



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA

REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE ARSÉNICO Y FLUORUROS DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE SEMILLAS DE GUAYABA MODIFICADAS.

Tesis que para obtener el título de:
Químico Farmacobióloga

Presenta:
SARAI RAMOS VARGAS

DIRECTOR DE TESIS
DOCTOR EN INGENIERÍA RAÚL CORTÉS MARTÍNEZ

Morelia, Michoacán, Agosto del 2014.

INDICE TEMÁTICO

	Pág.
<u>RESUMEN</u>	7
<u>ABSTRACT</u>	8
<u>CAPITULO I INTRODUCCIÓN</u>	9
<u>CAPÍTULO II OBJETIVOS</u>	11
<u>2.1 Objetivo general</u>	11
<u>2.2 Objetivos particulares</u>	11
<u>CAPÍTULO III HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN</u>	12
<u>3.1 Justificación</u>	12
<u>3.2 Hipótesis</u>	12
<u>CAPÍTULO IV MARCO TEÓRICO</u>	13
<u>4.1 El agua y contaminación del agua</u>	13
<u>4.2 Contaminación del agua por arsénico</u>	14
<u>4.2.1 Contaminación del agua por arsénico en el estado de Michoacán</u>	15
<u>4.2.2 Arsénico</u>	15
<u>4.2.3 Efecto del arsénico en la salud</u>	17
<u>4.2.4 Métodos de remoción de arsénico en agua</u>	18
<u>4.3 Contaminación del agua por flúor</u>	19
<u>4.3.1 Fluoruro en aguas del estado de Michoacán</u>	20
<u>4.3.2 Efectos del flúor en la salud</u>	21
<u>4.3.3 Métodos para la remoción de fluoruros en agua</u>	22
<u>4.4 Biosorción</u>	26
<u>4.4.1 Modificación de biosorbentes</u>	27
<u>4.4.2 Factores que influyen en la adsorción</u>	28
<u>4.4.3 Pretratamiento o modificación</u>	29
<u>4.4.4 Etapas de la biosorción</u>	30
<u>4.4.5 Mecanismos involucrados en la biosorción</u>	30
<u>4.4.6 Mecanismo general de adsorción</u>	31
<u>4.5 Semilla de guayaba (<i>Psidiumguajava</i>) como biosorbente</u>	32
<u>CAPÍTULO V MATERIALES Y MÉTODOS</u>	34
<u>5.1 Esquema del plan experimental</u>	34
<u>5.2 Obtención del biosorbente</u>	35
<u>5.3 Preparación del biosorbente</u>	35
<u>5.4 Modificación del biosorbente con Aluminio</u>	35
<u>5.4.1 Tratamiento ácido/base</u>	35
<u>5.4.2 Modificación de la semilla de guayaba (SG) con AlCl₃</u>	36
<u>5.5 Espectroscopía infrarojo (FT-IR)</u>	36
<u>5.5.1 Preparación de pastillas para el análisis de FT-IR</u>	36

<u>5.6 Cinética de adsorción para fluoruros</u>	37
<u>5.7 Cinética de adsorción para arsénico</u>	37
<u>5.8 Dosis óptima del biosorbente en la remoción de fluoruros</u>	37
<u>5.9 Prueba de pH en remoción de fluoruros</u>	38
<u>5.10 Isotherma de adsorción de fluoruros</u>	38
<u>5.11 Isotherma de adsorción de arsénico</u>	38
<u>5.12 Determinación de fluoruros</u>	39
<u>5.13 Determinación de Arsénico</u>	39
<u>CAPITULO VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	40
<u>6.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)</u>	40
<u>6.2 Espectroscopia de infrarojo del biosorbente</u>	45
<u>6.3 Estudio cinético de biosorción</u>	52
<u>6.3.1 Cinética de biosorción de F</u>	52
<u>6.3.2 Cinética de biosorción de As</u>	53
<u>6.3.3 Cinética de biosorción de F & As</u>	53
<u>6.4 Análisis de datos en cinética de adsorción</u>	54
<u>6.4.1 Ajuste de datos de la cinética de SG- Al y F a los modelos Lagergren, Pseudo-segundo orden y Elovich</u>	57
<u>6.4.2 Ajustes de datos de la cinética de SG-Al y As a los modelos Lagergren, Pseudo- segundo orden y Elovich</u>	60
<u>6.5 Efecto de la concentración</u>	61
<u>6.6 Influencia del pH</u>	62
<u>6.6.1 Efecto del pH en la remoción</u>	63
<u>6.7 Isothermas de adsorción</u>	64
<u>6.7.1 Isotherma de biosorción de fluoruros y arsénico</u>	66
<u>6.7.2 Modelos que describen la isoterma de Fluoruros</u>	67
<u>6.7.3 Modelos que describen la isoterma de adsorción de Arsénico</u>	70
<u>6.7.4 Comparación con otros adsorbentes</u>	72
<u>CONCLUSIONES</u>	74
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	75

ÍNDICE DE TABLAS

<u>Tabla 1. Efectos de fluoruros en agua sobre la salud humana</u>	22
<u>Tabla 2. Ventajas y limitaciones de procesos comunes para la remoción de fluoruros en agua</u>	24
<u>Tabla 3. Caracterización de la semilla de guayaba</u>	33
<u>Tabla 4. Longitudes de onda en FTIR para SG y grupos funcionales correspondientes.</u>	47
<u>Tabla 5. Longitudes de onda en FTIR para SG-Al y grupos funcionales correspondientes.</u>	48
<u>Tabla 6. Longitudes de onda en FTIR para SG-Al después de contacto con solución de fluoruros y arsénico respectivamente, con grupos funcionales correspondientes.</u>	50
<u>Tabla 7. Constantes cinéticas de adsorción de fluoruros</u>	59
<u>Tabla 8. Constantes cinéticas de adsorción de arsénico</u>	60
<u>Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados en el proceso de biosorción de F por SG-Al</u>	69
<u>Tabla 10. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados en el proceso de biosorción de arsénico por SG-Al</u>	71
<u>Tabla 11. Capacidad máxima de adsorción para distintos materiales</u>	72

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1. Imagen de arsénico en forma natural, presente en rocas sedimentarias y rocas volcánicas</u>	15
<u>Figura 2. Diagrama de especiación químicas del arsénico</u>	16
<u>Figura 3. Biosorción</u>	27
<u>Figura 4. <i>Psidiumguajava</i> (guayaba) y semillas de guayaba</u>	33
<u>Figura 5. Micrografías de la morfología de SG-Al</u>	
a) morfología de superficie, b) zona rugosa, c) zona granulada, a) zona porosa	40
<u>Figura 6. Micrografías de la SG-Al.</u>	
a) Morfología y presencia de un cristal de Na en superficie, b) morfología.	41
<u>Figura 7. Micrografía de la semilla de guayaba después de su modificación con aluminio a) imagen original de la zona de mapeo. b) Mapeo por zonas de Al en SG-Al</u>	42
<u>Figura 8. Análisis puntual de As y Al en SG-Al</u>	43
<u>Figura 9. Microanálisis instrumental de SG-Al después de contacto con solución de As y F.</u>	44
<u>Figura 10. Figura 10. Microanálisis instrumental de Al en SG-Al</u>	45
<u>Figura 11. Espectro FTIR de SG-Al y SG-Al después del contacto con solución de fluoruros</u>	46
<u>Figura 12. Espectro FTIR de SG-Al y SG-Al después del contacto con solución de fluoruros</u>	49
<u>Figura 13. Espectro FTIR de SG-Al y SG-Al después de contacto con solución de arsenico.</u>	51
<u>Figura 14. Capacidad de adsorción (qt) de Fluoruros como una función del tiempo.</u>	52
<u>Figura 15. Capacidad de adsorción (qt) de Arsenico como una función del tiempo.</u>	53
<u>Figura 16. Capacidad de adsorción (qt) de Fluoruros en presencia de Arsénico como una función del tiempo.</u>	54
<u>Figura 17. Constantes cinéticas de adsorción de Fluoruros por SG-Al, ajustando datos a modelos matemáticos.</u>	57

<u>Figura 18 Constantes cinéticas de adsorción de Fluoruros por SG-Al en presencia de Arsenico, ajustando los datos a modelos matemáticos.</u>	58
<u>Figura 19. Constantes cinéticas de adsorción de As por SG-Al, ajustando</u>	61
<u>Figura 20. Adsorción de fluoruros variando la concentración inicial de SG-Al en la remoción de fluoruros.</u>	62
<u>Figura 21. Efecto del pH en la remoción de fluoruros con SG-Al</u>	63
<u>Figura 22. Diagrama de distribución de especies de flúor en solución acuosa.</u>	64
<u>Figura 23. Isotermas de adsorción para SG-Al con F, As y F&As.</u>	67
<u>Figura 24. Modelo isotérmico aplicado al proceso de biosorción de F por SG-Al.</u>	68
<u>Figura 25 Modelo isotérmico aplicado al proceso de biosorción de fluoruros en solución acuosa en presencia de arsénico por (SG-Al).</u>	70
<u>Figura 26. Modelo isotérmico aplicado al proceso de biosorción de arsénico en solución acuosa por (SG-Al)</u>	71

RESUMEN

El problema de intoxicación por arsénico y fluoruros presentes en aguas subterráneas de consumo humano es un problema de importancia mundial debido a su amplia ocurrencia en distintos países, incluyendo México. El arsénico se introduce en agua principalmente a través de la disolución de minerales; sin embargo, este se utiliza en la fabricación de semiconductores, refinación del petróleo, productos protectores de la madera, aditivos en alimentos para animales y herbicidas. Así, los efluentes industriales contribuyen con una gran concentración de arsénico en diferentes zonas. El flúor se encuentra en aguas subterráneas debido a la meteorización natural y la lixiviación, además por el uso de anestésicos, antibióticos, productos automovilísticos para limpieza, bebidas y productos alimenticios contaminados, insecticidas y la fabricación de pastas de dientes.

Con base en lo anterior, en este trabajo se evaluó la capacidad que tienen las semillas de guayaba modificadas con aluminio para la remoción de estos dos elementos presentes en solución acuosa, con el propósito de determinar la influencia que tiene ambos elementos cuando se encuentran presentes en el agua de manera simultánea.

Para llevar a cabo lo anterior, se realizaron experimentos de biosorción tipo lote con soluciones acuosas de ambos iones y semillas de guayaba modificadas con aluminio. Los resultados indicaron que la semilla modificada presenta buena capacidad de remoción de As y F de forma individual y simultánea. El modelo de pseudo segundo orden describe bien los datos de cinética de biosorción de ambos iones, mientras que el modelo Langmuir-Freundlich describe bien las relaciones de equilibrio para ambos contaminantes. Se pudo concluir que este material es apto para su utilización en la remoción de As y F de soluciones acuosas.

Palabras clave: adsorción, bioremediación, sistema Batch, semilla de guayaba y contaminante.

ABSTRACT

Intoxication by arsenic and fluoride present in drinking groundwater is a big problem around the world because of their wide occurrence in several countries, including Mexico. Arsenic is introduced into water primarily through mineral dissolution; however, this element is used in semiconductor manufacturing, petroleum refining, wood protection products, animal feed additives and herbicides. Therefore, industrial effluents are major contributors to arsenic contamination in water in different areas. Fluoride is known to be a natural contaminant of groundwater worldwide. It is found in groundwater due to natural weathering and leaching, as well as by the use of anesthetics, antibiotics, car cleaning products, beverages and contaminated food products, insecticides and manufacture of toothpastes.

Based on the above, in this investigation the ability of aluminum modified guava seeds to remove these two elements present in aqueous solution was evaluated in order to determine the influence when both elements are present in water simultaneously.

Batch type biosorption experiments were carried out using aluminum modified guava seeds and aqueous solutions of both ions. These experiments were conducted under variable experimental conditions such as pH, agitation time, initial fluoride and arsenic concentration, and sorbent dose. Results indicated that the modified guava seed showed good capacity for removal of As and F from solution individually and simultaneously. The pseudo second order model kinetic data described well biosorption of both ions, while the Langmuir-Freundlich model describes well equilibrium relationships of both pollutants. It was concluded that this material is suitable for use in the removal of As and F from aqueous solutions.

Key words: adsorption, bioremediation, batch systems, guava seed and pollutant.

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación del agua por metales pesados y metaloides, como el arsénico, está ampliamente distribuido en todo el mundo debido a las diversas actividades humanas, dando como consecuencia alteraciones en la salud humana. La contaminación ambiental por metales tóxicos ocurre globalmente debido a la actividad industrial, procesos agrícolas y la generación de basura (Kumari y colaboradores, 2005).

El arsénico es un elemento que se encuentra comúnmente en la atmosfera, suelos, rocas, aguas naturales y organismos. Sus diferentes formas y comportamiento versátil, explican la preocupación existente a nivel mundial acerca de este elemento potencialmente toxico, por lo que la EPA (Environmental Protection Agency) ha reducido los límites permisibles en agua potable hasta 10 µg/L (EPA, 2014).

Las aguas termales se caracterizan por la presencia de elementos químicos potencialmente tóxicos. Uno de estos elementos es el flúor. La concentración máxima permisible de fluoruros (F^-) en el agua potable, de acuerdo a la normatividad mexicana, es de 1.5 mg/L. La mayor parte de los procesos convencionales utilizados como tratamientos, especialmente la precipitación química o coagulación, son poco eficaces y muy costosos cuando los adsorbatos o contaminantes se encuentran en un rango de baja concentración en el agua (Moon Park y colaboradores, 2010).

La biosorción es un proceso en el cual materiales de origen natural son utilizados para retener metales pesados y metaloides por vías metabólicas o por procesos fisicoquímicos (Sathishkumar y colaboradores, 2008). Esta es una alternativa prometedora para tratar efluentes contaminados, por su bajo costo y alta capacidad de retención de estos elementos. Un biosorbente se puede definir como aquel que es abundante en la naturaleza, o bien un subproducto o material de desecho de alguna industria o actividad humana.

El uso de biosorbentes para la eliminación de contaminantes tóxicos o para la recuperación de los recursos valiosos de aguas residuales, es uno de los desarrollos más recientes en el

medio ambiente o la biotecnología. Las ventajas de esta tecnología además de las convencionales no solo incluyen su bajo costo, sino también su alta eficiencia, la minimización de lodos químicos o biológicos, la capacidad de regenerar biosorbentes, y la posibilidad de recuperar metales después de la adsorción (Moon Park y colaboradores, 2010).

Por lo anterior, en este proyecto se aborda la evaluación de la remoción de arsénico y fluoruros de manera simultánea en soluciones acuosas, mediante el aprovechamiento de semillas de guayaba como biosorbente, con el propósito de evaluar su comportamiento competitivo en la biosorción y simular así la efectividad del biomaterial en futuras aplicaciones en el tratamiento de aguas contaminadas con estos elementos.

CAPÍTULO II OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la remoción de fluoruros y arsénico de forma simultanea e individual de soluciones acuosas mediante el proceso de biosorción utilizando semilla de guayaba modificada con aluminio (SG-Al).

2.2 Objetivos particulares

- Caracterización de la semilla de guayaba natural y modificada con aluminio.
- Definir el procedimiento de modificación químico de las semillas de guayaba con Aluminio.
- Determinar la cinética y las relaciones de equilibrio, así como evaluar la influencia del pH en el proceso de remoción de fluoruros.
- Determinar la cinética y las relaciones de equilibrio de biosorción de arsénico (V).
- Estudiar el efecto competitivo de ambos iones en el proceso de biosorción.

CAPÍTULO III HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

3.1 Hipótesis

La semilla de guayaba modificada con Aluminio (SG-Al) utilizada como biosorbente en un sistema por lotes presenta una alta capacidad de remoción simultanea de fluoruros en coexistencia con arsénico y tiene una excelente capacidad para la remoción de arsénico y fluoruros en un sistema acuoso individual.

3.2 Justificación

La industrialización y urbanización han traído como resultado una alta contaminación del agua por metales pesados como arsénico, cromo, plomo y cadmio entre otros los cuales representan un alto riesgo en la salud. En áreas con condiciones especiales geoquímicas la simultanea presencia de arsénico y flúor reporta un desafortunado sinergismo tóxico. Por otro lado la coexistencia de arsénico y fluoruros también ha sido reportada en aguas residuales. La exposición a arsénico y flúor por ingesta de agua puede traer complicaciones a la salud como pueden ser cáncer de piel, pigmentación, hiperqueratosis palmo plantar, hiperqueratosis papular e hiperfluorosis, entre otros. Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas que contienen metales y otros iones, resultan costosos e ineficaces. La biosorción es un método prometedor para la remoción de metales pesados ya que presenta procesos generalmente rápidos y a bajo costo al permitir la posibilidad de emplear biomasa o sus derivados como materiales biosorbentes. Siendo una alternativa potencial para afrontar la problemática de contaminación en aguas residuales por metales en un futuro. La remoción simultanea de As y F es de gran importancia en la simplificación de los procesos de tratamiento al reducir costos lo máximo posible.

CAPITULO IV MARCO TEORICO

4.1 EL AGUA Y CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. Es esencial para todos los sistemas vivos, su fórmula química es H_2O y se le considera como un recurso limitado, que a diferencia de otros no puede ser sustituido en sus aplicaciones (Hidalgo-Vázquez, 2010).

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. El agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas (Manahan, 2007). La rápida industrialización y urbanización dieron como resultado el aumento de aguas residuales que contienen altas concentraciones de residuos tóxicos. En los últimos años ha incrementado el interés por metales como cobre, mercurio, cromo, plomo, cadmio y arsénico debido al riesgo de salud que representan (Marin-Rangel y colaboradores, 2012).

La contaminación del agua es la acción y el efecto de introducir sustancias o incluir condiciones que de modo directo o indirecto impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica (Walter Mamani, y colaboradores 2003). Por su naturaleza los contaminantes del agua se pueden agrupar en tres grandes grupos: biológicos, químicos y físicos:

Contaminantes biológicos: suelen ser microorganismos que provocan enfermedades en el hombre u otras especies. Las más comunes en el hombre son la tifoidea, disentería, salmonelosis, cólera y helmintiasis. Los agentes que las causan entran al agua a través de las heces de humanos o de animales.

Contaminantes químicos: provienen de los drenados de minas, desechos solubilizados de la agricultura, derrames de petróleo, plaguicidas, aguas residuales municipales, desechos industriales y compuestos radiactivos. Producen efectos diversos y pueden ser de origen

natural o sintético. Algunos son desechados directamente, otros se forman por la reacción de diversos compuestos en el agua y, por último, una pequeña fracción se forma durante el procesamiento del agua, como pueden ser los compuestos órgano clorados. Dentro de éste grupo está el arsénico, el cual suele encontrarse más en las fuentes de agua subterránea que en las fuentes superficiales de agua potable.

Contaminantes físicos: son alteraciones de las propiedades físicas del agua, tales como temperatura, color, etc. Su origen y efectos son diversos (Jiménez, 2002).

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana (Manahan, 2007).

4.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR ARSENICO

El arsénico (del latín *arsenicum*, y éste del griego *αρσενικό*) es un elemento natural que forma un $5 \times 10^{-5}\%$ de la corteza terrestre. Se encuentra ampliamente distribuido en ella con una concentración media de entre 1.5 a 2 (mg/kg), se ubica en el vigésimo lugar en abundancia en relación con otros elementos. La presencia de arsénico en el agua es debido al proceso de envejecimiento natural, reacciones geoquímicas, la actividad biológica, la combustión de combustibles fósiles, erupciones volcánicas, la extracción de oro, la lixiviación de compuestos de arsénico por el hombre, la fusión de las llagas de metal, desecantes, agentes protectores de la madera, pesticidas agrícolas y muchas otras actividades antropogénicas (RajKishore Patel y colaboradores, 2013).

Debido a la extrema toxicidad del arsénico en el agua potable, la Organización Mundial de la Salud (OMS, Ginebra, Suiza) y la Agencia de Protección Ambiental (US-EPA, Estados Unidos) han determinado 0.01 mg/L y 0,05 mg/L como límite máximo permisible de arsénico en el agua potable (Cernansky y colaboradores, 2009), siendo en México el valor máximo permisible para arsénico en agua 0.05mg/L de acuerdo a la NOM.

4.2.1 Contaminación del agua por Arsénico en el estado de Michoacán

En Michoacán se detectó la presencia de arsénico en los municipios de Cuitzeo, Zinapécuaro y Cd. Hidalgo. En una investigación realizada por Páez (2008), se reportaron niveles de As que van desde 0.001 hasta 3.812 mg/L en pozos de agua subterránea y manantiales ubicados alrededor del lago de Cuitzeo, siendo la localidad de Araro, en Zinapécuaro, la que presentó el mayor nivel de As. Esto implica un alto riesgo para la salud de la comunidad, ya que el agua de dicho lugar, es usada con fines recreativos en varios balnearios de la zona (Marín Rangel, 2011).

Tomando en cuenta que el límite máximo permisible en agua para consumo humano según la NOM es 0.05 mg/L (Mod -NOM, 1994), mientras que la EPA y OMS permiten solo hasta 0.010 mg/L, la situación de varios de los pozos y sitios analizados en los trabajos mencionados indican el grave problema de contaminación de agua por arsénico de estas regiones y municipios del estado de Michoacán.

4.2.2 Arsénico

Arsénico (As) número atómico 33. El arsénico se considera un metaloide que se presenta en una variedad de formas y estados de oxidación. El arsénico y sus componentes se presentan en forma cristalina, en polvo, amorfa o vítrea. Presenta varias formas alotrópicas: gris metálico, amarillo y negro (Jiménez, 2002).



