm	6,00	2	180	1371,3			
05/05/2008	28	8:30am	18:10pm	9,67	2	290	1429,3	38,3	0,20	
06/05/2008	29	11:00am	17:00pm	6,00	2	180	1465,3			
07/05/2008	30	9:00am	17:30pm	8,50	2	255	1516,3			
08/05/2008	31	1:30pm	20:30pm	7,00	2	210	1558,3			
09/05/2008	32	9:00am	14:20pm	5,33	2	160	1590,3	43,97	0,23	
11/05/2008	33	11:45am	12:50pm	1,08	2	32,5	1596,8			
12/05/2008	34	8:00am	18:10pm	10,17	2	305	1657,8			
13/05/2008	35	10:00am	17:30pm	7,50	2	225	1702,8			
14/05/2008	36	8:30am	19:30pm	11,00	2	330	1768,8			
15- 16/05/2008	37	9:00am	7:00am	22,00	2	660	1900,8			
16/05/2008	38	11:10am	15:45pm	4,58	2	137,5	1928,3			
19/05/2008	39	9:30am	18:35pm	9,08	2	272,5	1982,8	52,20	0,27	
Total de horas De funcionamiento				330,47	Total de Litros tratados		9914	1982,8		
								Total BV		

Cuadro de eficiencia de la Planta Piloto.

BV	As (ug/L)	C_normalizada	A
0	0	0	219307,50
228	3,25	0,02	335325,38
584	7,45	0,04	116991,00
710	9,15	0,05	187103,12
917	18,69	0,10	50180,25
975	20,23	0,10	122497,20
1119	27,5	0,14	250107,75
1429	38,3	0,20	123056,33
1590	43,97	0,23	286358,19
1983	52,2	0,27	

1690926,708	ug As
338,185	ug As/5000gr Quitosano
0,338	mg As/gr Quitosano

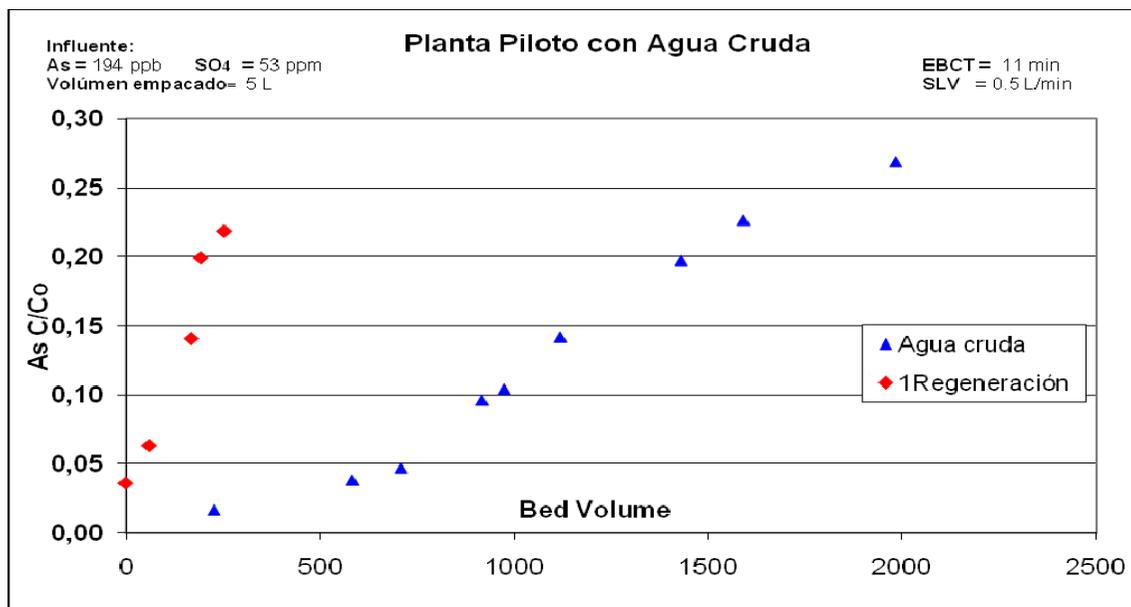


Figura 8.15. Rendimiento de la Planta Piloto.

ANEXOS IX

8.9 Fotos adicionales de la investigación.



Figura 8.17. Lugar de obtención del agua cruda para la utilización en una planta piloto en el sector embalse de la EMMAP-Q.