Figura 1. Imagen de arsénico en forma natural, presente en rocas sedimentarias y rocas volcánicas.

Los dos estados de oxidación comunes en el agua potable son arsenato, As (V) y arsenito, As (III). Por lo tanto el pH del sistema en el que se encuentren controlará el grado de

protonación de los ácidos. A pHs típicos de aguas naturales (pH 5-8), existe arsenato As (v) como anión mientras que el arsenito As (III) permanece como molécula neutra totalmente protonada. Las condiciones redox controlan la especiación de arsénico entre arsenato y arsenito. De los estados de oxidación del arsénico el más tóxico es el trivalente o forma de arsenito; sin embargo, éste sólo se encuentra en aguas subterráneas, mientras que la pentavalente o arsenato en aguas superficiales (Brandhuber, 1998). Como aproximación y sin tener en cuenta otros factores como su contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes el estado As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6.9), mientras que a valores de pH más altos, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante es H_3AsO_4). En condiciones de extrema basicidad, la especie principal es AsO_4^{3-} . En condiciones reductoras a pH inferior a 9.2, predomina la especie neutra. En las Figuras 2 se presentan las especies de arsénico en función del pH y Eh (Smedley y Kinniburgh, 2002).

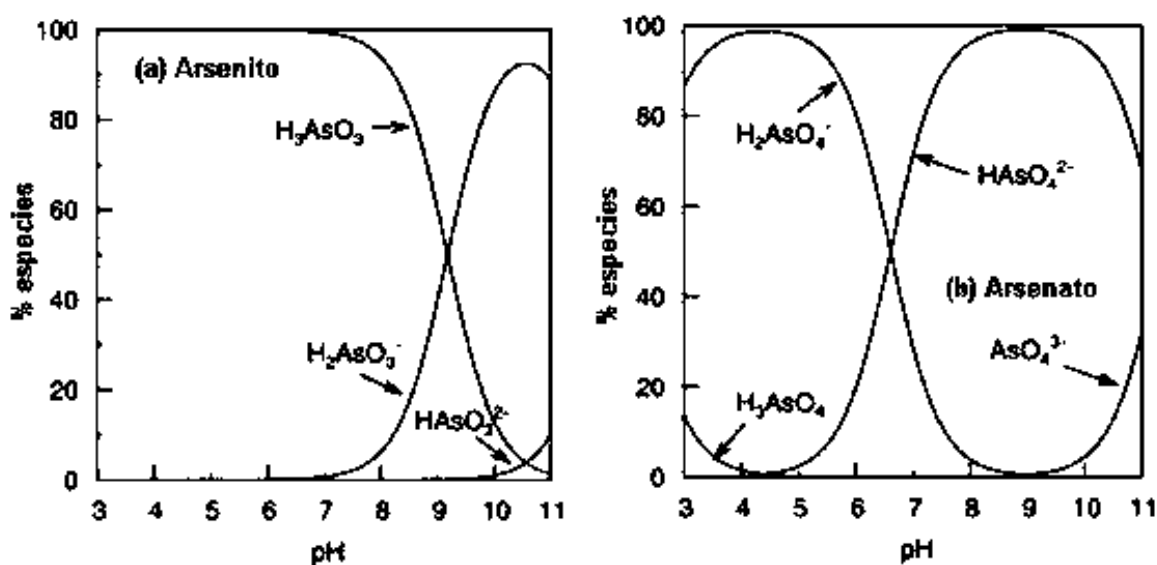


Figura 2. Diagrama de especiaciones químicas del arsénico (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Arsénico (III) es más tóxico que el arsénico (V), debido a que el arsénico (III) se une con mayor afinidad a grupos sulfidrilos reaccionando con una gran diversidad de proteínas

inhibiendo así su actividad. Por otro lado el As(III) es más estable que el As(V) debido a su configuración electrónica (Raj Kishore Patel y colaboradores, 2013).

4.2.3 Efecto del arsénico en la salud

La ingesta de arsénico a través de agua potable puede causar cáncer, siendo responsable de muchas muertes, además de que millones de personas en los países de, Bangladesh, India, China, Vietnam, Taiwán, Japón, Polonia, Hungría, Rumanía, Eslovaquia, Bélgica, Chile, Argentina, y las regiones del norte y oeste de México presentan un alto riesgo de salud, debido al consumo de arsénico (Marin-Rangel y colaboradores, 2012).

La exposición de la población general al arsénico es principalmente a través de la ingesta de alimentos y el agua potable. Los alimentos son la fuente más importante, pero en algunas zonas, arsénico en el agua potable es una fuente importante de exposición a arsénico inorgánico. Compuestos de arsénico solubles son fácilmente absorbidos por el tracto gastrointestinal. Sin embargo, el arsénico inorgánico es ampliamente metilado en los seres humanos y los metabolitos se excretan en la orina 40%. Concentraciones de arsénico (o metabolitos) en la sangre, cabello, uñas y orina se han utilizado como biomarcadores de exposición. El arsénico en el cabello y las uñas pueden ser indicadores útiles de la exposición al arsénico pasado (Lars Jarup, 2003).

Según Raj Kishore Patel y colaboradores, 2013 el arsénico inorgánico es muy tóxico y la ingestión de grandes cantidades conduce a síntomas gastrointestinales, alteraciones graves del sistema cardiovascular y los sistemas nervioso central y eventualmente, la muerte. La ingestión de arsénico inorgánico puede inducir la enfermedad vascular periférica, que en su forma extrema conduce a cambios gangrenosos (fiebre negra, sólo reportada en Taiwán).

Las poblaciones expuestas al arsénico a través del agua potable muestran exceso de riesgo de la mortalidad por cáncer de pulmón, vejiga y el cáncer de riñón, el riesgo aumenta con la aumento de la exposición. También hay un aumento del riesgo de cáncer de piel y otras lesiones de la piel, tales como hiperqueratosis y cambios de pigmentación.

4.2.4 Métodos de remoción de Arsénico en agua

Se han reportado diferentes métodos convencionales para la determinación de arsénico en agua como son adsorción, coagulación, co-precipitación, intercambio iónico y el proceso de oxidación-reducción (RajKishore Patel y colaboradores, 2013).

Los tratamientos que han sido desarrollados describen diversos mecanismos mediante los cuales puede removerse el arsénico, los más comunes implican la combinación de sus iones con metales como el hierro, aluminio, principalmente, o itrio y lantano. Estos metales pueden remover el arsénico ya que precipitan en forma de hidróxidos (Jiménez, 2007).

Debido a que el As (V) es más fácil de remover que el As (III), el tratamiento se inicia con la oxidación del As (III) a As (V). Los oxidantes más utilizados son: cloro, hipoclorito de calcio y permanganato de potasio.

Existen diferentes métodos para la remoción de arsénico en agua siendo los más usados los siguientes (Estrada, 2009):

Coagulación/filtración: Es un proceso en el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración.

Alúmina activada: Es un tipo de intercambio iónico, donde los iones presentes en el agua son adsorbidos por la superficie oxidada de la alúmina activada. Es altamente selectiva para remover el As (V) y efectiva para tratar agua con alto contenido de sólidos disueltos totales.

Ósmosis inversa (OI): este es un proceso de separación por membrana que es capaz de rechazar contaminantes tan pequeños como 0.0001mm. La osmosis inversa es el nivel más fino de filtración posible, puede describirse como un proceso de difusión controlada en que la transferencia de masa de iones a través de la membrana está controlada por difusión. Consecuentemente, este proceso puede llevar a la remoción de sales, durezas, patógenos, turbidez, compuestos orgánicos sintéticos, pesticidas y la mayoría de los contaminantes del agua potable conocidos hoy en día. El rechazo de sales disueltas de una membrana de OI se encuentra entre el 95 y 99.9 %. El proceso de ósmosis inversa elimina las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana

semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de arsénico disuelto. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas.

Sin embargo de acuerdo a Cossich y colaboradores (2002) estos métodos convencionales antes descritos como precipitación, oxidación/reducción, intercambio iónico, filtración, membranas y evaporación son extremadamente caros o ineficientes para remover metales de soluciones que contienen de 1/100 mg/l. Por otra parte, los métodos más recientes, conocidos como biorremediación, son un conjunto de métodos que utiliza organismos (plantas, parásitos, incluso microorganismos como hongos y bacterias); dentro de estos métodos está el conocido como biosorción. Por consiguiente, es de considerable interés desarrollar métodos novedosos, económicos, seguros y “amigables” con el medio ambiente para remover Arsénico de las aguas residuales industriales.

4.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR FLÚOR

El fluoruro es un ion que aparece en rocas y suelo en combinación con otros elementos formando fluoruros. Cuando el agua pasa a través y sobre el suelo y sobre formaciones de roca que contienen fluoruro, estos compuestos se disuelven resultando pequeñas cantidades de fluoruro soluble que después será presente en prácticamente todas las fuentes de agua (Hernández-Guerrero y colaboradores 2005). El flúor es altamente reactivo y se encuentra naturalmente como CaF_2 . Es un componente esencial en minerales como el topacio, fluorita, fluorapatita, criolita, fosforita, theorapatite, etc.

El fluoruro es un veneno persistente y no degradable que se acumula en el suelo, las plantas, la vida silvestre y en los seres humanos. El flúor puede ser enriquecido en aguas naturales por procesos geológicos. Las aguas superficiales generalmente no contienen más de 0,3 mg/L de fluoruro a menos que estén contaminados de fuentes externas (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

El contenido de fluoruro de algunos de los principales acuíferos, también pueden ser contribuciones de industrias. La alta concentración de fluoruro que contienen las aguas residuales es generada por centrales térmicas, caucho, fertilizantes y la fabricación de semiconductores, vidrio y las industrias de producción y de galvanoplastia de cerámica. De acuerdo con las directrices y recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud en las zonas de clima cálido, la concentración de fluoruro óptima en el agua potable debe mantenerse por debajo de 1 mg / L, mientras que en los climas más fríos que podría llegar a 1,2 mg / L. La diferenciación se deriva del hecho de que las personas transpiran más cuando hace calor y por lo tanto consume más agua. El problema es más agudo en las comunidades urbanas y rurales pequeñas sobre todo en los países del tercer mundo (Valencia-Leal y colaboradores, 2012).

De acuerdo a la World Health Organization (2011), en algunas zonas ricas en minerales que contienen fluoruro, el agua puede contener hasta aproximadamente 10 mg de fluoruro por litro, aunque se puede encontrar concentraciones mucho más altas. Los importes añadidos al agua de consumo son tales que las concentraciones finales son por lo general entre 0,5 y 1 mg / L. El fluoruro final en el agua se encuentra siempre presente como iones de fluoruro, ya sea a partir de fuentes naturales o de fluoración artificial. Aunque el agua potable es el principal contribuyente (75-90 % de la ingesta diaria), otras fuentes de envenenamiento por fluoruro son los alimentos, la exposición industrial, drogas, cosméticos, etc (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

4.3.1 Fluoruro en aguas del estado de Michoacán

Los municipios del Estado de Michoacán que cuentan con la mayor proporción de flúor, son: La Piedad, Tanhuato, Chucándiro, Numarán y Penjamillo (Secretaría de Salud, 2009).

Estudios recientes han demostrado la presencia de fluoruro en aguas subterráneas hidrotermales del Estado de Michoacán, en comunidades cercanas a la cuenca del Lago de Cuitzeo que se abastecen de estas fuentes hídricas para consumo humano y uso recreativo. Las concentraciones encontradas en estos sitios varían entre 0.2 y 3.8 mg/L de fluoruros, siendo los sitios de El Salitre y Los Baños los que exceden los límites permitidos por la

Norma Oficial Mexicana, así como los sitios Huingo y el Hervidero que presentan una concentración promedio de 4.1 mg/L de F⁻ (Alfaro y colaboradores, 2009). De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana límite máximo permisible de fluoruro en agua es de 1.5 mg/L.

4.3.2 Efecto del flúor en la salud

De acuerdo a Brajes y Vani, 2009 el flúor es un ion altamente electronegativo el cual tiene una extraordinaria tendencia a ser atraído por los iones cargados positivamente como el calcio. Por lo tanto el efecto del flúor sobretejidos mineralizados como los huesos y los dientes es de clínica importancia, ya que presentarán una mayor concentración de calcio. Debido a la ingesta de exceso de flúor, el esmalte pierde su lustre. Normalmente, el grado de fluorosis dental depende de la exposición al fluoruro hasta la edad de 8-10 años, presentándose como manchas de fluoruro sólo en los dientes en desarrollo mientras que se están formando en los huesos de la mandíbula y son aún en las encías. El efecto de fluorosis dental no será evidente si los dientes ya están totalmente cultivados antes de la exposición a fluoruro. Por lo tanto, el hecho de que un adulto no muestra signos de fluorosis dental no significa necesariamente que su ingesta de flúor está dentro del límite de seguridad.

La fluorosis esquelética afecta a los niños, así como adultos. Esto no se manifiesta fácilmente hasta que la enfermedad alcanza una etapa avanzada. El fluoruro se deposita principalmente en las articulaciones de cuello, rodilla, huesos de la pelvis y de los hombros y hace que sea difícil para moverse o caminar. Los síntomas de esquelético fluorosis son similares a espondilitis o a artritis. Las vértebras se pueden fusionar y finalmente, la víctima puede ser lisiada. Con menos frecuencia esto puede incluso conducir a un cáncer de hueso, osteosarcoma y finalmente, la columna vertebral, las articulaciones principales, músculos y el sistema nervioso también resulta dañado. Además de fluorosis esquelética y dental, el consumo excesivo de fluoruro puede llevar a fibrosis de degeneración muscular, disminución de los niveles de hemoglobina, deformidades en los glóbulos rojos, sed excesiva, dolor de cabeza, erupciones en la piel, nerviosismo, manifestaciones neurológicas (que afectan al cerebro teniendo en tejidos cambios patológicos que se presentan en los seres humanos con la enfermedad de Alzheimer), depresión, problemas gastrointestinales, urinarias mal

funcionamiento del tracto, náuseas, dolor abdominal, sensación de hormigueo en los dedos de manos y pies, disminución de inmunidad, abortos de repetición o mortinatos, y en hombres se puede presentar esterilidad.

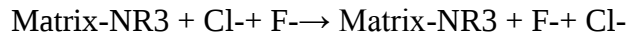
Tabla 1.Efectos de fluoruro en el agua sobre la salud humana

Concentración de fluoruro (mg / L)	Efectos
<1,0	Límite de seguridad
1.0-3.0	Fluorosis dental (decoloración, manchas y picaduras de los dientes)
3.0 - 4.0	Endurecimiento y sensibilidad de huesos y articulaciones.
4.0 - 6.0	Deformidades en cadera y por encima de los huesos de rodillas, y finalmente parálisis haciendo que la persona no puede caminar o mantenerse en pie en postura recta, fluorosis.

4.3.3 Métodos para la remoción de flúor

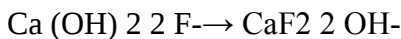
Los métodos más comúnmente utilizados para la eliminación de fluoruros de agua son de adsorción, de intercambio iónico, la precipitación, la diálisis de Donnan y la electrodiálisis. Entre estos métodos, la adsorción es el método más ampliamente utilizado para la remoción de flúor del agua (Sushree S. Tripathy y colaboradores, 2006). De acuerdo a Meenakshi y Maheshwari (2006) a continuación se muestran algunos de los métodos más usados en la remoción de fluoruros, observando en la tabla 2 siguiente las ventajas y limitaciones que estos presentan a su vez.

Intercambio iónico. El fluoruro se puede remover de agua mediante el suministro de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que contiene grupos funcionales de amonio cuaternario. La extracción se coloca de acuerdo con la siguiente reacción:



Los iones fluoruro sustituyen a los iones cloruro de la resina. Este proceso continúa hasta que están ocupados todos los sitios en la resina. La resina se lava en contracorriente con agua sobresaturada con sal de cloruro de sodio. Nuevos iones cloruro a continuación sustituir los iones fluoruro que conducen a recargar de la resina e iniciar el proceso de nuevo. La fuerza motriz para el reemplazo de iones cloruro de la resina es la electronegatividad más fuerte de los iones fluoruro.

Coagulación-precipitación. La cal y alumbre son los coagulantes más comunes. La adición de cal conduce a la precipitación de fluoruro como fluoruro de calcio insoluble y da un valor de pH del agua hasta 11-12.



Como la cal deja un residuo de 8,0 mg de F^-/L , se utiliza sólo en conjunto con el tratamiento de alumbre para asegurar la adecuada eliminación de fluoruro. Como un primer paso, la precipitación se produce por dosificación de cal que es seguido de una segunda etapa en la que se añade alumbre para provocar la coagulación. Cuando se añade alumbre al agua, se llevan a cabo esencialmente dos reacciones. En la primera reacción, alumbre reacciona con algunos iones para producir hidróxido de aluminio insoluble $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. En la segunda reacción, alumbre reacciona con iones fluoruro presentes en el agua. La mejor remoción de flúor se consigue en el rango de pH de 5.5 – 7.5.

Membranas. RO es un proceso físico en el que los contaminantes se eliminan mediante la aplicación de presión sobre el agua de alimentación para dirigirla través de una membrana semipermeable. El proceso consiste en revertir la ósmosis natural como resultado de la presión aplicada para el lado concentrado de la membrana, superando la presión osmótica natural. La membrana RO rechaza iones basándose en tamaño y carga eléctrica. Los factores que influyen en la selección de la membrana son el costo, la recuperación, el rechazo, características del agua y pre tratamiento. La eficiencia del proceso es gobernada por diferentes factores como las características del agua, la presión, la temperatura, etcétera.

Hay dos tipos de membranas que pueden eliminar el fluoruro del agua: NF y RO. NF es un proceso relativamente a presión baja que elimina principalmente los sólidos disueltos de mayor tamaño en comparación al RO. Por el contrario, RO opera a presiones más altas con mayor rechazo de todos los sólidos disueltos.

Adsorción. Los adsorbentes más utilizados son alúmina activada y carbón activado. La eficiencia en la remoción de fluoruro por alúmina activada se ve afectada por la dureza y carga de superficie (la relación de la concentración total de fluoruro y la dosificación de alúmina activada). Cloruro no afecta la capacidad de des fluorización de la alúmina activada. El proceso es específico de pH, por lo que el pH de la solución debe estar entre 5,0 y 6,0 porque a $\text{pH} > 7$, el silicato e hidróxido se convierten en competidores más fuertes que los iones fluoruro para los sitios de intercambio de alúmina activada y a un pH menor de 5, la alúmina activada se disuelve en ambiente ácido conduciendo a la pérdida de los medios de adsorción. El uso de carbón activado es un proceso muy selectivo, pero con baja capacidad de adsorción, pobre integridad física, requiere la acidificación y el tratamiento previo y su eficacia para la eliminación de fluoruro reduce después de cada regeneración. El proceso depende de buenos resultados sólo a pH 3,0 o menos. Por lo tanto, el uso de este material es costoso debido a la necesidad de ajustar el pH.

Tabla 2. Ventajas y limitaciones de procesos comunes en remoción de fluoruros de aguas.

Método	Ventajas		Limitaciones
Intercambio iónico	*Elimina el fluoruro hasta el 90-95%. *Conserva el sabor y el color del agua.		*Su eficiencia se reduce en presencia de otros iones como sulfato, carbonato, fosfato y alcalinidad.
			*La regeneración de la resina mantiene residuos de fluoruro.
			*La técnica es cara: costo de resina, tratamiento para mantener pH, la regeneración y disposición final.
			*El agua tratada tiene un pH muy bajo y altos niveles de cloruro.
	*La	técnica	de de precipitados y convierte en fluoruro iónico (67-

Coagulación precipitación	Nalgondadesfluorización ha sido reclamado como la técnica más eficaz para la eliminación de fluoruro.	82 %) formando un complejo de fluoruro de aluminio. *El complejo fluoruro de aluminio soluble es tóxico. *El coagulante, sulfato aumenta la concentración de iones, cruzando el límite máximo permisible de 400 mg / L. *El aluminio residual superior a 0,2 mg / l en el agua causa diferentes trastornos en la salud humana. *Mal sabor del agua tratada.
	*El proceso es altamente eficaz para la eliminación de fluoruro. *El tratamiento y desinfección del agua en un solo paso.	*Elimina todos los iones presentes en el agua, incluyendo algunos minerales esenciales para el crecimiento adecuado, por lo que se requiere la re mineralización después del tratamiento.
Membranas	*No se requieren productos químicos y poco mantenimiento. *La vida de la membrana es lo largo.	*El proceso es caro en comparación con otras opciones. *El agua se acidifica y necesita corrección del pH.
	*Funciona bajo amplio rango de pH. *No se observa interferencia de otros iones.	*Gran cantidad de agua se pierde en forma de salmuera. *La eliminación de la salmuera es un problema.
Adsorción	*Se elimina hasta un 90% de fluoruros.	*El proceso depende del pH y funciona mejor a pH (5-6).
	*El tratamiento es rentable.	*Sales disueltas totales (TDS) ensucian del lecho de alúmina. *La presencia de sulfato, fosfato o carbonato afecta por su competitividad. *Regeneración después de 4-5 meses bajando eficacia de adsorbente.

Varias técnicas han sido desarrolladas para la eliminación de flúor del agua potable por adsorción y procesos de precipitación. Se ha desarrollado una técnica en la que el fluoruro se puede quitar de agua potable por tratamiento con álcali, cloro y aluminio sulfato o cloruro de aluminio o ambos a pesar de que esta técnica se ha utilizado ampliamente en la

India, debido a su alto costo, pH alcalino y grandes dosis, no era adecuado para la aplicación en el campo (Sushree S. Tripathy y colaboradores, 2006).

Por lo tanto, un económicamente viable y fácil método para eliminar el fluoruro de agua potable es altamente deseable.

4.4 BIOSORCIÓN

La biosorción de metales pesados de soluciones acuosas es una tecnología relativamente nueva para el tratamiento industrial de aguas residuales. Materiales derivados adsorbentes de bajo costo, o residuos agrícolas se pueden utilizar para la eliminación eficaz y la recuperación de los iones de metales pesados de las aguas. Las principales ventajas de la tecnología de biosorción son la eficacia en la reducción de la concentración de metales pesados, que se encuentran como iones a niveles muy bajos y el bajo costo de materiales utilizados como biosorbentes (Suleman Qaiser y colaboradores, 2007).

Biosorción se ha definido como la propiedad de ciertas biomoléculas (o cualquier tipo de biomasa) para unir y concentrar iones seleccionados u otras moléculas a partir de soluciones acuosas. A diferencia de otros fenómenos mucho más complejos de bioacumulación basados en transporte metabólico activo, la biosorción de biomasa muerta (o por algunas moléculas y / o de sus grupos activos) es pasiva y se basa principalmente en la afinidad entre el biosorbente y el sorbato (Volesky, 2007). La biosorción se lleva a cabo por dos mecanismos: En la bioacumulación la captación de los iones metálicos requiere energía y se utiliza materia viva, mientras que en la bioadsorción se captan los metales de manera pasiva empleando biomasa muerta (Zapién, 2013).

Los contaminantes de adsorción como los metales y colorantes pueden ser removidos por microorganismos vivos, pero también pueden ser eliminados por material biológico muerto. La aplicación de estudios de viabilidad a gran escala ha demostrado que los procesos bioadsorbentes utilizando la biomasa muerta, son de hecho más aplicables que los procesos bioacumulativos que utilizan microorganismos vivos, ya que estos últimos requieren un suministro de nutrientes y complicados sistemas de biorreactores. Además, el mantener

saludable la población microbiana es difícil debido a la toxicidad de los contaminantes que se busca extraer, y otro factor es el adecuar y mantener los factores ambientales como la temperatura y el pH de la solución que está siendo tratada. La recuperación de metales valiosos también se limita en las células vivas ya que estos pueden unirse intracelularmente (Moon park y colaboradores, 2010).

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato e iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio) (Volesky, 2007).



Figura 3. Biosorción

4.4.1 Modificación de biosorbentes

En los últimos años han aumentado los estudios de investigación en el área de la biosorción de fluoruros, arsénicos y la modificación de adsorbentes para aumentar su eficiencia, como los estudios realizados por Poonusami y colaboradores en 2008 quienes utilizaron polvo de hoja de guayaba (GLP) en la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas mediante experimentos de sorción tipo Bach. Obteniendo un buen potencial, del orden de Langmuir con un valor de 295 mg/g, siendo GLP un buen adsorbente de bajo costo. Este proceso

sigue una cinética de Pseudo-segundo orden, en donde la difusión externa e intraparticular son importantes.

La biosorción de Hg (III) utilizando polvo de guayaba fue estudiada por Manaxi y colaboradores 2008 removiendo 3.364 mg/g en 80 min sigue una cinética de Pseudo-segundo orden, siendo el polvo de guayaba una alternativa de bajo costo en la remoción de mercurio en soluciones acuosas.

Akhtar y Shoaib en 2012 estudiaron la remoción de As en soluciones acuosas utilizando diferentes biosorbentes (trigo, arroz, cascarilla, arveja, maní y plátano) indicando en sus resultados que los adsorbentes tienen una capacidad de remoción de 0.99 mg/g y una eficiencia de 99% para captar As (V) revelando a partir de IFR la participación de los grupos amina, carbohidratos, grupos hidroxilo y grupos carboxilo en el secuestro del metal.

En 2013 Solache Ríos y colaboradores modificaron diferentes adsorbentes con aluminio (hematita, seolita y calcita) mediante un método electroquímico con la finalidad de remover F^- . Teniendo una máxima capacidad de sorción de F^- de 10.25 y 1.16 mg/g de solución acuosa y agua de tomar respectivamente, utilizando la zeolita modificada con aluminio.

Se estudió la remoción simultanea de As(V) y F^- y la comparación en remoción de As y F en 2012 por Jiuhul Qu y colaboradores proponiendo el uso de hidróxidos binarios de ($FeAlO_xH_y$). En donde al comparar FeO_xH_y and AlO_xH_y , el $FeAlO_xH_y$ muestra un logro superior en la remoción simultanea de As(V) y F^- de 98.5% y 73.7% respectivamente utilizando una relación molar de 1.2.

4.4.2 Factores que influyen en la adsorción

De acuerdo a las investigaciones hechas por Moon Park (2010) y colaboradores existen diferentes factores que pueden intervenir de forma positiva y negativamente en los procesos de adsorción. En el caso de los procesos de biosorción por lotes para la eliminación de contaminantes de adsorción tales como metales iónicos o colorantes, los factores, más importantes incluyen pH de la solución, temperatura, fuerza iónica, concentración inicial de contaminantes, la dosis del biosorbente, tamaño del biosorbente, velocidad de agitación, y

también la coexistencia de otros contaminantes. El pH afecta la química de la solución de los mismos, la actividad de los grupos funcionales en los biosorbentes, y la competencia con los iones coexistentes en la solución contaminada. En general, a medida que aumenta el pH de la solución, la eliminación de los metales catiónicos o colorantes básicos se ve mejorado, mientras que la de los metales aniónicos o tintes ácidos se reduce. En algunos casos, un pH más alto causará la precipitación de metales catiónicos, haciendo las condiciones neutrales esenciales en este caso. Temperatura parece afectar biosorción en menor medida en el intervalo de 20 a 35 ° C. La eliminación de la mayoría de los contaminantes por adsorción es endotérmica, por tanto, una mayor temperatura por lo general mejora la remoción de del adsorbato a través de aumentos en la actividad de la superficie y la energía cinética. Sin embargo, una temperatura más alta también puede causar daño físico al biosorbente; por lo tanto, la temperatura ambiente es normalmente deseable para los procesos de biosorción.

4.4.3 Pretratamiento o modificación

Diferentes estudios se han enfocado en la preparación de nuevos iones – selectivos para la adsorción de diferentes componentes y contaminantes. Los adsorbentes y biosorbentes pueden ser manipulados o modificados física y químicamente para una mejor eficiencia en su utilidad y mejorar su aplicación a largo plazo incrementando su atractivo económico.

Se han reportado diferentes investigaciones en donde se evalúan diferentes adsorbentes que son tratados o modificados de forma física y/o química para ser aplicados en la remoción de diferentes contaminantes en soluciones acuosas como, metales pesados, colorantes y otros iones contaminantes. Así como también se han realizado investigaciones para evaluar la aplicación de Aluminio como agente modificador.

Ulker Beker y colaboradores en 2013 proponen que los óxidos de hierro y aluminio son unos excelentes candidatos como agentes modificantes en la adsorción de arsénico en solución acuosa.

En 2013 Elizabeth C. Butler con ayuda de colaboradores sintetizó, caracterizó y evaluó adsorbentes elaborados a base de aluminio para la adsorción de fluoruros en agua en donde señala que el aluminio eleva los niveles de adsorción a bajas temperaturas en forma de Hidróxido de aluminio con extra sulfato.

Solache Ríos y colaboradores en 2013 realizaron una comparación entre materiales naturales modificados con aluminio para la remoción de fluoruros, utilizando un sistema electrodo monopolar en donde el electrodo celular contenía una matriz de electrodos de Al.

Se reportó por Ying Zheng y colaboradores (2007) la modificación de ZFA con alúmina por impregnación en vía húmeda utilizando cloruro de aluminio hexahidratado para la adsorción de arsénico en agua.

Yuh-Shan Ho y colaboradores en 2009 estudiaron la adsorción de iones de fluoruros en aguas utilizando attapulgita modificada con sales de magnesio y aluminio.

4.4.4 Etapas de la biosorción

La biosorción es un conjunto de técnicas de fácil aplicación y eficientes al lograr sus objetivos, en las que es necesario que el biosorbente se encuentre en las mejores condiciones para optimizar la eficiencia de acuerdo a las necesidades particulares del medio en que ha de aplicarse.

4.4.5 Mecanismos involucrados en biosorción

En la literatura se describe cómo se enlaza el metal al adsorbente; se postulan dos mecanismos principales:

- Quimisorción: incluye el intercambio iónico, coordinación, quelatación; e involucra altas energías de enlace entre el adsorbente y la especie metálica.
- Fisorción: mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares.

La complejidad de los biomateriales puede generar mecanismos simultáneos de quimisorción/fisorción, estos se verifican en las cinéticas y equilibrio de biosorción.

El proceso de biosorción se puede evaluar y describir por ecuaciones matemáticas, mediante diferentes modelos; dichos modelos desarrollados indican las condiciones óptimas y además predicen condiciones en el rango de las pruebas realizadas, describiendo dos aspectos principales de la biosorción:

- La cinética o dinámica de la biosorción corresponde al estudio de la cantidad que se adsorbe en el tiempo.
- Dependiendo del tipo de adsorbente puede ser el desarrollo más o menos complicado. (Marín Rangel, y colaboradores 2011).

4.4.6 Mecanismo General de Adsorción.

La adsorción corresponde a la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la fase sólida. Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida, sobre la superficie del material adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas:

- a. Transferencias del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión y/o convección.
- b. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (K_f), parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, d , y K_f dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.
- c. Difusión del soluto en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, D_p , caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de

adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, D_s , es específico de esta etapa). Algunos autores no establecen una diferencia entre estos coeficientes y los agrupan en uno solo, $Defc$, Coeficiente de Difusión Efectiva.

d. Adsorción propiamente dicha. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física (fisiosorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostática), cuyos efectos son reversibles, y la adsorción química (quimiosorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente, cuyos efectos son casi siempre irreversibles. La existencia de tales enlaces supone la presencia de sitios reactivos. Siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisiosorción parece ser el mecanismo preponderante. (CYTED)

4.5 SEMILLA DE GUAYABA (*Psidium guajava*) COMO BIOSORBENTE

Diferentes materiales de origen natural presentan características como adsorbentes, además de encontrarse disponibles en grandes cantidades. La abundancia de estos materiales en la mayoría de los continentes del mundo y su bajo costo los hacen adecuados adsorbentes para la remoción de diferentes contaminantes en el agua (Amit Bhatnagar, y colaboradores, 2006).

Psidium guajava es un arbusto arborescente, de 3 a 10 m de altura, con tronco corto y ramas cerca de la superficie del suelo que varían de 10 a 30 cm de diámetro. Los frutos son de color amarillo verdoso en su exterior o de color amarillo claro en su plena madurez, rugosos o lisos, punteados densamente. Brillantes fragantes, de 5 a 12 cm de largo y de 5 a 7 cm de ancho, su peso es de 25 a 450 gr. La pulpa es jugosa de color blanco amarillento, rosado o rojo subido. Las semillas de guayaba son numerosas, reniformes, pequeñas, de color amarillo claro o café amarillento de 0.3 a 0.5 cm de largo y de 0.2 cm de ancho, figura 4 (Ernesto Gonzáles, y colaboradores, 2002).



Figura 4. *Psidium guajava* (guayaba) y semilla de guayaba

Las semillas de guayaba son subproductos agrícolas que en la actualidad no tienen valor económico. Las semillas son consideradas producto de desecho durante el procesamiento de jugo de guayaba, y otras industrias, (semillas representan aproximadamente el 5% de la fruta fresca) (Collin G. Joseph, y colaboradores, 2007). Son consideradas un residuo lignocelulósico debido a su composición: (Miretzky y Fernandez-Cirelli, 2010).

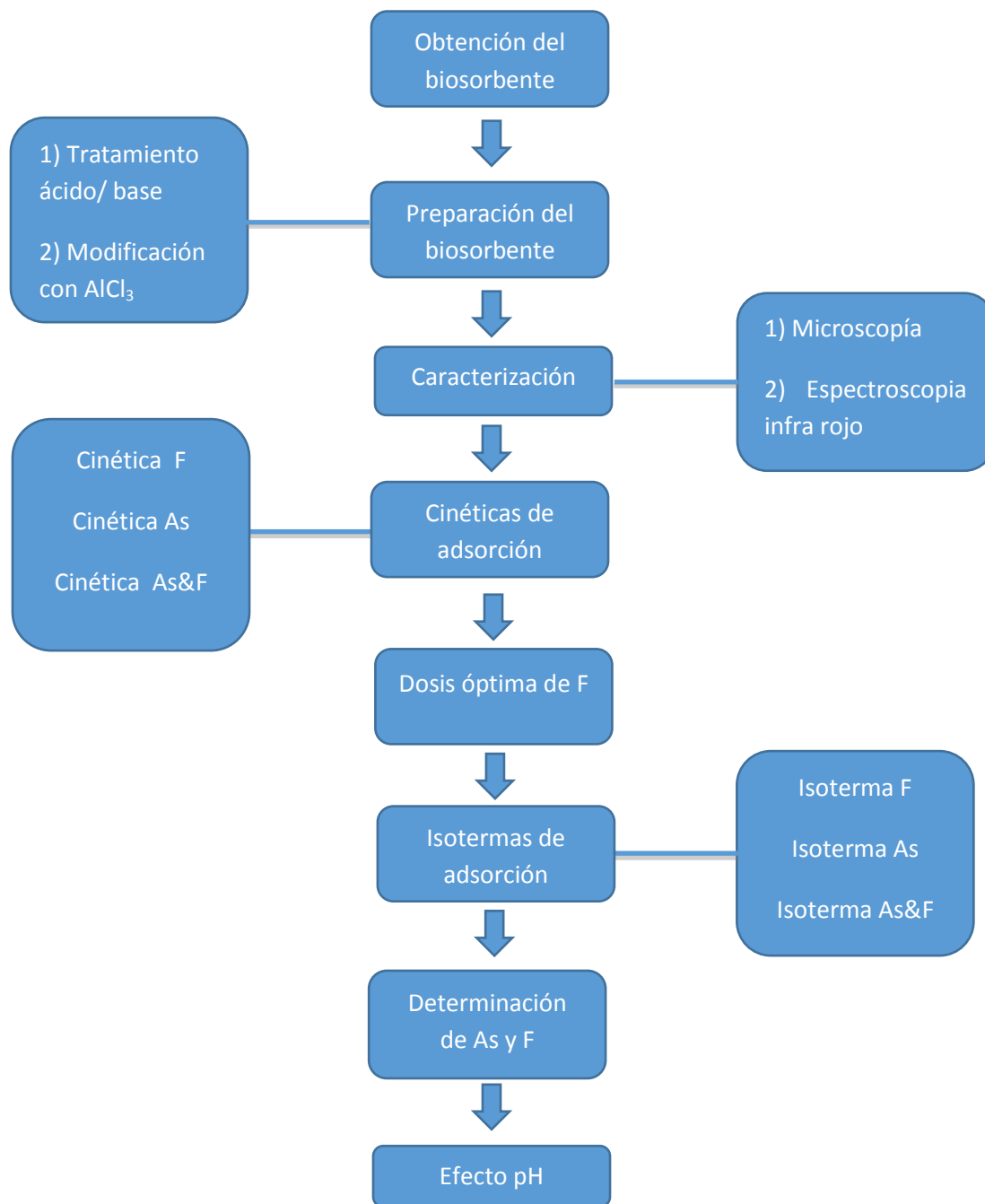
Tabla 3. Caracterización de la semilla de guayaba (Miretzky y Fernandez-Cirelli, 2010).

Compuesto	Cantidad (%)
Lignina	41.7
Hemicelulosa	15.5
Celulosa	28.0
Cenizas	16.8

México se ha colocado en tercer lugar a nivel mundial, después de la India y Pakistán en la producción de guayaba. En México existen alrededor de 23 estados productores de guayaba, pero solo tres destacan con un mayor aporte del fruto el cual es del 88%, siendo el principal productor Michoacán con 133 mil 184 toneladas, el estado de Aguascalientes con cerca de 95 mil 770 toneladas y el estado de Zacatecas con 46 mil 900 toneladas (SAGARPA, 2013). Los meses de mayor producción son: agosto, septiembre, octubre y noviembre.

CAPITULO V MATERIALES Y METODOS

5.1 ESQUEMA DEL PLAN EXPERIMENTAL



5.2 OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE

La semilla de guayaba (SG) se recolectó en la temporada de mayor producción que va desde Octubre a Marzo aproximadamente, siendo en estos meses en donde se llega desechar mayores cantidades de guayaba en los huertos y en los mercados en donde se distribuyen, siendo más fácil su recolección para el uso experimental, y evitando que se destine como desecho debido a la maduración excesiva del fruto.

5.3 PREPARACIÓN DEL BIOSORBENTE

Se lavó la SG con agua de grifo repetidas veces hasta remover por completo los residuos de pulpa que en ella pudieran quedar. Se lavó por última vez con agua destilada, se puso a secar en una estufa a 60°C durante 4 horas aproximadamente, posteriormente se empacó, se etiquetó y se almacenó en un lugar libre de humedad.

5.4 MODIFICACIÓN DEL BIOSORBENTE CON ALUMINIO

La semilla de guayaba, previo a su modificación química con Aluminio, se sometió a un tratamiento ácido/base, para evaluar la capacidad de sorción del sorbente después de dichos tratamiento, tal como se describe a continuación.

5.4.1 Tratamiento ácido/base

Para la modificación ácido/base se pesaron 20 g de semilla de guayaba previamente lavada y seca y se le agregaron 200 mL de una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0.5 N. Se agitó durante 30 minutos a una temperatura de 70°C. Después de transcurrido el tiempo se dejó enfriar, posteriormente se neutralizó la solución con hidróxido de sodio (NaOH) 1 N. Se lavó la semilla de guayaba varias veces con agua destilada y se secó en estufa a 60°C durante 2 h.

5.4.2 Modificación de la semilla de guayaba (SG) con AlCl_3

Para la modificación de la SG con aluminio, se realizó un reflujo mediante el siguiente procedimiento:

Se pesaron 10 g de semilla de guayaba tratada con ácido/base y se le agregaron 250 mL de una solución de cloruro de aluminio (AlCl_3) 0.05 M, se puso en reflujo durante 3 h contando a partir de su ebullición, transcurrido este tiempo, se dejó enfriar y se desechó el sobrenadante. Se dejó en reposo la semilla de guayaba durante 24 h aproximadamente. Después del tiempo transcurrido se lavó repetidas veces con agua destilada y se secó durante 4 horas en estufa a 60°C.

5.5 ESPECTROSCOPIA INFRAROJO (FT-IR)

Se evaluaron las biomasas de SG natural y SG-Al antes y después del contacto con fluoruros y arsénico. Este análisis se hizo con el fin de localizar los grupos funcionales más representativos presentes en los materiales mencionados y su posible interacción con el adsorbato a remover (Quaiser, y colaboradores 2009). Para esta determinación la biomasa se preparó de acuerdo a las modificaciones marcadas anteriormente en preparación y modificación de la biomasa, obteniendo así las diferentes muestras para su análisis.

5.5.1 Preparación de pastillas para el análisis de FT-IR

Para la lectura en el espectrofotómetro, se prepararon pastillas de 0.3 g de KBr seco y 0.02 g de SG-natural, SG-Al y SG-Al en contacto con fluoruros y arsénico; después se comprimieron con una fuerza de 4 ton durante un minuto. Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de longitud de onda empleado fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} .

5.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA FLUORUROS.

Las cinéticas de adsorción se realizaron por series de contacto tipo lote con semillas de guayaba modificadas con Aluminio como se describe a continuación. Se pesó 0.1 g de biomasa (SG-Al) y se colocó en un frasco ámbar, al cual se le agregaron 10 mL de la solución de fluoruro de sodio (NaF) a 10 mg/L. Los frascos se mantuvieron en agitación a 100 rpm y 25°C a diferentes tiempos de contacto, desde 0 hasta 10 horas, con diferentes intervalos.

Una vez transcurrido el tiempo de cada frasco la solución fue filtrada, recuperando así sólo el sobrenadante para su posterior análisis para fluoruros por el método espectrofotométrico. Cada una de las pruebas de biosorción se realizó por triplicado para determinar su reproducibilidad.

5.7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA ARSÉNICO

Las cinéticas de adsorción se realizaron como se describe a continuación. Se pesó 0.1 g de biomasa (SG-Al) y se colocó en un frasco ámbar, al cual se le agregaron 10 mL de la solución de arsenato de sodio ($\text{Na}_2\text{HA}_5\text{O}_4$) a 2 mg/L. Los frascos se mantuvieron en agitación a 100 rpm y 25°C a diferentes tiempos de contacto, desde 0 hasta 10 horas, con diferentes intervalos.

Una vez transcurrido el tiempo de cada frasco la solución fue filtrada, recuperando así sólo el sobrenadante para su posterior análisis por espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros. Cada una de las pruebas de biosorción se realizó por triplicado para determinar su reproducibilidad.