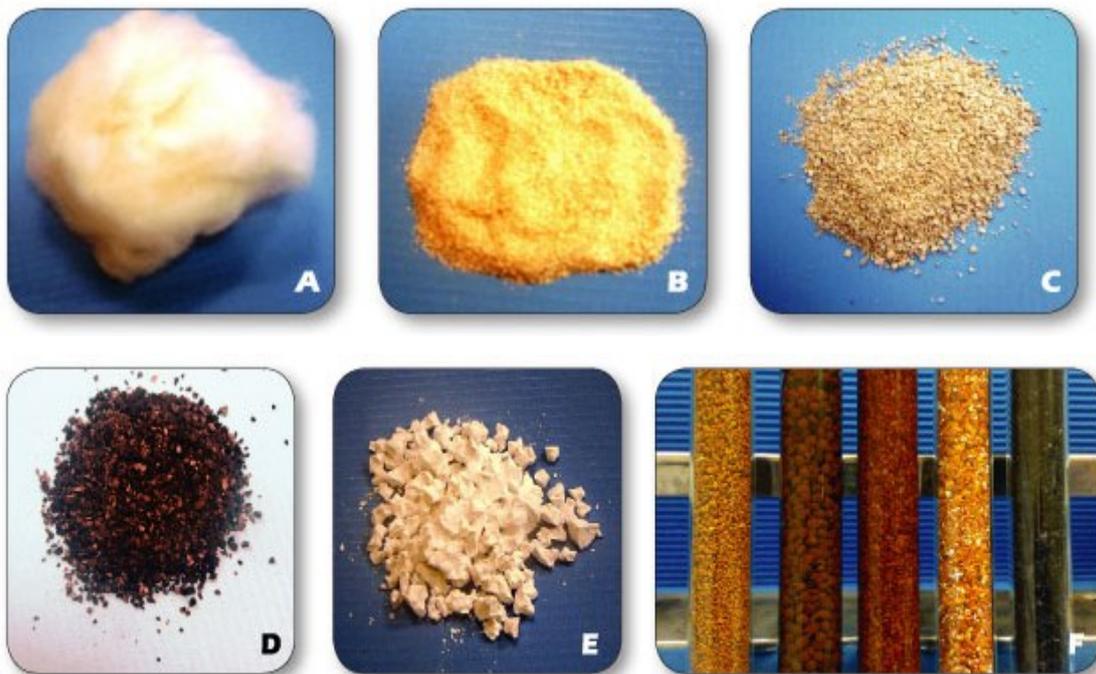


Figura 8.18. Materiales de soporte orgánicos e inorgánicos utilizados en la experimentación: A) algodón-celulosa. B) quitosano en polvo, C) gránulos de zeolita, D) gránulos de carbón activado, E) gránulos de hidrotalcita y F) cinco materiales sorbentes preparados en la investigación.

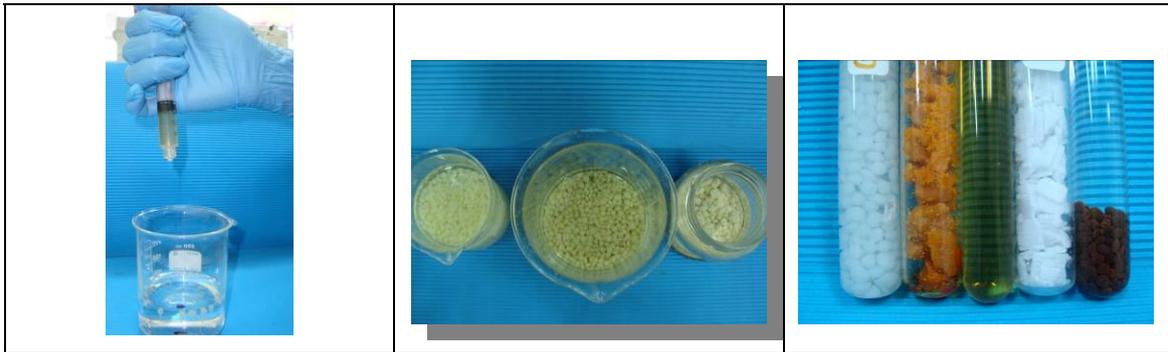


Figura 8.19. A) formación de las esferas de quitosano. B) quitosano en diversas fases de elaboración, C) Proceso de formación del quitosano.

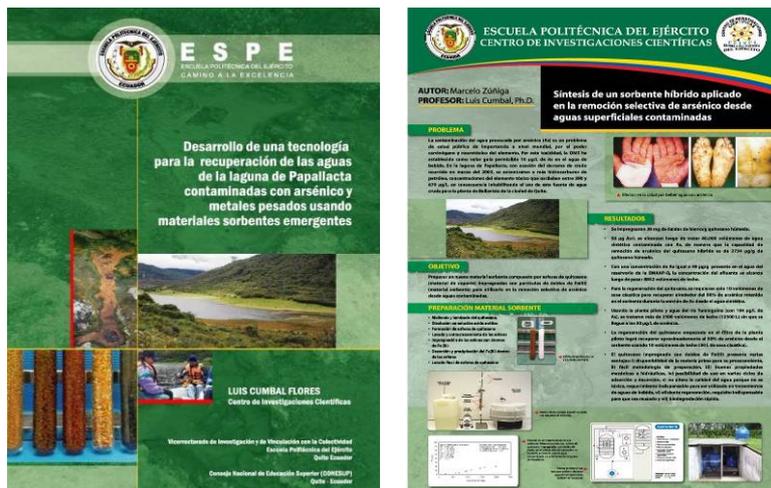


Figura 8.20. Carátula del folleto de investigación editados en el CEINCI durante la fase de investigación, así como el poster del concurso.