5.8 DOSIS ÓPTIMA DEL BIOSORBENTE

Con la finalidad de determinar el efecto de la dosis de biosorbente se realizaron experimentos de contacto tipo lote por triplicado con las semillas de guayaba modificadas y 10 mL de solución de fluoruro de sodio a 10 mg/L, al tiempo de equilibrio, con diferentes

cantidades de biosorbente, que fueron desde 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 hasta 1.0 g. Después de transcurrido el tiempo de equilibrio, la solución se filtró y recuperó el sobrenadante para su posterior análisis.

5.9 INFLUENCIA DEL pH

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción de contaminante se realizaron experimentos de adsorción tipo lote en donde los valores de pH se seleccionaron de acuerdo al diagrama de distribución de especies de fluoruros en solución acuosa (Valencia Leal, y colaboradores, 2012). Se ajustó la solución de NaF 10 mg/L añadiendo pequeñas cantidades de soluciones 0.1 M de HCl o NaOH, según el caso, una vez que se pusieron en contacto la SG-Al y la solución de fluoruros, al tiempo de equilibrio y utilizando la dosis óptima del biosorbente, se pusieron en agitación constante a 100 rpm a 25°C. Se filtró la solución y recuperó el sobrenadante para su análisis.

5.10 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS

Para obtener la isoterma de adsorción de fluoruros se llevaron a cabo experimentos de adsorción tipo lote con SG-Al, para lo cual, se prepararon soluciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L de NaF, ajustándose el pH a 6. Posteriormente, se tomaron 10 mL de cada solución y se pusieron en contacto con 0.6 g de SG-Al, por separado, agitándose a 100 rpm a temperatura ambiente (25°C), hasta alcanzar el tiempo de equilibrio del sistema. Se separaron las fases y el sobrenadante se analizó para fluoruros.

5.11 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO

En la obtención de la isoterma de adsorción de arsénico se realizaron experimentos de adsorción tipo lote utilizando SG-Al, con soluciones de arsenato de sodio (Na_2HAsO_4) a 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 mg/L, ajustando el pH a 6. Aplicando las condiciones de operación antes descritas (0.6 g SG-Al por 10 ml de solución de arsenato de sodio).

Después de transcurrido el tiempo de equilibrio del sistema se separaron las fases y el sobrenadante se analizó para arsénico.

5.12 DETERMINACIÓN DE FLUORUROS

Los fluoruros se determinaron por un método espectrofotométrico UV-Vis, de acuerdo a lo señalado en la NMX-AA-077-SCFI-2001 (CONAGUA, 2001). El principio de este método se basa en la reacción entre los iones fluoruro y el complejo colorido de Zirconilo-SPADNS. Este método cubre la determinación de fluoruros en un intervalo de 0 mg F⁻/L a 1.4 mg F⁻/L. El fluoruro reacciona con el Zirconilo del complejo Zr-SPANDS formando otro anión complejo incoloro (ZrF₆²⁻). Al aumentar el contenido de fluoruro, la intensidad del color disminuye. Siendo, por lo tanto, la absorbancia inversamente proporcional a la concentración de fluoruros. La reacción se lleva a cabo en medio ácido.

Para realizar el cálculo de la concentración de fluoruros, se realizó primeramente una curva de calibración en donde se prepararon 4 estándares por dilución con agua a partir de la disolución patrón de fluoruro y se aforaron a 50 mL con agua, en un intervalo de concentraciones de 0.2 mg/L a 1.0 mg/L. Se tomó una alícuota correspondiente de muestra para tener una concentración de 0.5 ppm agregándole 0.5 ml de indicador SPANDS. Posteriormente, se pasó a una celda de absorción de 1 cm de paso óptico de luz para medir su absorbancia a 570 nm.

5.13 DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO

El arsénico fue determinado por Espectrofotometría de absorción atómica (EEA) marca Perkin Elmer ® modelo A Analyst 200, por el método de generación de hidruros. Las muestras se llevaron a un volumen de 10 ml con agua destilada utilizando 1 ml de HNO₃. A partir del valor de absorbancia medido con respecto a la recta de calibrado, la cual se realizó a partir de una solución de calibrado de 1 mg As/L en 1.5% HCl, tomando alícuotas de 10, 25, y 50 µl aforando a 10 ml de HCl 1.5%, y aplicando el correspondiente factor de dilución, se obtuvo el valor de concentración de arsénico en las muestras.

CAPITULO VI RESULTADOS

6.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) es un instrumento útil que permitió observar la morfología de superficie de la semilla de guayaba modificada con aluminio para identificar posibles sitios de unión en poros y confirmar su presencia. Este análisis se realizó con el equipo JSM-7600F FEG-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope.

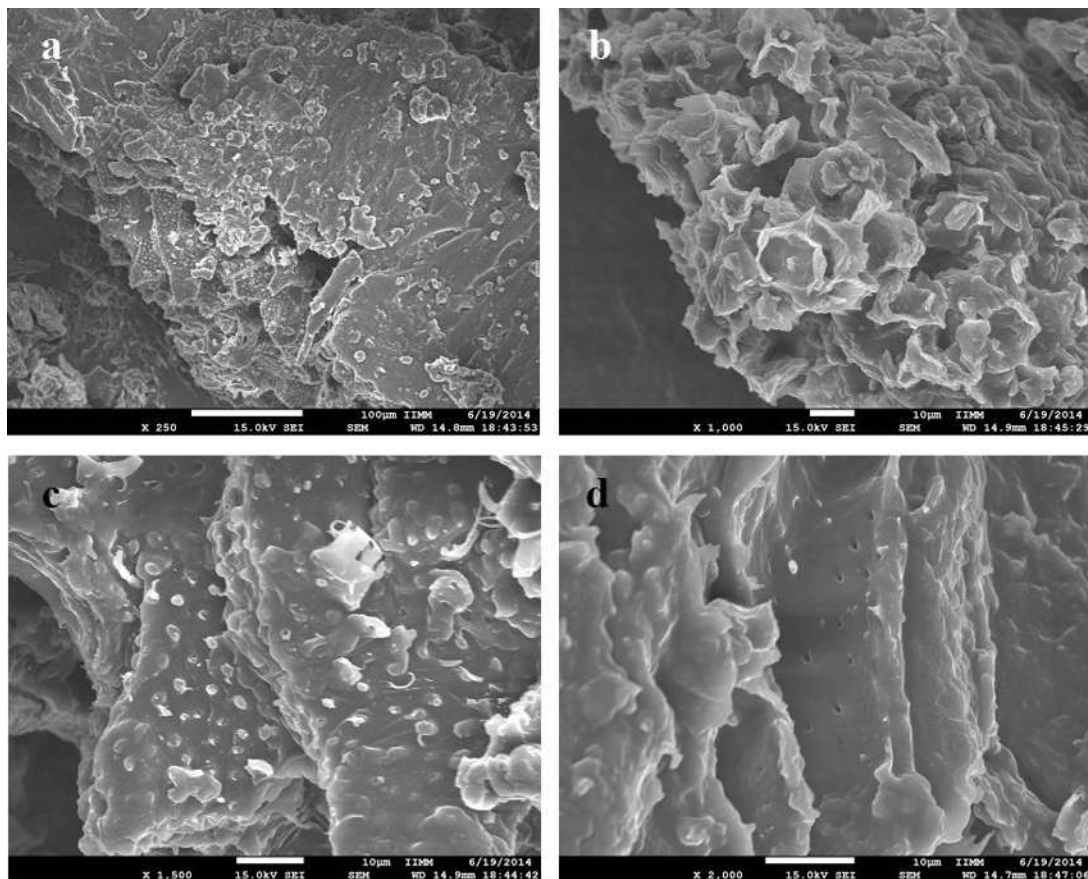


Figura 5. Micrografías de la morfología de SG-Al a) morfología de superficie, b) zona rugosa, c) zona granulada, d) zona porosa

La SG-Al presenta una morfología de superficie heterogénea, en donde se distinguen diferentes zonas, lisas, rugosas y porosas. En la figura 5 se muestran cuatro imágenes a, b, c, y d a 250x, 1000x, 1500x, y 2000x aumentos, respectivamente. En la Figura 5a se observan zonas lisas en la parte superior derecha y del lado izquierdo zonas con poca rugosidad, observándose la presencia de pequeños gránulos, en la figura 5c se muestra una ampliación a 1500x aumentos de la figura 5c en donde se resalta una zona granulosa, con gránulos que miden aproximadamente $2.5\ \mu\text{m}$, en la parte superior izquierda de la misma figura se observan pequeños poros en poca cantidad; en la figura 5b se muestra una zona fraccionada de la SG-Al producto de la preparación del material para esta técnica, observándose una zona homogénea rugosa; en la figura 5c se muestra una imagen a 2000x aumentos en donde se perciben claramente abundantes microporos de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ en la superficie de la semilla. La presencia de poros en la morfología es de gran importancia en el proceso de adsorción ya que aumenta la superficie de contacto permitiendo una mejor difusión entre las partículas para adsorbatos de tamaño pequeño.

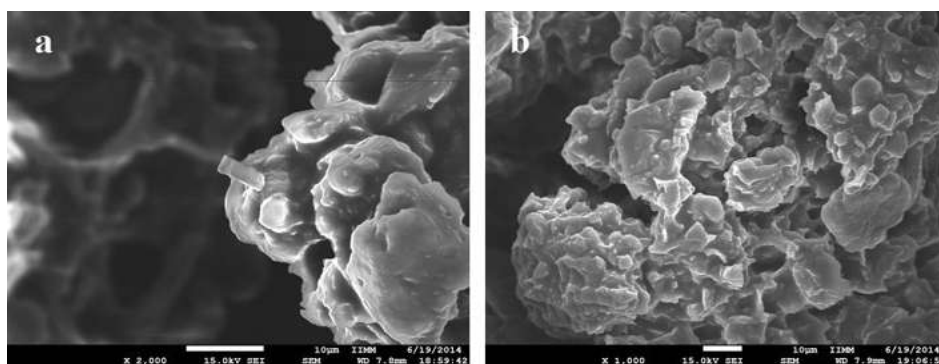


Figura 6. Micrografías de la SG-Al. a) Morfología y presencia de un cristal de Na en superficie, b) morfología.

En la figura 6 se muestra la micrografía que se realizó a la SG-Al después del contacto con soluciones de fluoruros y arsénico, en donde la sección a6 muestra una imagen a 2000x aumentos observándose la presencia de un cristal de sodio en la superficie de la semilla debido a que el material SG estuvo en contacto con diferentes soluciones de sodio como fluoruro de sodio, arsenato de sodio y la modificación de SG con cloruro de aluminio, esto permitió que se llevaran a cabo reacciones de desplazamiento dando como resultado la

formación de cristales de cloruro de sodio. En b6 se observa una fracción de la SG-Al después del contacto con arsénico y fluoruros en donde la imagen a 2000x aumentos muestra una morfología rugosa, aparentemente debido al tratamiento previo de molienda que se le dio al material antes de llevar a cabo la técnica de microscopia.

Debido a que uno de los tratamiento a lo que fue sometida la semilla de guayaba fue a la modificada con aluminio (Al) con el propósito de obtener resultados favorables en la investigación, se realizó un mapeo por zonas de la SG-Al para denotar la presencia del Al en la biomasa. En la figura 7 a 2000x aumentos se muestra el resultado del mapeo por zonas que se realizó en donde se observa la concentración de dicho elemento (Al) en la superficie de la biomasa, la imagen b7 muestra zonas punteadas de color rojo indicando la presencia de Al, en la parte central de la imagen se observa un pequeño círculo rojo con mayor intensidad, al igual que en la parte superior de la imagen indicando estas áreas una mayor concentración del aluminio en la superficie de la semilla de guayaba. Con esta técnica se confirma la presencia del aluminio (Al) en la semilla de guayaba después de su modificación.

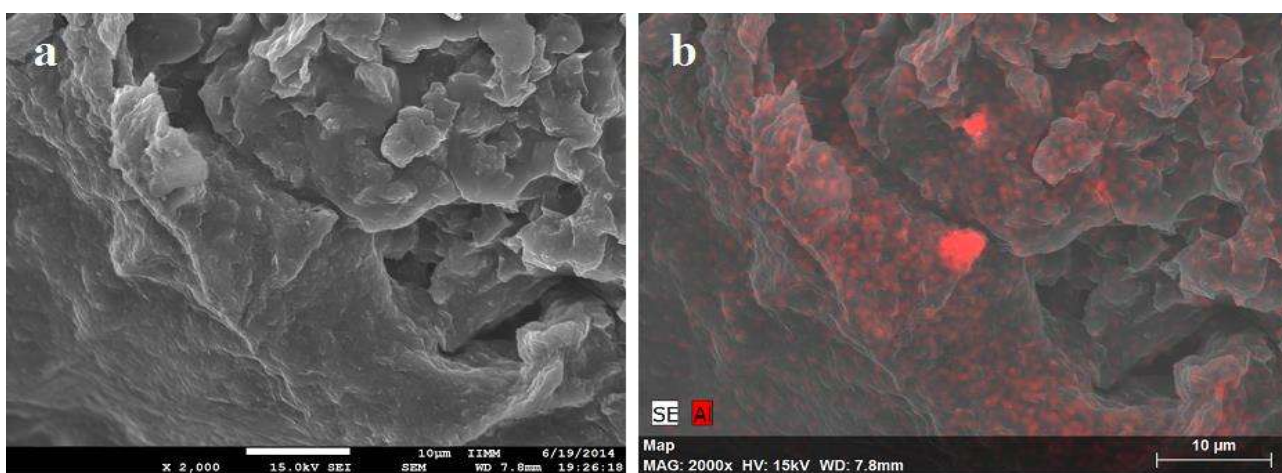


Figura 7. Micrografía de la semilla de guayaba después de su modificación con aluminio a) imagen original de la zona de mapeo. b) Mapeo por zonas de Al en SG-Al

En la Figura 8 se observa un análisis puntual de SG-Al después de haber estado en contacto con una solución de arsénico y fluoruros para su remoción. Se realizaron análisis puntuales de EDS (Energy Dispersive Spectrometer) este análisis permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semi cuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de SG-Al y SG-Al después del contacto con una solución de arsénico y fluoruros. En la parte superior y al centro de la imagen de la figura 8 se observa una zona en donde se concentra As en la biomasa (SG-Al), después de haber estado en contacto con As (V) y F⁻ en solución, en la parte media de la imagen se señala una zona en donde se concentra aluminio (Al) producto de la modificación del biosorbente. Constando que al realizar la modificación de SG natural con cloruro de aluminio el aluminio queda unido a SG y al realizar experimentos de contacto con SG-Al y arsénico y fluoruros, el arsénico es adsorbido por SG-Al quedando en su superficie.

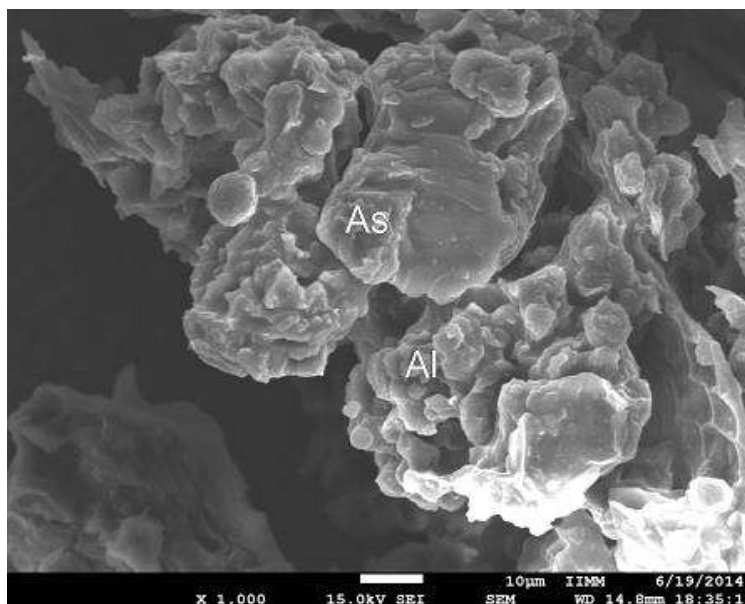


Figura 8. Análisis puntual de As y Al en SG-Al

En la figura 9 se muestra el análisis EDS realizado a SG-Al para conocer un valor aproximado de la concentración de As presente en SG-Al, en la parte superior derecha se observa una tabla en donde se muestra el porcentaje en peso (wt %) de los elementos

químicos en una mayor concentración presente en la muestra (SG-Al después del contacto con As) correspondiendo a los picos en color rojo. El análisis fue realizado en la zona descrita en la figura 8 encontrándose un porcentaje en peso de 0.5395%.

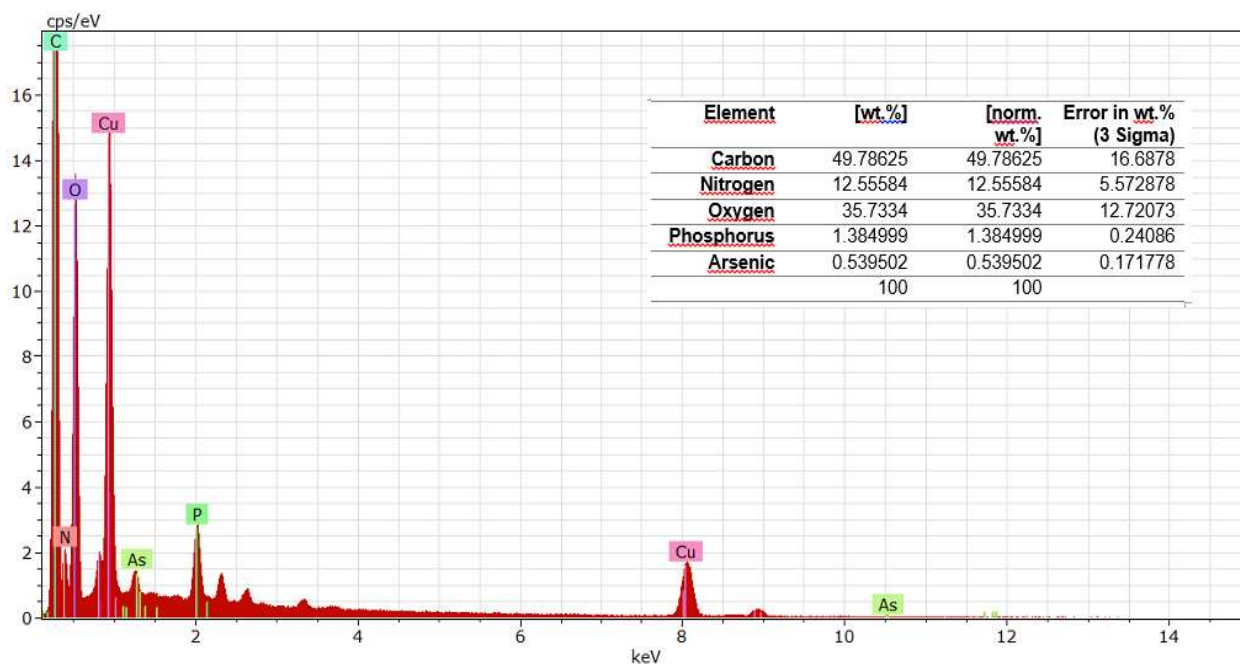


Figura 9. Microanálisis instrumental de SG-Al después de contacto con solución de As y F.

En la figura 10 se muestra el análisis EDS realizado a SG-Al para conocer un valor aproximado de la concentración de Al presente en SG-Al, re acuerdo a los resultados observados en la tabla de porcentaje en peso de los elementos en la muestra el porcentaje de Al marcado en la zona como (Al) de la figura 8 es de 2.7183 % en peso, de acuerdo a los picos en la gráfica, marcado para Al como un pico con un recuadro rosa.

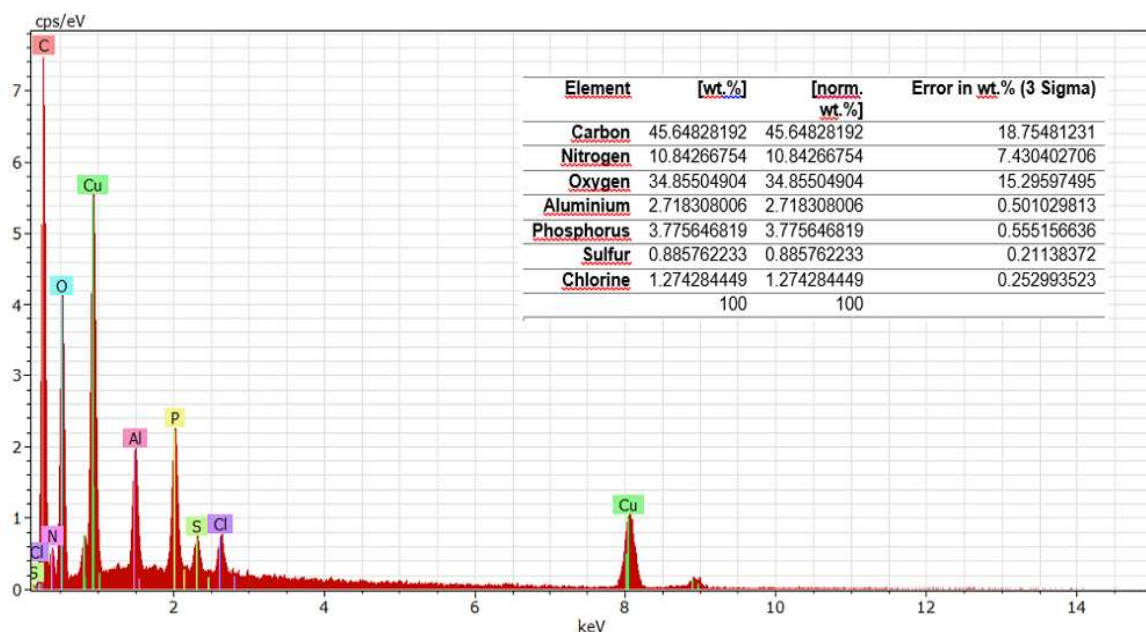


Figura 10. Microanálisis instrumental de Al en SG-Al

6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DEL BIOSORBENTE

Los espectros IR fueron estudiados en la región del infrarrojo medio (3800-660cm⁻¹) para la biomasa (SG), la modificación con Al y la biomasa modificada con Al (SG-Al) después de estar en contacto con soluciones de arsénico y fluoruros. Este estudio permite conocer los grupos funcionales y moléculas presentes en el material que se analiza y tener así na idea del mecanismo de unión que se lleva. Este tipo de información sobre el mecanismo de unión es importante, por ejemplo, para la composición del modelo matemático del fenómeno de sorción que se utiliza eventualmente para simulaciones de procesos de sorción equipo de guía más trabajo experimental y para predecir el rendimiento de sorción bajo diferentes condiciones de funcionamiento (Volesky, 2007).

En la figura 11 se observan los gráficos comparativos de los resultados de la espectroscopía de infrarrojo por transformaciones de Fourier (FTIR), para la semilla de guayaba (SG) natural y la semilla de guayaba modificada con aluminio (SG-Al). Se observa que existe variación en las bandas de absorción de los espectros de FTIR correspondientes a la semilla

de guayaba natural y a la semilla de guayaba modificada con aluminio, lo cual revela que los grupos funcionales de los diferentes componentes químicos de SG están interviniendo en el proceso de adsorción o unión del aluminio con la semilla, al modificarse con aluminio.

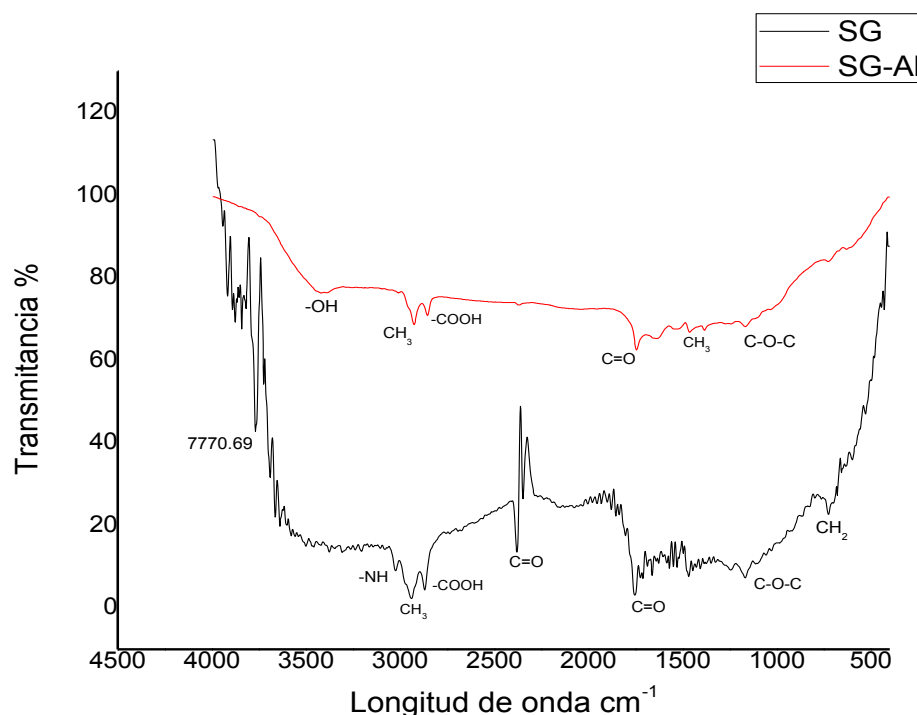


Figura 11. Espectro FTIR de SG-Al y SG-Al después del contacto con solución de fluoruros.

La bandas encontradas en SG entre las longitudes de onda 725.2 - 2941.332 corresponde a CH_2 y CH_3 respectivamente, ésteres (C-O-C), cetonas (C=O), grupos carboxilo en bandas que se encuentran a una longitudes de onda 1168.81 cm^{-1} , 1751.28 cm^{-1} y 2871.89 cm^{-1} respectivamente, en la longitud de onda 3030.05 cm^{-1} se presentan bandas características del grupo amino ($-\text{NH}$) y bandas de aldehídos en la longitud de onda correspondiente a 2385.85 cm^{-1} . En las tablas 4 y 5 se muestran los grupos funcionales correspondientes de acuerdo a la longitud de onda en cm^{-1} y transmitancia del FTIR.

De acuerdo a los estudios realizados por Akhtar y Shoaib en 2012, reportaron que la región entre longitudes de onda $1200\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ es generalmente ocupada por grupos C-O-P , C-C ,

C-O, y C-O-C que tiene el modo de estiramiento de vibraciones de polisacáridos. Estos grupos se encuentran principalmente en polisacáridos celulares y los hidratos de carbono de las plantas; mientras que las bandas que aparecen en una longitud a $3791\text{-}3739\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramiento de grupos OH⁻ debido a los enlaces inter e intra molecular de hidrógeno en compuestos poliméricos, tales como alcoholes, fenoles, o ácidos carboxílicos presentes en la celulosa y la lignina en las plantas.

Por lo tanto los resultados obtenidos en el FTIR para SG concuerdan con los estudios de caracterización reportados en la literatura por Miretzky y Fernandez-Cirelli, 2010 quedando demostrado que la semilla de gayaba se encuentra conformada por lignina, hemicelulosa y celulosa, además de cenizas.

Tabla 4. Longitudes de onda en FTIR para SG y grupos funcionales correspondientes.

Longitud de onda cm^{-1}	Grupo funcional
725.2, 2941.332	CH_2 , CH_3
3030.05	- NH (Amina)
1168.81	C-O-C (Ester)
1751.28	C=O (Cetona)
2871.89	-COOH
2385.85	C=O, C=H (Aldehido)

Los resultados obtenidos en FTIR para SG-Al se muestran en la figura 11 en donde se observan algunas bandas en las longitudes de onda $1166.88\text{-}1173.7\text{ cm}^{-1}$ características de grupos ester (C-O-C), ácidos carboxílicos en la región de 2850.68 cm^{-1} , grupos carbonilo en la longitud de onda de $1461.98\text{-}2929.7\text{ cm}^{-1}$, a diferencia de SG los resultados en SG-Al presentan una variaciones en las bandas a una longitud de onda de 3402.30 cm^{-1} correspondiente a hidroxilo (OH⁻). En las tabla 5 se muestran los grupos funcionales correspondientes de acuerdo a la longitud de onda en cm^{-1} y transmitancia del FTIR para SG-Al. El mecanismo que puede justificar razonablemente la adsorción del Aluminio por la SG es la desprotonación de metales en los sitios R- de los grupos carboxilo. Tal como lo sugiere Volesky en 2007 diciendo que los grupos carboxilos en biomateriales actúan en el

secuestro de metales, además de los grupos hidroxilo, carbonilo, sulfonatos, aminas, amidas y fosfatos.

En 2004 Yee y colaboradores en sus estudios propusieron que la afinidad por los iones metálicos para unir a las cianobacterias surge de la presencia de carboxilos en la superficie como protón activo, los grupos funcionales de fosforilo, hidroxilo, y amina situados en la pared celular. Estos prácticos grupos pueden desprotonar y unirse a iones metálicos para formar estables complejos de la superficie de metal-ligando.

Tabla 5. Longitudes de onda en FTIR para SG-Al y grupos funcionales correspondientes.

Longitud de onda cm-1	Grupo funcional
1461.98, 2929.7	CH ₃
1166.88, 1739.7	C-O-C (Ester)
3402.7	OH (Alcohol)
2850.68	-COOH (Ácidos)

Posteriormente, se realizó un análisis de FTIR después de haber estado en contacto SG-Al con fluoruros en solución y con una solución de arsénico. Las figuras 12 y 13 muestran la intensidad de las señales antes y después del contacto con las dos soluciones de fluoruros y arsénico.

En la figura 12 se observa el gráfico correspondiente para FTIR de SG-Al después del contacto con la solución de fluoruros, comparativamente con la gráfica que representa a SG-Al. Al comparar estos dos gráficos podemos observar una disminución en el porcentaje de transmitancia después del contacto con la solución de fluoruros respecto al FTIR de SG-Al. En el espectro de SG-Al después del contacto con fluoruros se observa que algunos de los grupos funcionales como carboxilos (COOH), esterres (C-O-C) persisten de acuerdo a las longitudes de onda $2943.26\text{--}2871.89\text{ cm}^{-1}$ y 1172.67 cm^{-1} ; sin embargo, se observan diferentes grupos funcionales como olefinas (HC=CH), aldehídos y anhídridos, tal como se muestra en la tabla 6. De acuerdo a lo que proponen Venkata Mohan y colaboradores en 2007 en la biosorción de fluoruros por SG-Al pudieron estar implicados principalmente átomos de hidrógeno de la grupos carboxílicos. El control del pH en el sistema es importante, ya que afecta tanto a la configuración de los sitios de intercambio iónico

activos, así como el estado iónico del sorbato en la solución. A pH bajo de la concentración de protones es alta y los sitios de intercambio iónico es sólidamente protonada. La forma iónica del fluor y la carga que presentan los componentes de la pared celular de SG-Al dependen por lo tanto del pH justificando los resultados obtenidos en las pruebas de pH en la remoción de F^- por SG-Al.

Venkata Mohan y colaboradores en 2007 dicen que la biosorción de F^- depende de la protonación o desprotonación de los grupos funcionales que se presentan en la superficie del adsorbente.

En 2013 Tomar y Kumar realizaron estudios relacionados con de la eficiencia que presentan diferentes materiales en la remoción de fluoruros en solución, señalando que el F^- tiene una preferencia sobre grupos $(OH)^-$ desplazándolo fácilmente de enlaces con Al y dándose una unión de $AlFx$.

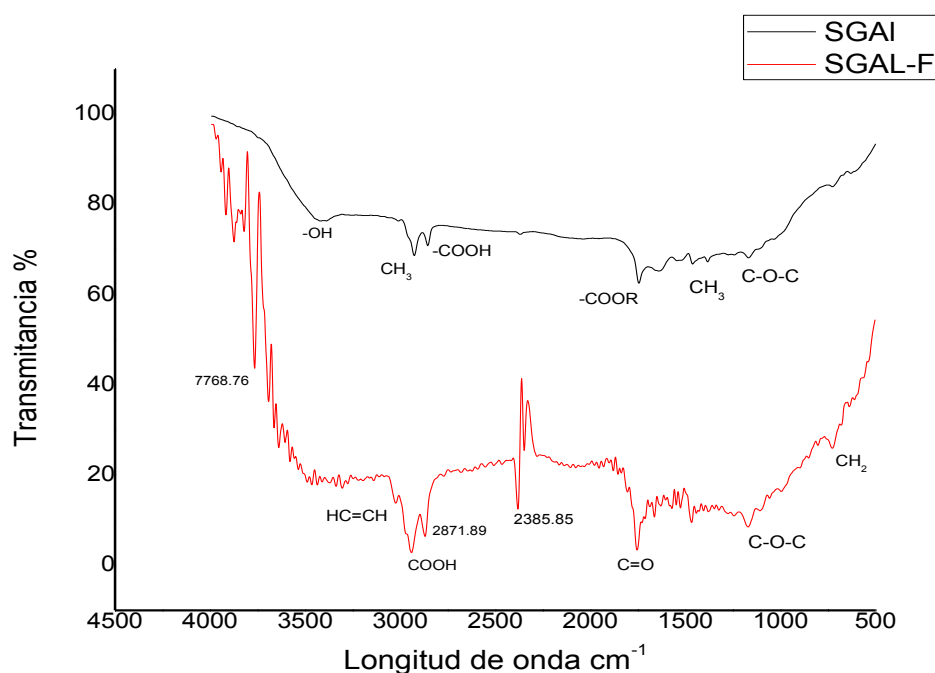


Figura 12. Espectro FTIR de SG-Al y SG-Al después del contacto con solución de fluoruros

Murugan y Subramania reportaron en 2006 que la remoción de F^- por semilla de tamarindo es debida a la unión de F^- con los hidrógenos de los grupos carboxilos presentes en la semilla de tamarindo.

Tabla 6. Longitudes de onda en FTIR para SG-Al después de contacto con solución de fluoruros y arsénico respectivamente, con grupos funcionales correspondientes.

SG-Al + sol. F^-		SG-Al + sol. As	
Longitud de onda cm^{-1}	Grupo funcional	Longitud de onda cm^{-1}	Grupo funcional
721.349	CH_2	2925.90, 1465.84, 734.85	CH_3 , CH_2
3020.41	HC=CH (Olefinas)	3417.73	OH (Alcohol)
1172.67	C-O-C (Ester)	2866.11	COOH (Ácidos)
1760.94	C=O (Anhídrido)	1747.44	C=O (Anhídrido)
2943.26, 2871.89	-COOH	1157.24	-CN (Entre amina, ester o anhídrido)
2381.99	C=O, C=H (Aldehído)		

En la figura 13 se puede observar el FTIR de SG-Al después del contacto con la solución de arsénico, en donde las bandas del espectro se encuentran en un porcentaje de transmitancia menor que el de SG-Al, algunos de los grupos funcionales presentes en SG-Al coinciden con los de SG-Al después del contacto con arsénico en la longitud de onda de $2925.90-1465.84\text{ cm}^{-1}$ grupos carbonilo y aminoácidos en la longitud de onda de 2866.11 cm^{-1} , observándose además bandas características de, hidroxilos, anhídrido y aminas en las longitudes de onda, 3417.73 cm^{-1} , 1747.44 cm^{-1} y 1157.24 cm^{-1} respectivamente. Los grupos funcionales siguientes como carboxilo (-COOH), hidroxilo (-OH), amidas (-NH), amina (-NH), alquinos (CH), alcanos (CH_2 , CH_3), éteres (C-O), cetonas ($C=O$) y alguna otra grupos misceláneos, es decir, haluros ($C=O$) e iminas ($C=N$) participan en la unión de As (V) (Akhtar y Shoaib, 2012).

La superficie de la biomasa (SG-Al) contiene un gran número de grupos funcionales que permiten la unión a As (V), pudiéndose encontrar disponibles estos grupos funcionales

(carboxilo, hidroxilo, aminas, y carbonilo) en el pH óptimo de la solución. (Shafique y colaboradores, 2011).

Yee y colaboradores en 2014 dicen que en diferentes tratamientos en donde cambia la longitud de onda en las bandas de polisacáridos específicamente a 1029-1020 cm^{-1} queda demostrado el papel en la coordinación con arseniato como vibraciones de estiramiento de C-O de grupos alcohol y ácidos carboxílicos.

En 2005 Kumari y colaboradores dicen que grupos funcionales cargados positivamente, junto con los grupos de aminoácidos probablemente se unen con especies arseniato monovalente con carga negativa ($\text{H}_3\text{AsO}_4^{1-}$)

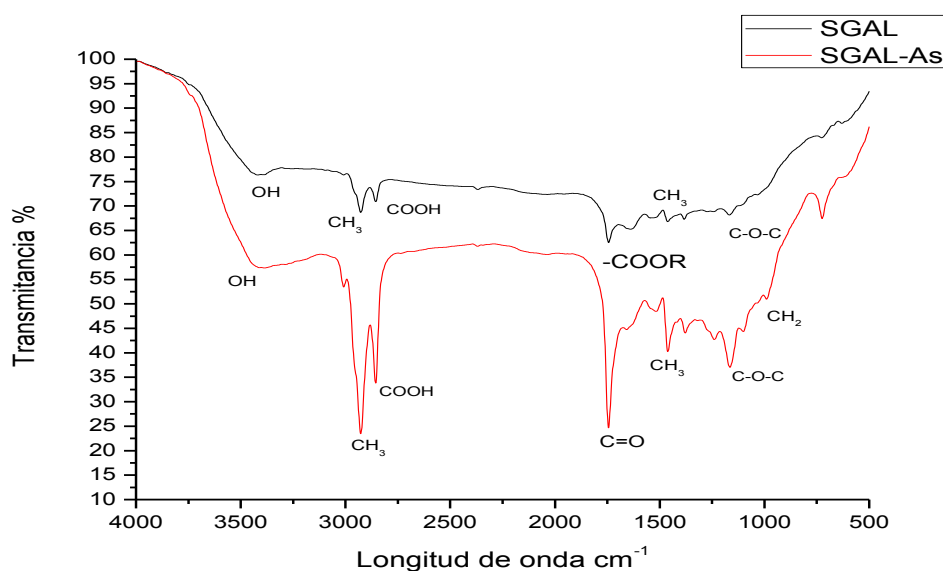


Figura 13. Espectro FTIR de SG-Al y SG-Al después de contacto con solución de arsénico.

Elizalde-Gonzales y colaboradores (2009) reportaron espectros de FTIR de la semilla de guayaba natural, en donde las principales bandas que encontraron fueron las siguientes: en 3450 cm^{-1} cercana a N-H ó a O-H, y la banda de 2927 cm^{-1} a C-H. Las bandas en 1743 cm^{-1} (C=O) y 1243 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} (C-O) asignado a grupos ester. La extensión de las bandas en 1515 cm^{-1} es conocida para el aminoácido L-tirosina cíclica. Comparando estos resultados

con los de esta investigación se observa que son similares y concuerdan con los obtenidos para SG.

6.3 ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN

6.3.1 Cinética de adsorción de F

La cinética de adsorción describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en el que se alcanza el equilibrio.

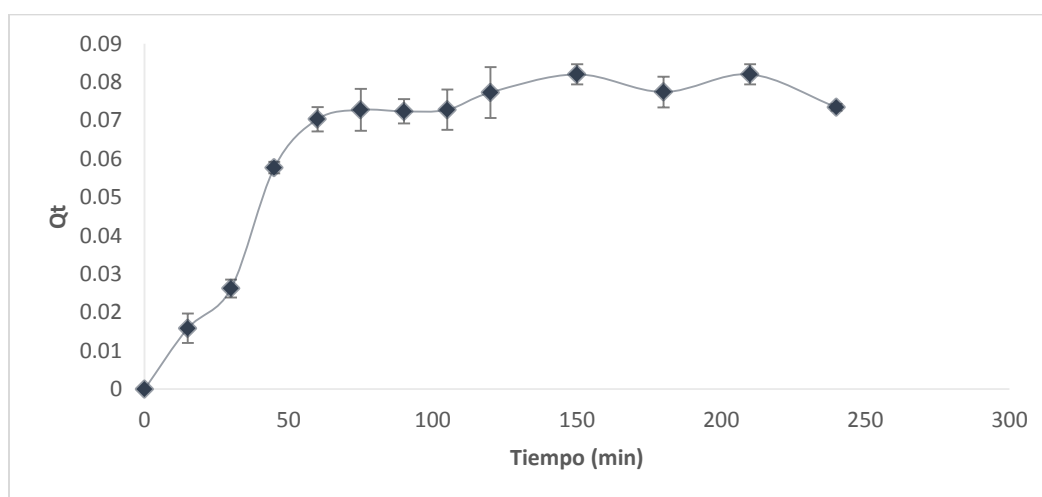


Figura 14. Capacidad de adsorción (q_t) de Fluoruros como una función del tiempo.

En la figuras 14, 15 y 16 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de cinética utilizando semilla de guayaba modificada con aluminio en la remoción de fluoruros, arsénico y la remoción simultanea de estos dos compuestos, respectivamente.

De acuerdo a lo que se muestra en la figura 14, la biosorción de fluoruros se lleva a cabo en los primeros 60 minutos en donde alcanza una remoción del 37% a partir de este tiempo comienza a haber una estabilidad hasta su punto de equilibrio a los 150 minutos llegando a una máxima remoción de 43%. Observándose que la capacidad del biosorbente (SG-Al) para remover fluoruros es de 0.08 mg/g.

6.3.2 Cinética de adsorción de As

En la cinética realizada para Arsénico con SG-Al se lleva a cabo una rápida biosorción en los primeros 90 minutos llevándose a cabo un 56% de remoción y alcanzando su estabilidad a partir de este tiempo, en donde son removidos 0.085 mg/g. Comparando esto con la capacidad de la SG-Al con fluoruros se tiene que la diferencia de remoción entre fluoruros y arsénico es despreciable (0.005 mg/g), teniendo el biosorbente la misma capacidad teórica para remover cualquiera de los dos compuestos.

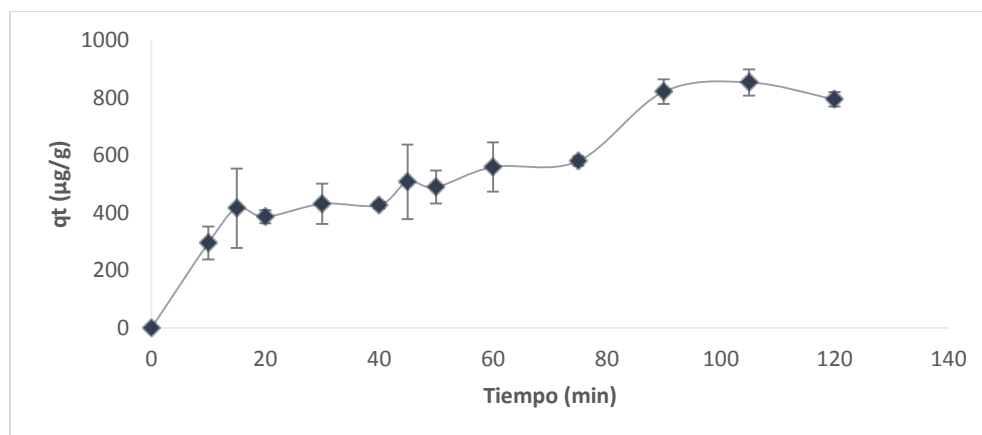


Figura 15. Capacidad de adsorción (qt) de Arsénico como una función del tiempo

6.3.3 Cinética de adsorción de F & As

En la figura 16 se presentan los resultados obtenidos en la cinética de remoción de fluoruros en presencia de arsénico en donde se observa una remoción rápida en los primeros 120 minutos después se presenta un periodo corto de estabilidad, para después aumentar de nuevo a los 300 minutos dándose en este tiempo la capacidad máxima de biosorción (52%), y alcanzar el tiempo de equilibrio. Presentando una capacidad de adsorción de 0.18 mg/g, siendo mayor la capacidad de remoción de la SG-Al en presencia del arsénico, que la obtenida en un sistema en donde solo se tienen fluoruros (0.08mg/g) en

un tiempo de equilibrio de 300 minutos. Siendo en este caso el tiempo de equilibrio de la adsorción mayor al presentado en la remoción de fluoruros (150 min) y en la remoción de arsénico (90 min). Esto puede deberse a una competencia por los sitios de unión en SG-Al ya que los dos son aniones dependientes de pH, tardando más tiempo hasta llegar a su estabilidad. Estos resultados concuerdan con los realizados por Jiuhui Qu y colaboradores en 2012 en donde determina la remoción de F^- y As simultáneamente utilizando $FeAlO_xH_y$, observando una disminución en el porcentaje de remoción de F^- al agregar As en la solución de 250mg/g a 175mg/g.

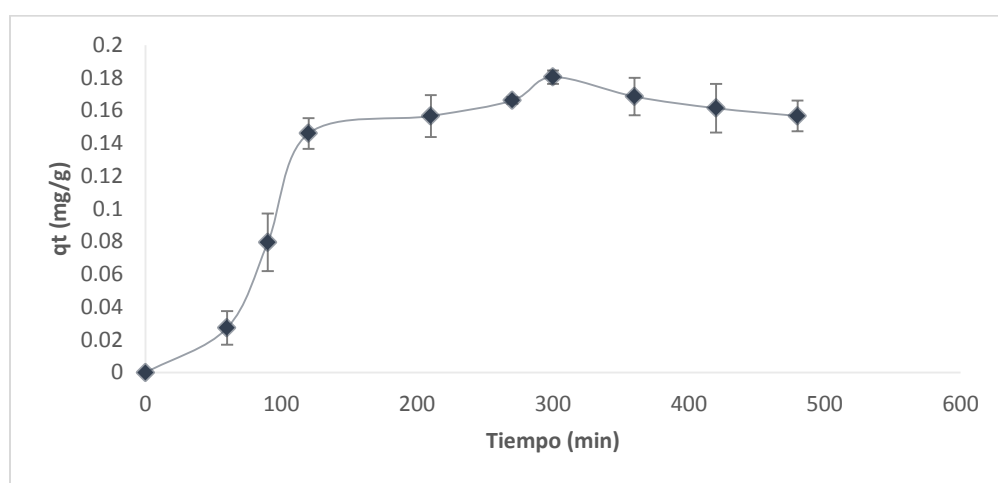


Figura 16. Capacidad de adsorción (qt) de Fluoruros en presencia de Arsénico como una función del tiempo.

6.4 Análisis de datos en cinética de adsorción

El estudio cinético de biosorción nos permite determinar la velocidad a la cual los contaminantes en una solución acuosa son retirados o removidos del medio.

Para este fin se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que permitan describir el mecanismo por el cual se da el proceso de adsorción. De acuerdo a Ho y colaboradores (2001), este mecanismo es complejo en la mayoría de los casos, y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos; además de que es importante tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, tales como el transporte de especies en el

seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en los macroporos o microporos. Los resultados del modelo pueden ser afectados por el tamaño del biosorbente, la concentración inicial del contaminante, la capacidad máxima de adsorción del biosorbente, coeficientes de transferencia de masa y la difusividad del soluto (Moon Park y colaboradores, 2010).

Para estudiar la cinética de adsorción de fluoruros y arsénico con SG-Al, los datos obtenidos de los ensayos cinéticos se ajustaron a los siguientes modelos matemáticos en su forma no lineal, que se han utilizado para este tipo de sistema:

- **Ecuación de Pseudo-primer orden**

El modelo de pseudo primer orden o Lagergren está representado por la siguiente ecuación (Cortés-Martínez y colaboradores, 2004):

$$q_t = q_e[1 - \exp(-K_L t)] \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

Donde:

K_L es la constante de velocidad de Lagergren (h^{-1}) expresada en g/mg minutos.

q_t es la cantidad de ión metálico adsorbido en cualquier tiempo dado t (mg /g), y

q_e es la cantidad de ión metálico adsorbido en equilibrio (mg /g).

- **Pseudo-segundo orden**

La ecuación de Pseudo-segundo orden fue propuesta por Ho y colaboradores (1999) esta ecuación se representa en su forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Reacomodando:

$$q_t = \frac{K q_e^2 t}{1 + K q_e t} \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

Donde:

K es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden para la adsorción (g /mg h).

qt es la cantidad de ión metálico adsorbido en cualquier tiempo dado t (mg /g), y

qe es la cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio(mg/g).

El modelo de pseudo-segundo orden se basa en la suposición de que el paso limitante de la velocidad puede ser de sorción química o quimisorción, la cual implica fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el sorbente y el sorbato.

- **Elovich**

La ecuación de Elovich ha sido utilizada comúnmente en la cinética de quimisorción de gases en sólidos; sin embargo, algunos investigadores han empleado también este modelo en sistemas de sorción de sólido-liquido, especialmente en la sorción de metales pesados, (López Leal *et al.*, 2012). Este modelo es representado por la ecuación siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta qt)} \dots\dots\dots \text{Ec. 4}$$

Donde:

α es la concentración inicial ($\mu\text{g/g min}$).

β es la constante relacionada con la cobertura de la superficie ($\text{g}/\mu\text{g}$).

qt es la cantidad de ion absorbido en un tiempo ($\mu\text{g/g}$)

En el caso que $\alpha\beta t \gg 1$ y las condiciones límites sean: $qt=0$ en $t=0$ y $qt=qt$ en $t=t$, la ecuación se simplifica:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots\dots\dots \text{Ec. 5}$$

6.4.1 Ajuste de datos de la cinética de SG- Al y F a los modelos Lagergren, Pseudo-segundo orden y Elovich

Los datos experimentales obtenidos en la cinética de biosorción se analizaron matemáticamente con el fin de identificar el modelo matemático que mejor describiera el proceso de biosorción, ajustándose los datos a estos tres modelos, mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el programa STATISTICA 7.0.

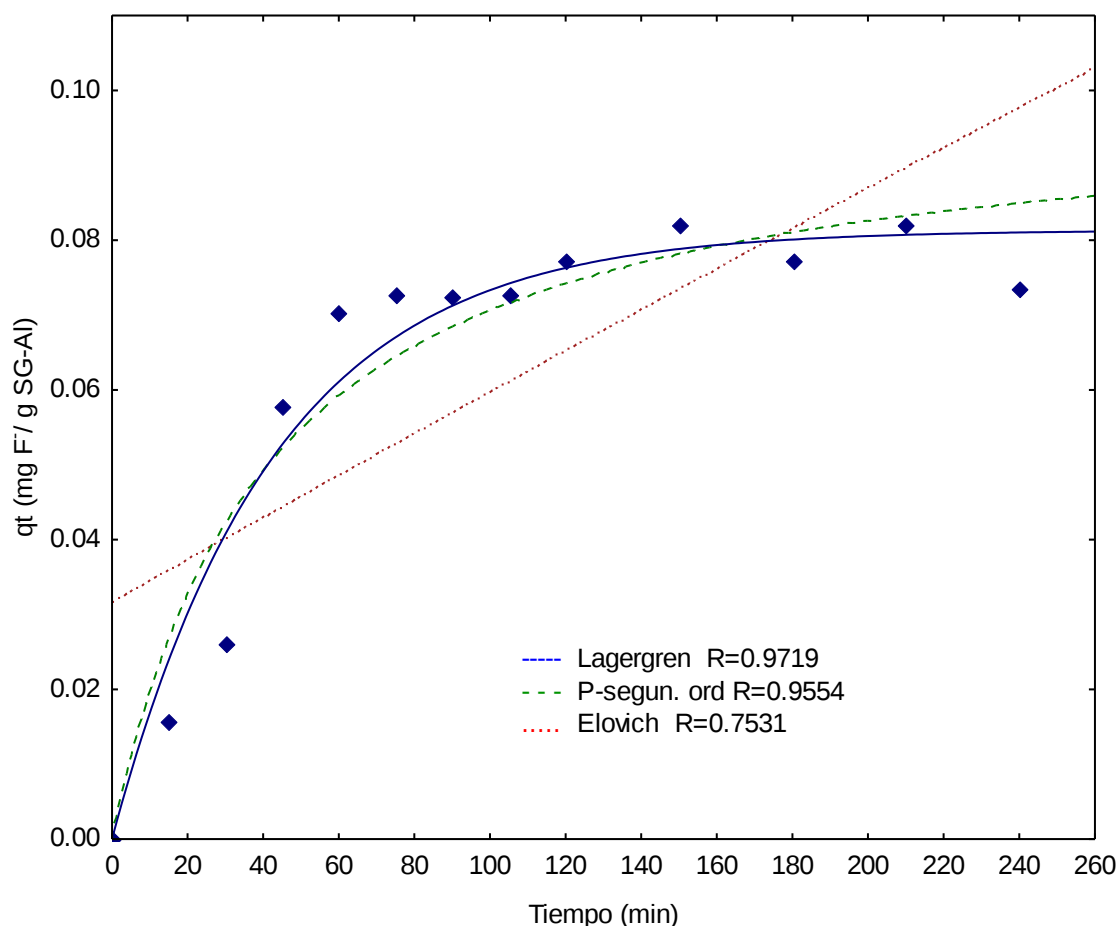


Figura 17. Capacidad de adsorción de Fluoruros por SG-Al, ajustando datos a modelos matemáticos.

La figura 17 muestra el ajuste de los datos de cinética de fluoruros con SG-Al a los 3 modelos mencionados anteriormente. Se observa la correlación de los datos para los tres modelos, siendo los modelos de Lagergren y Pseudo segundo orden los que mejor se ajustan a los resultados de acuerdo con sus coeficientes de correlación $R=0.9719$ y $R=0.9554$, el modelo de Elovich no presentó una buena correlación de los datos en

comparación con los otros dos modelos; siendo el modelo de Pseudo segundo orden el que mejor representa la cinética para este biosorbente y fluoruros, sugiriendo que la remoción se lleva a cabo mediante quimisorción, con base en los resultados anteriores y a la bases sobre las que fue propuesto dicho modelo, y a que coincide más con los mecanismos de sorción que se llevan a cabo en este sistema en particular. De acuerdo a las investigaciones hechas por Ho y colaboradores (1999) el modelo de Pseudo-segundo orden se basa en que el paso limitante de la velocidad se debe a una sorción química o quimisorción, la cual involucra fuerzas de valencia a través de intercambio iónico o que comparten electrones el adsorbente con el adsorbato, como fuerzas covalentes.

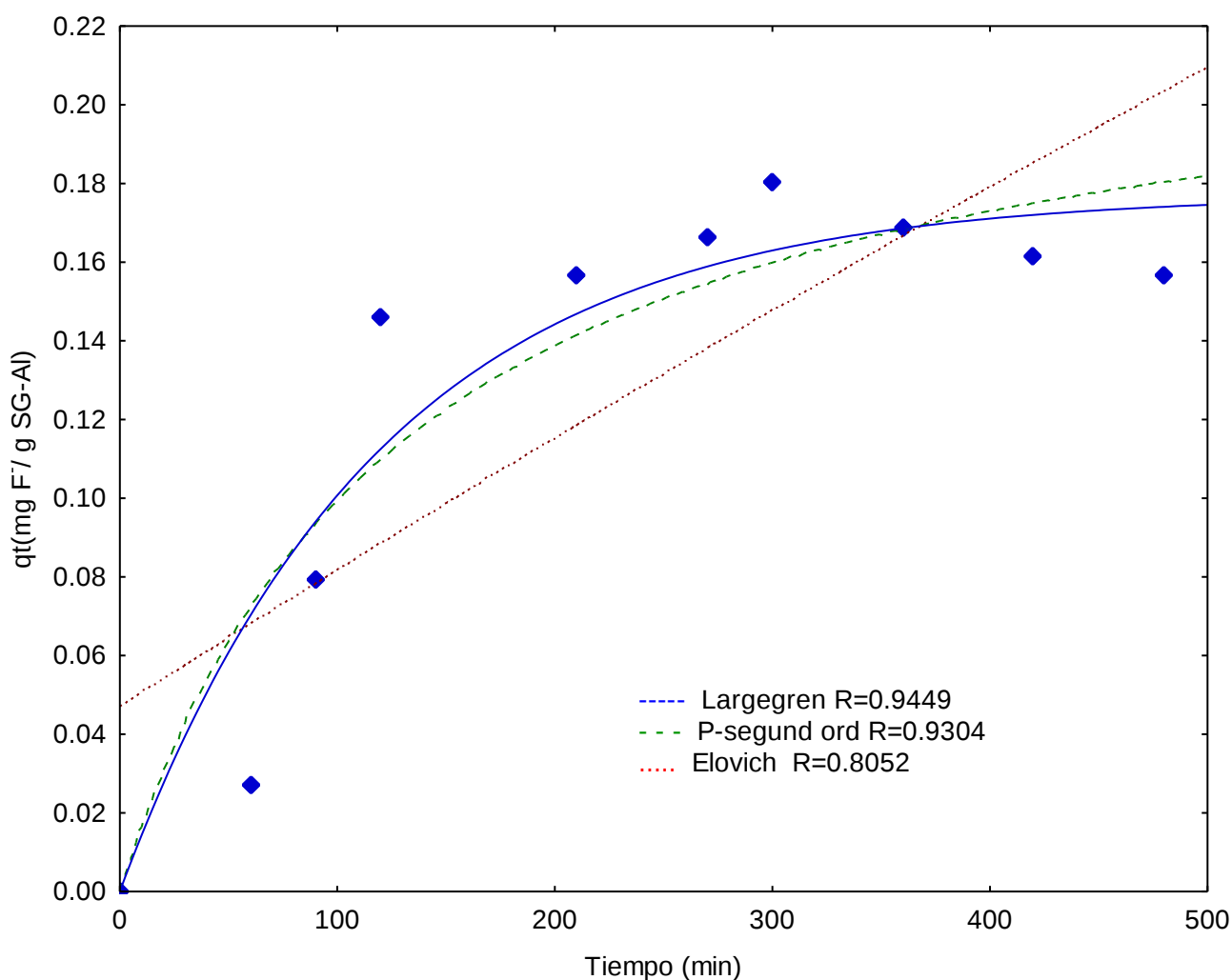


Figura 18. Capacidad de adsorción de Fluoruros por SG-Al en presencia de Arsenico, ajustando los datos a modelos matemáticos.

La figura 18 muestra el ajuste de datos en la cinética de biosorción de fluoruros en presencia de arsénico con SG-Al, al observar la correlación de los datos para los tres modelos, se tiene que el modelo matemático con una mejor correlación es el de Lagergren, seguido del modelo de Pseudo-segundo, con coeficientes de correlación de $R=0.9449$ y $R=0.9304$ respectivamente. Sin embargo, el modelo de Pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de adsorción coincidiendo con el modelo matemático mejor ajustado en la cinética de fluoruros con SG-Al. Siendo el modelo de Elovich el que presentó una correlación menor en comparación con los otros dos modelos.

De acuerdo a lo reportado por Sánchez-Sánchez y colaboradores (2012) la semilla de guayaba modificada físicamente en la remoción de fluoruros sigue una cinética de Pseudo segundo orden, coincidiendo con los reportes hechos por Valencia-Leal y colaboradores (2012) en donde utiliza semilla de guayaba en la remoción de fluoruros.

La tabla 7 muestra los parámetros cinéticos obtenidos de los ajustes a los distintos modelos de cinética probados en este estudio. En la cinética de fluoruros con SG-Al y la cinética de fluoruros en presencia de arsénico, observándose que el parámetro K_L presenta un valor mayor de $K_L = 0.0231$ (g/mg. min) para la cinética de fluoruros mientras que para la cinética de fluoruros en presencia de arsénico $K_L = 0.0084$, lo que indica que la velocidad de adsorción de fluoruros se lleva a cabo más rápido en ausencia de arsénico, llegando así más rápido a su punto de equilibrio.

Tabla 7. Constantes cinéticas de adsorción de fluoruros

<i>MODELO</i>		<i>Cinética de F⁻</i>	<i>Cinética de F⁻ en presencia de As</i>
<i>Lagergren</i>	q_e (mg/g)	0.081345	0.177218
	K_L (g/mg min)	0.023167	0.008401
	R^2	0.97190534	0.9492
<i>Pseudo-segundo orden</i>	q_e (mg/g)	0.123804	0.016657
	K_L (g/mg min)	0.099370	0.229564
	R^2	0.95547247	0.930485
	a (min ⁻¹)	0.000294	0.000371

<i>Elovich</i>			
	b (mg/g)	1.016239	1.024423
	R ²	0.7531923	0.805297

6.4.2 Ajustes de datos de la cinética de SG-Al y As a los modelos Lagergren, Pseudo-segundo orden y Elovich

En la figura 19 se muestran los resultados obtenidos en la cinética de adsorción de arsénico con SG-Al ajustados a los modelos matemáticos de Lagergren, Pseudo-segundo orden y Elovich, para determinar el modelo que mejor describa el proceso de sorción. En donde los modelos Lagergren y Pseudo-segundo orden presentan una correlación muy similar presentando un mismo coeficiente de correlación $R=0.653499$. El modelo de Elovich no es apropiado para este sistema.

De acuerdo a las tablas de comparación de mecanismos de sorción de Ho y colaboradores 1999 la remoción de As(V) y A(III) con feldespato, hematita y carbonato básico de itrio se ajustan al modelo matemático de Lagergren así como también se ajusta a este mismo modelo la adsorción de fluoruros a partir de cenizas.

Tabla 8. Constantes cinéticas de adsorción de Arsénico

<i>MODELO</i>	<i>Parámetro cinético</i>		<i>R</i>
<i>Lagergren</i>	q _e = (mg/g)	0.547.40	R =.65349981
	K _L = (g/mg min)	84.06115	
<i>Pseudo-segundo orden</i>	q _e = (mg/g)	-57.5139	R=.65349981
	K ₂ = (g/mg min)	0.5501	
<i>Elovich</i>	a= (min ⁻¹)		
	b= (mg/g)		

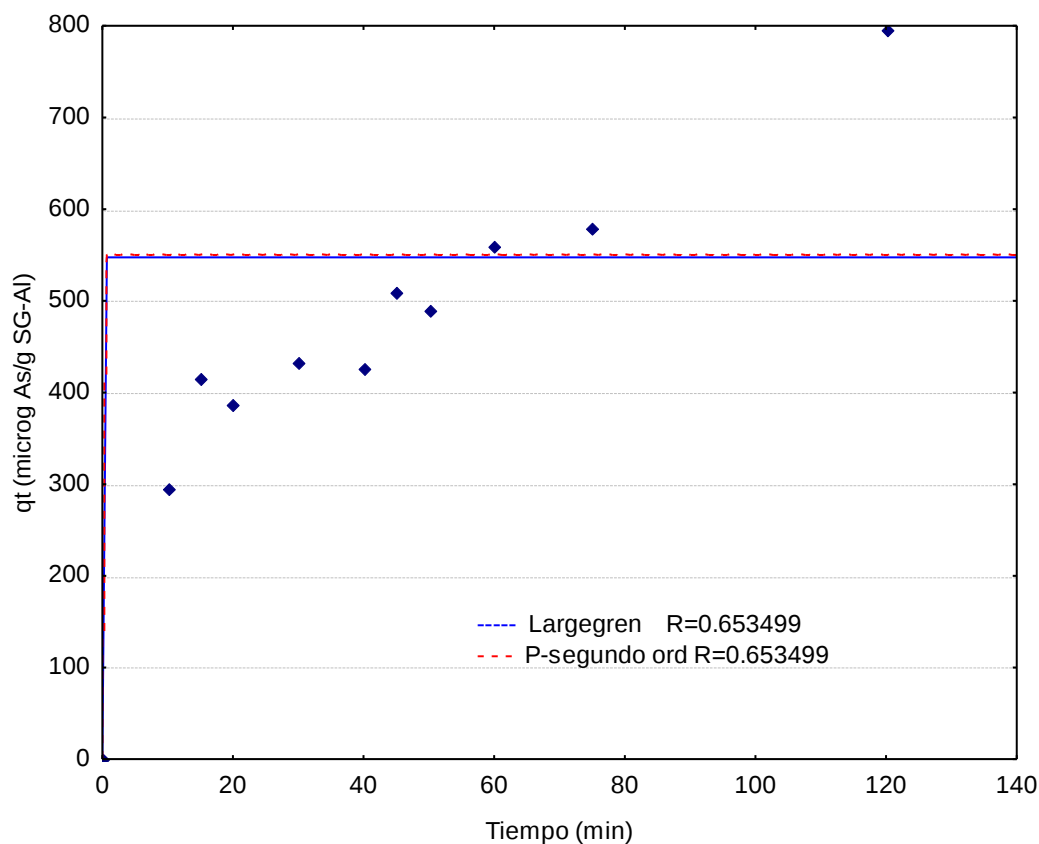


Figura 19. Constantes cinéticas de adsorción de As por SG-Al, ajustando los datos al modelo de Lagergren (Pseudo-primer orden).

6.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

Para la determinación de la dosis óptima de biosorbente para fluoruros se estableció como tiempo de contacto 150 minutos, tiempo de equilibrio obtenido en la cinética de contacto en 10 ml de solución. En la figura 20 se puede observar que se da un aumento gradual en la remoción de fluoruros al ir aumentando la concentración de SG-Al llegando a una remoción sobresaliente del 60% al 0.6 g de biosorbente por 10 ml de solución de fluoruros, en un tiempo de equilibrio de 150 minutos a temperatura ambiente, después de este aumento se observa que baja ligeramente el porcentaje de remoción hasta un 50% y se mantiene así en 0.7, 0.8 y 0.9 g / 10 ml hasta tener un aumento en la remoción (69%) en 1 gr de biosorbente por 10 ml de solución de fluoruros, siendo este un porcentaje mayor de

remoción, pero para el fin de nuestro proyecto que es encontrar un medio económico, práctico y eficaz para la remoción de contaminantes (SG-Al – F) es muy poco práctico tomar como dosis óptima 1 gr/10ml ya que es una mayor cantidad de semilla (SG-Al) y solo presenta un 10% de remoción más que no es significativo en esta ocasión.

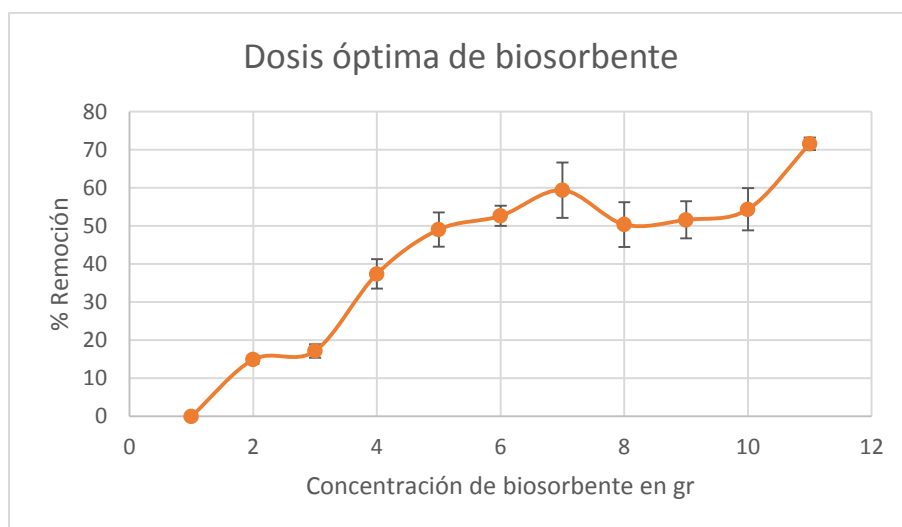


Figura 20. Adsorción de fluoruros variando la concentración inicial de SG-Al en la remoción de fluoruros.

6.6 INFLUENCIA DEL PH

Dado que la carga superficial de un adsorbente se puede modificar cambiando el pH de la solución y este cambio afecta el grado de ionización y la especiación del adsorbato, el pH es uno de los parámetros más importantes que afectan a los procesos de adsorción (Cortés Martínez, et al., 2010)

El pH afecta sustancialmente a la disponibilidad de iones metálicos en la solución (especiación) por las interacciones en la superficie de los biosorbentes. Se sabe que a valores bajos de pH, H_3AsO_4 y $H_2AsO_4^-$, son las especies de As (V) predominantes en disolución acuosa. En un estudio realizado en la biosorción de arsenatos con rapa de uva se observó que estas especies aniónicas interactúan con más fuerza con los respectivos

ligandos cargados positivamente, presentes en la superficie de la rapa; por lo que a valores de pH bajos se reducían las especies negativas de As y se facilitaba así la sorción por la rapa con estructura de lignina (Marín Rangel, y colaboradores, 2012).

6.6.1 Efecto del pH en la remoción

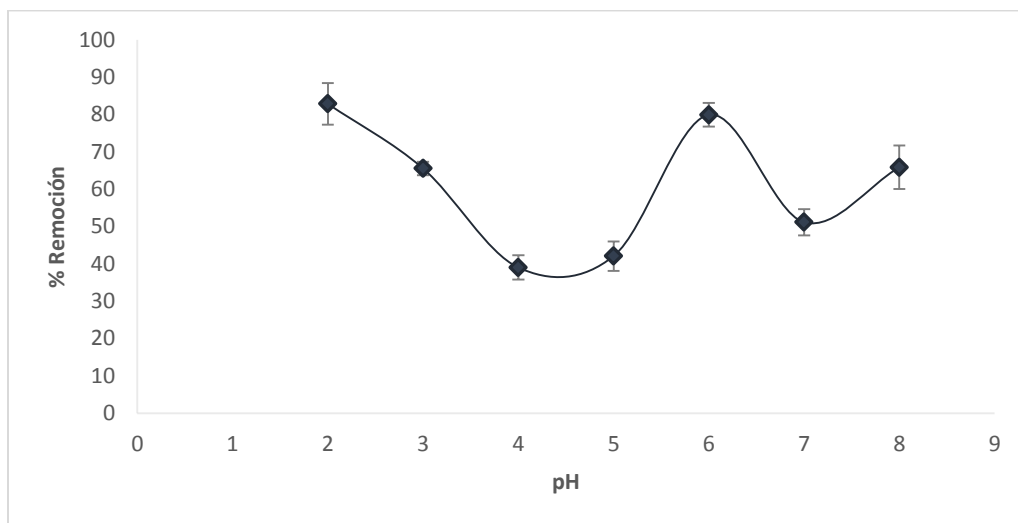


Figura 21. Efecto del pH en la remoción de fluoruros con SG-Al

El valor del pH presente en la fase acuosa es uno de los factores con mayor importancia en la biosorción de cationes y aniones ya que se puede variar este hasta encontrar un valor óptimo que favorezca la biosorción del contaminante, en este caso Fluoruros. Pudiendo afectar tanto en la forma iónica del metal en disolución así como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión que se encuentra en el biosorbente.

La modificación del biosorbente (ácido/base) se llevó a cabo para neutralizar las cargas negativas en el absorbente dando así un lugar en la superficie mas activo para la adsorción de F⁻. En la Figura 21 se muestran los resultados obtenidos a diferentes valores de pH para fluoruros con SG-Al en donde se observa que la mayor parte de la retención de fluoruros se logró en el rango de pH 6; mostrando un incremento en pH 8 probablemente debido a alguna precipitación del metaloide por la unión con algún otro catión. Es importante observar que por debajo de pH 4 se observa un aumento en la eliminación de Fluoruros los cual puede atribuirse a que en pH bajo la formación de ácido fluorhídrico (HF) tiene lugar,

retardando así la velocidad de biosorción, por lo cual no son detectados en la medición como fluoruros, reflejándose en la figura 21 como una remoción alta de fluoruros. Este efecto puede ser observado en el diagrama de distribución de especies (figura 22).

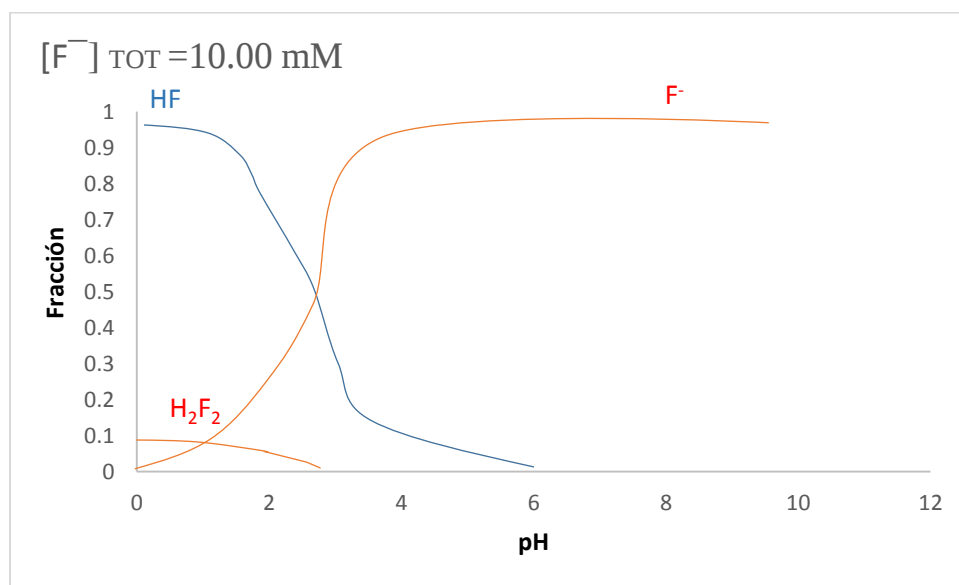


Figura 22. Diagrama de distribución de especies de flúor en solución acuosa.

6.7 Isotermas de Adsorción

Los modelos más utilizados en la recuperación de un único componente, son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Estos dos modelos presentan una amplia gama de equilibrios de adsorción permitiendo así una interpretación física práctica de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (sorbato) y una fase líquida (adsorbante).

- **Modelo de Langmuir**

En este modelo se asume que la energía de sorción de cada molécula es la misma e independiente de la superficie que se cubre. Describe cuantitativamente el depósito de moléculas en la superficie adsorbante como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto. La sorción se produce solamente en

determinados lugares y no tiene una interacción entre las moléculas retenidas (Slejko, 1985).

Las consideraciones básicas del modelo de Langmuir son:

- Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
- Cada sitio puede acomodar solamente a una molécula (monocapa).
- El área de cada sitio es una cantidad fija determinada solamente por la geometría de la superficie.
- La energía de adsorción es la misma en todos los sitios.

La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_o \alpha_L C_e}{1 + \alpha_L C_e} = \frac{K_L C_e}{1 + \alpha_L C_e}$$

Donde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

C_e = concentración de soluto en el equilibrio.

q_o = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa.

b = constante de Langmuir, (L/g)

- **Modelo de Freundlich**

La isoterma de Freundlich fue originalmente empírica en la naturaleza, pero se interpretó más tarde como la adsorción a superficies heterogéneas o superficies de apoyo con diversos sitios de afinidades. Se supone que los sitios de unión más fuertes se ocuparon inicialmente, con la fuerza de unión y disminuye con el aumento del grado de ocupación del sitio. Incorporados constantes: K_F , que corresponde a la capacidad de unión; y N_F , que caracterizan a la afinidad entre el sorbente y sorbato (Vijayaraghan y Yun, 2008).

$$q_e = K_L C_e^{1/n_F} \dots\dots\dots \text{Ec. 6}$$

Donde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente.

C_e = concentración de soluto en el equilibrio.

K_F , $1/n$ F = constantes características del sistema.

- **Modelo Langmuir-Freundlich**

La ecuación de Langmuir-Freundlich es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A Bajas concentraciones de sorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de biosorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir, (Valencia Leal y colaboradores, 2012).

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \dots \dots \dots \text{Ec. 7}$$

Donde,

q_e = concentración de soluto por unidad de peso de biomasa.

C_e = concentración de soluto en la solución.

K_{LF} , a_{LF} , n_{LF} = constantes empíricas

6.7.1 Isotherma de biosorción de fluoruros y arsénico

El proceso de biosorción implica una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene las especies disueltas a ser adsorbidos (adsorbato). La cuantificación de las interacciones adsorbato-adsorbente es fundamental para la evaluación del biosorbente.

En la figura siguiente 23 se muestra el isoterma de adsorción en forma de curva de datos experimentales obtenidos de los procesos por lotes para fluoruros, fluoruros en presencia de

arsénico y arsénico en soluciones acuosas, en donde la cantidad de fluoruros retenido el biosorbente (SG-AL) es representado por q_e y C_e representa las concentraciones del soluto en equilibrio. En donde el biosorbente (SG-AL) demostró una capacidad máxima de adsorción de 0.33 mg F por g de biosorbente, 0.22 mg F/ g de biosorbente en presencia de arsénico y 4.0 mg As por g de biosorbente.

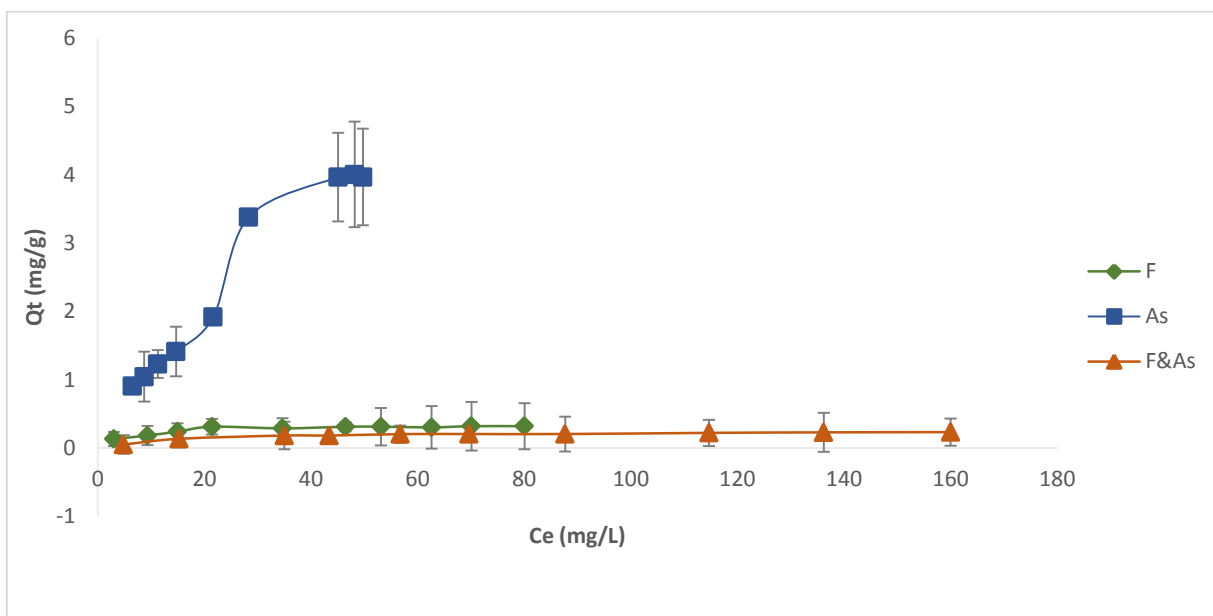


Figura 23. Isotermas de adsorción para SG-AL con F, As y F&As.

Para comparar las capacidades de adsorción de contaminantes, los fenómenos de adsorción se pueden expresar como curvas o isotermas de equilibrio. Estos pueden ser modelados por ecuaciones mecánicas o de forma empírica; el primero puede explicar, y predecir el comportamiento experimental, mientras que el segundo no refleja el mecanismo, pero puede reflejar las curvas experimentales (Moon Park, y colaboradores, 2010).

6.7.2 Modelos que describen la isoterma de Fluoruros

Los datos obtenidos a partir de la cinética de remoción, concentración óptima y pH, fueron aplicados para realizar las isotermas de fluoruros en solución y fluoruros en solución en

presencia de arsénico, los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos matemáticos más comunes: Langmuir, Freundlich y Langmuir- Freundlich.

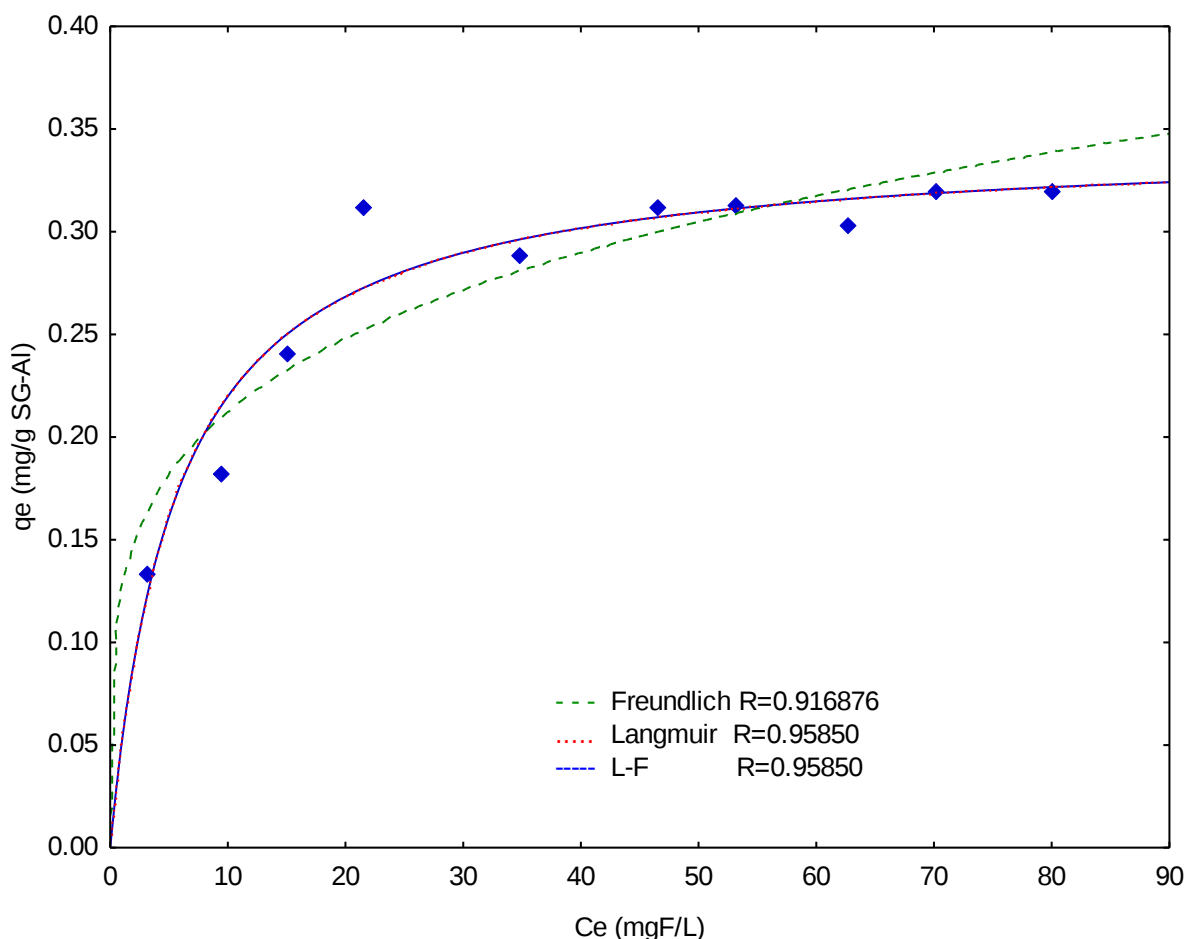


Figura 24. Modelo isotérmico aplicado al proceso de biosorción de F por SG-Al

La figura 24 presenta la gráfica de fluoruros ajustada a 3 modelos isotérmicos empíricos y la figura 25 representa la gráfica de fluoruros-As, siendo el modelo al que más se ajustaron el de Langmuir-Freundlich con un coeficiente de correlación para fluoruros de $R= 0.9585$ mientras que para Fluoruros en presencia de arsénico de $R=0.9934$ indicando con esto una biosorción heterogénea, debido a los diferentes sitios de adsorción, ya que los grupos funcionales que influyen poseen diferente energía, justificando los resultados obtenidos en FTIR en donde se describe diferentes mecanismos de unión del adsorbente por el adsorbato (SG-Al) comparando esto con los resultados obtenidos por Sánchez Sánchez en 2013 en donde remueve fluoruros en solución acuosa utilizando la semilla de guayaba modificada físicamente hasta pequeñas partículas. La adsorción de F^- por SG-Al puede estar dada por

mecanismos de biosorción debido a las características naturales de SG y por adsorción en donde influye la modificación de SG con Al.

Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados en el proceso de biosorción de F por SG-Al.

<i>MODELO</i>		<i>Isoterma de F</i>	<i>Isoterma de F⁺ / As</i>
<i>Langmuir</i>	q ₀ (mg/g)	0.3445	0.2516
	b (L/mg)	0.1761	0.0680
	R	0.9168	0.9934
<i>Freundlich</i>	K _f	0.1265	0.0601
	n	4.4512	3.5769
	R	0.9585	0.9423
<i>Langmuir-Freundlich</i>	KLF	43.06	2.488
	a _{LF}	129.98	9.89
	N	709.57	145.39
	R	0.9585	0.9934

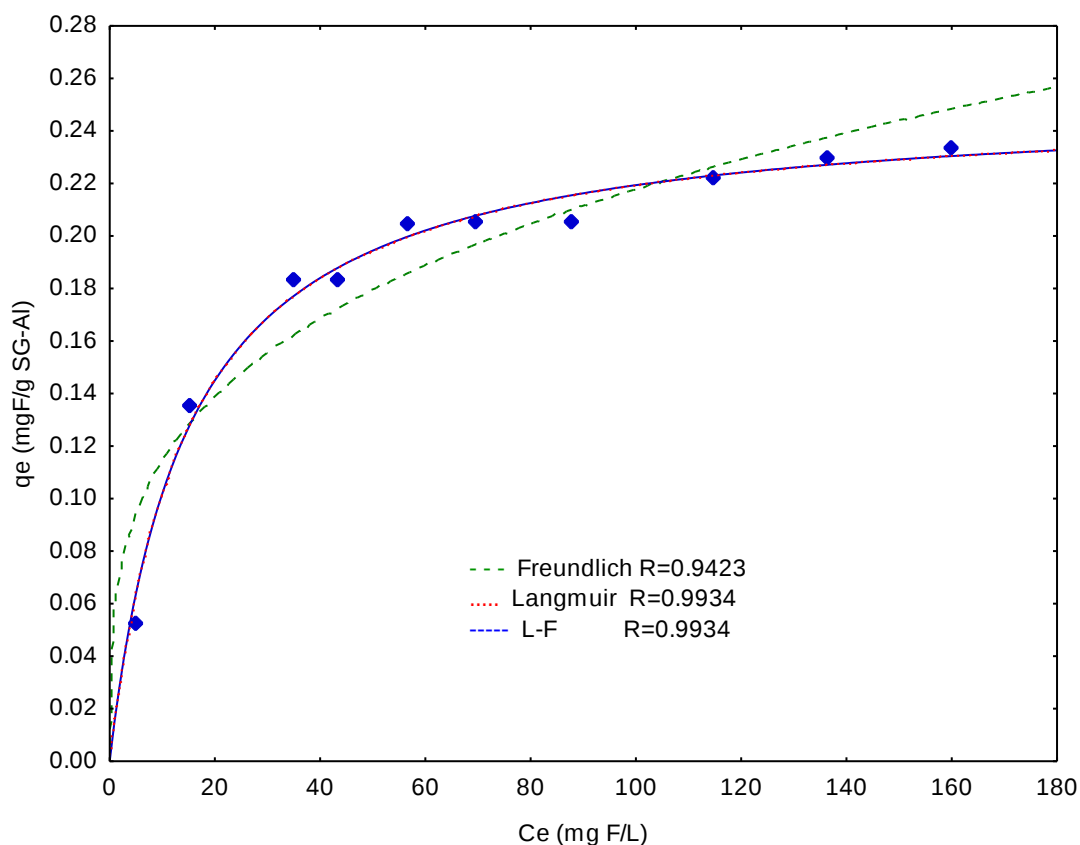


Figura 25. Capacidad de adsorción de fluoruros en solución acuosa en presencia de arsénico por (SG-Al).

6.7.3 Modelos que describen la isoterma de adsorción de Arsénico.

La capacidad máxima de adsorción de As demostrada por SG-Al fue de 4 mg As/ g de biosorbente, y el ajuste de datos experimentales a los modelos empíricos demostró que la adsorción fue de tipo heterogénea con una correlación de 0.9815 para el modelo de Langmuir-Freundlich siendo un sistema heterogéneo. Este valor nos indica que el biosorbente SG-Al tiene una muy buena capacidad de remoción de arsénico en un sistema acuoso. En la figura 26 se muestra el ajuste a los modelos empíricos.

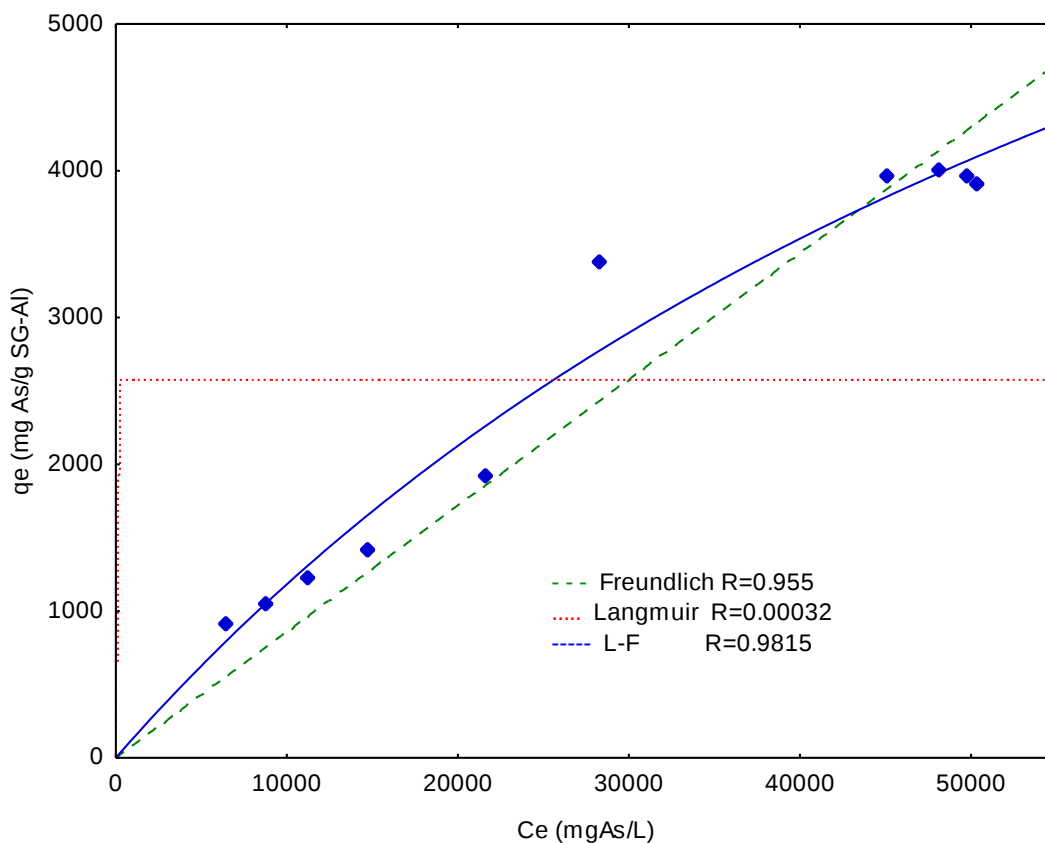


Figura 26. Modelo isotérmico aplicado al proceso de biosorción de arsénico en solución acuosa por (SG-Al).

Tabla 10. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados en el proceso de biosorción de arsénico por SG-Al.

<i>MODELO</i>		<i>Isoterma de As</i>
<i>Langmuir</i>	q_0 (mg/g)	2.5753
	b (L/mg)	14.3668
	R	0.00032
<i>Freundlich</i>	K_f	0.009.931
	n	0.11552
	R	0.955
<i>Langmuir-</i>	K_{LF}	0.011994
	a_{LF}	0.0000011
	N	0.090.03

<i>Freundlich</i>	R	0.9815
-------------------	---	--------

6.7.4 Comparación con otros adsorbentes

Tabla 11. Comparación de capacidades máximas de adsorción de As y F⁻ para distintos adsorbentes.

Adsorbente	Contaminante	Q _{max} (mg/g)	pH	Referencia
SG-Al	F ⁻	0.33	6	Este trabajo
SG-Al	F ⁻ & As	0.22	6	Este trabajo
SG-Al	As	4.0	6	Este trabajo
Trigo	As	0.99	7.8	Akta y Shoaib 2012
Arroz	As	0.99	7.8	Akta y Shoaib 2012
Zeolita (ZFA)	As	5.1	6	WeiQiu et al 2007
ZFA-Al	As	34.5	6	WeiQiu et al 2007
Aserrín-Fe	As	12.8	4	López Leal 2012
Escoria horno	As	4.04	---	Branislava et al 2013
Cenizas	As	0.194	6.9	Bertochi 2006
Conchas de cangrejo-Acidas	As	8.25	2.5	Hansen 2007
Zeolita-Al	F ⁻	10.25	5.5	Solache et al 2013
Quitosan	F ⁻	2.08	---	WeiMa 2007
S-G	F ⁻	16.5	5-8	Valencia Leal 2012
Bohemita	F ⁻	2.05	4.5-7.5	Solache et al 2012
Polvo de SG	F ⁻	15.6	---	Sanchez-Sanchez 2013
Atalpigita-Al	F ⁻	14.7	7	Yuh-Shan Ho 2009
Arroz-Al	F ⁻	9	7	VivecGanvir 2011
Alumina-ácida	F ⁻	8.4	3.6	Vaishali Tomar 2013
Siderita sintética	F ⁻	1.77	4.9	Vaishali Tomar 2013

La tabla 11 muestra una comparación de las capacidades de adsorción entre distintos materiales. Se puede observar que, para el caso del As, la SG-Al presenta una capacidad

relativamente alta de biosorción en comparación con otros biosorbentes. Para el caso de los fluoruros, se puede observar que la capacidad de la SG-Al es relativamente baja en comparación con materiales del mismo tipo. Sin embargo, se puede observar también que la SG-Al puede remover simultáneamente ambos contaminantes, y no se observa una disminución significativa de la capacidad de remoción de fluoruros cuando está presente el As.

CAPÍTULO VII CONCLUSIONES

- La semilla de guayaba modificada con aluminio (SG-Al) tiene la capacidad de remover As y F de soluciones acuosas cuando estos se presentan de manera simultánea en dicha solución.
- La SG-Al tiene una alta capacidad de remoción de As cuando se encuentra solo en una solución acuosa.
- La SG-Al tiene una buena capacidad de biosorción de fluoruros cuando no tiene competencia con otros iones en solución acuosa y, además, su comportamiento es estable.
- La semilla de guayaba modificada mostró cambios en grupos funcionales que se caracterizan por la adsorción con metales, con respecto a la semilla natural.
- La biosorción de fluoruros con SG-Al alcanzó el equilibrio de manera relativamente rápida; mientras que para el arsénico sí presentó una velocidad de biosorción significativamente alta.
- El modelo de pseudo-segundo orden es el que describe de mejor forma los datos de cinética de biosorción para ambos contaminantes.
- El modelo Langmuir-Freundlich es el que mejor describe las relaciones de equilibrio de biosorción de As y F⁻ para SG-Al, lo cual implica heterogeneidad del proceso.
- La biosorción de fluoruros en presencia de As no presenta un cambio significativo.

BIBLIOGRAFIA

- Akhtar y A. Shoaib. 2012. Biosorption, solution to As(V) pollution. The journal of Animal & Plant sciences, 22(3) pp. 659-654
- Amit Bahatnagar, A K Minocha .2006. Convetional an non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. Indian Journal of Chemical Technology Vol. 13, pp. 203-217.
- Banjeev Chaudhari, P. Ratna Kumar, Kartic C. Khilar, S.P. Mahajan. 2004. Removal of arsenic from wáter by electrocoagulation. Chemosphere 55 1245-1252
- Bertochi, A.F., Ghiani, M., Paretti, R., and Zucca A. 2006. Red mud and flyash for the remediation of mine cites contaminated with As, Cd, Pb and Zn. J Hazardous materials. 134 (1-3). 112-119
- Brajesh K. Shrivastava and A. Vani. 2009. Comparative Study of Defluoridation Technologies in India. Asian J. Exp. Sci. Vol 23 No. 1; 269-274
- Branislava M. Lekić, Dana D. Marković, Vladana N. Rajaković, T. Ognjanović, Aleksandar R. Yukić, and Ljubinka V. Rajaković. 2013. Arsenic Removal from Water Using Industrial By-Products. Journal of Chemistry, ArticleID121024, 9 pages
- Bohumil Volesky. 2007. Biosorption and me. Water Research 41:40 17- 4029
- CONAGUA, 2001. NMX-AA-077-SCFI-2001, ANÁLISIS DE AGUAS DETERMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (CANCELA A LA NMX-AA-077-1982). Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-077-SCFI-2001.pdf>
- Cortés-Martínez, V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos, and I. García-Sosa. 2004. Evaluación of natural and surfactant-modified Zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions. Separation science and technology vol. 39, No. 11, pp. 2711-2730.

- Cortés-Martínez, Valencia-Trejo, M. Villicaña-Méndez, R. Alfaro-Cuevas, Villanueva, M.G. Garnica-Romo. 2010. Effect of temperature on the removal of arsenate from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles. Journal of applied sciences in environmental sanitation. Volume 5, Number 2: 171-184
- Cossich ES. Tavers CRG, Ravagnani TMK. 2002. Biosorption of Cr(III) by *Sargassum* sp. Biomass. Electron J Biotechnol 5(2):133-40.
- Elizabeth C. Butler, Junyi Du, David A. Sabatini. 2014. Synthesis, characterization, and evaluation of simple aluminium-base adsorbents for fluoride removal from drinking water. Chemosphere 101, 21-27
- EPA. 2014. www.water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm
- Ernesto Gonzáles Gaona, J. Saúl Padilla Ramírez, Luis Reyes Muro, Miguel A. Perales de la Cruz y Francisco Esquivel Villagrana. 2002. Guayaba su cultivo en México. Inifap. ISBN 970-93214-0-4
- Estrada, O.P.A. 2009. Evaluación de las alternativas para la remoción de arsénico en el agua potable. Aquaforum 13: 10-13
- Hansen, H. K., Bibeiro, A., and Mateus, E. 2006. Biosorption of arsenic (V) with *Lessonia nigrescens*. Minereng. 19(5), 486-490
- Hernandez-Guerrero J.G., Constantino Ledesma-Montes, M. Cardiel-Nieves, J. de la Fuente-Hernandez, D. Jumenez-Farfán (2005). Fluoride levels in México city's water supplies. Rev. Int. Contam. Ambiente 21(1) 17-22
- Hidalgo-Vázquez, A. R, 2010. Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio). Tesis de Licenciatura, Facultad de Biología, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia Michoacán, México.
- Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y.; McKay, G. (2001) Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. Sep. Sci. Technol. 36 (2), 241–261.

- Ho, Y.S.; McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465
- Jiménez, C, B.E.2002. *Contaminación Ambiental en México*. Editorial LIMUSA. México. 33-42pp.
- Jiuhul Qu, Ruiping Liu, Wenix Gong, Huachun Lan, Tianming Yang, Huijuan Liu. 2012. Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: competitive adsorption effects. *Separation and purification technology* 29, 100-105.
- Moon Park Jong, Dongheek Park, Yeoung-Sang Yun. 2010. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15: 86-102
- Kumari Parul Sharma, Shalni Srivastava. 2005. Arsenic Removal from the Aqueous System Using Plant Biomass: a Bioremedial. Approach. *Ind Microbial Biotechnol* 32:521-526.
- Lars Järup. 2003. Hazard of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68: 167-182.
- López Leal, Raúl Cortés, Ruth Alfaro Cuevas Villanueva, Hector Eduardo Martínez Flores, and Consuelo de Jesús Cortés Penagos. 2012. “Arsenate sorption by iron-modified pine sawdust in batch systems: kinetics and equilibrium studies. *Bio Resources* 7(2), 1389-1404.
- Meenakshi, R.C. Maheshwari. 2006. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials B* 137 156-463
- Minaxi B. Lohani, Amarika Singh, Rupainwar, Dar. 2008. Studies of efficiency of guava (*Psidium guajava*) bark as bioadsorbent for removal of Hg (III) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 159, 2-3 pp. 626-629.

- Miretzky, P. y Fernandez-Cirelli, A. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lingo cellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010): 1–19.
- Mishra S.P., M Das and U.N. Dash. 2010. Review on adverse effects of water contaminants like arsenic, fluoride, phosphate and their remedation. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 69, pp.249-253
- Modificación a la Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA1-1994 Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 3rd edn, volumen 1, recommendations.
- Páez, A. 2008. Evaluación de la concentración de arsénico y calidad del Agua subterránea en función de su manejo en la cuenca de Cuitzeo, Michoacán. Tesis de Licenciatura Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México 66pp.
- Philip Branduber. 1998. Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination* 117 1-10.
- Ponnusami, S.Vikram, S.N. Srivastava. 2008. Guava (*psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, volume 152, issue 1, pp. 276-286.
- Quaiser, S., Saleemi, A.R., Umar, M. 2009. Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 12:1-6.
- Raj Kishore Patel, Sandip Mandal, Manaj Kumar Sahu. 2013. Adsorption studies of arsenic (III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43). *Water Resources and Industry* 4 51-67
- SAGARPA. (2013, ENERO). PRODUCCION DE GUAYABA A NIVEL NACIONAL. Disponible en:

http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=240.

- Sánchez-Sánchez Hugo Alberto, Raúl Cortes Martínez, Ruth Alfaro Cuevas Villanueva. (2013). Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Mechanically Modified Guava Seeds. International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR) Volume 11, No 1, pp 159-172
- Satish Kumar M., Binupriya, K. Swaminathan, J-G. Choi, Sei-Eck Yun. 2008. Arsenite Sorption in Liquid-Phase by *Aspergillus fumigatus*: Adsorption Vates and Isotherm Studies. World Journal Microbiol Biotechnol 24:1813-1822H
- Smedly y Kinniburgh. 2002. Areview of the source behaivior and distribution on arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17(5): 517-568
- Solache Ríos, TeutliSequira, Martinez Miranda, Linares Hernandez. 2013. Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions. Journan of Colloid and interface science, 418, 254-260
- Solache-Ríos, J. Jiménez-Becerril and I. García-Sosa, “Fluoride removal from aqueous solutions by boehmite,” Water Air Soil Pollut., vol. 223, pp. 1073-1078, March 2012
- Stanley E. Manahan. 2007. Introducción a la química ambiental. Editorial Reverté UNAM
- Suleman Qaiser, Anwar R. Saleemi y Muhammad Mahmood Ahmood. 2007. Heavy metal uptake by agro based waste materials. Electronic Journal of Biotechnology ISSN: 0717-3458
- SushreeSwarupaTripathy, Jean-Luc Bersillon, Krisha Gopal. 2006. Removal of fluoride from drinking water by adsorption on to alum-impregnated activated alumina. Separation and Purification Technology SO 310-31
- S. Cernanský, M. Urik, P. Littera, J Sevc, M. Kolencik. 2009. Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solution Using Chemically Midified Swdust of Spruce (Piceaabies): Kinetics and Isotherm Studies. Envron. Sci Tech, 6(3), 451-456.
- Valencia-Leal, R. Cortés-Martinez, R. Alfaro-Cuevas – Villanuena. 2012. Evaluation of Guava Seeds (*Psidium guajava*) As a Low-Cost Biosorbent for the

Removal of Fluoride from Aqueous Solutions. International Journal of Engineering Research and Development, pp.69-76

- Vania M. Marín Rangel, Raúl Cortés Martínez, Ruth Alfaro Cuevas Villanueva, Ma. Guadalupe García Romo, y Héctor Eduardo Martínez Flores. 2012. As (V) Biosorption in an Aqueous Solution Using Chemically Treated Lemon (*Citrus aurantifolia swingle*). Residues.
- VaishaliTomar and Dinesh Kuma. 2013. Acritical study of efficiency of different materials form fluoride removal from aqueous media. Chemistry central journal 7:51
- Vania Marín Rangel. 2001. Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia varswingle*). Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México
- Vijayarghavan, Yeung-Sang Yun. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnology advances 26, 266-291.
- Vivek Ganvir, Kalyn Das. 2011. Removal of fluoride from drinking water using aluminium hydroxi decated rice huskash. J. Hazardous materials 185, 1287-1294.
- Walter Mamani Q. Nelly Suárez R. Claudia García T. 2003. Contaminación del Agua e impacto por actividad hidrocarburifera en agua ragüe. Fundación PIEB
- Wei Qiu, Ying Zheng. 2007. Arsenate removal from water an alumina-modified zeolite recovered from flyash. Journal of Hazardous materials 148, 721-726
- Word Health Organization. 2011. Guidelines for drinking water quality – 4thed. NLM classification: WA 675.
- Yuh-Shan Ho, Jing Zhang, Shaodong Xie. 2009. Removal of fluoride ions from aqueous solution using modified attapulgit as adsorbent. Journal of Hazardous materials 165, 218-222
- Zapién Serrano 2013. Biosorción de Cr(VI) en solución acuosa utilizando cáscara de membrillo, en un sistema por lotes. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México.

- V. Tomar and D. Kumar (2013). A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. Chemistry Central Journal 2013, 7:51.
- S. Venkata ohan, S.V. Ramanaih, B. Rajkmomar, P.N. Sarma (2007) Removal of the fluoride aqueous phase by biosorption on to algal biosorbent spirogym sp. Io2: Sorption mechanism elucidation. Journal of Hazardous Materials 121C(2007) 465-474

Kumari P., P. Sharma, S. Srivastava, and M. M. Srivastava (2005) Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremediation approach J. Indus. Microbiol Biotechnol. 32 (11-12):521-526

- Murugan and Sbramania 2006 Studies on defluorination of water by tamarind seed, on unconventional biosorbent. Journal of water and Health (04.4) 20

S. Akhtar and A. Sheib (2012). Biosorption, solution to As(v) pollution. The journal of Animal and Plant Sciences, 22(3): pg. 659-664

Shafique, U. A. Ijaz, M. Salman, M. waheed uz Zuman N. Jamil, R. Rehman, and A. Javaid (2011) Removal of arsenic from water using pine leaves