



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

“Remoción de arsénico de disoluciones acuosas mediante un compuesto de alginato modificado con nanopartículas de hierro”

TESIS

Para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta

Bióloga María Soledad Ruiz Mora

Directora de Tesis:

Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva

Co Directora de Tesis:

Dra. Verónica Martínez Miranda

Morelia, Michoacán; septiembre de 2018



**DR. LUIS OCHOA FRANCO
COORDINADOR GENERAL DE
LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E**

Por este conducto nos permitimos comunicarle que después de haber revisado el manuscrito final de la Tesis Titulada: **“Remoción de arsénico de disoluciones acuosas mediante un compuesto de alginato modificado con nanopartículas de hierro”** presentado por la **Biol. María Soledad Ruiz Mora** con matrícula **0908361H**, consideramos que reúne los requisitos suficientes para ser publicado y defendido en Examen de Grado de Maestra en Ciencias:

Sin otro particular por el momento, reiteramos a usted un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Morelia, Michoacán; a 13 de agosto de 2018.

MIEMBROS DE LA COMISIÓN REVISORA

**Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva
Directora de Tesis**

**Dra. Verónica Martínez Miranda
Co-Directora**

Dr. Raúl Cortés Martínez

M.C. Abril Munro Rojas

Dr. Marcos José Solache Ríos



Porque la determinación es la llave de todos los sueños...

Es preciso saber lo que se quiere; cuando se sabe, hay que tener el valor de decirlo, y cuando se dice, es menester tener el coraje de realizarlo

Marcel Mart.

DEDICATORIA

Esta tesis la dedico a mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo a mis hermanas y sobrinos, que son lo más preciado e importante que tengo en la vida y que han contribuido para abatir cualquier obstáculo que impidiera cumplir mi sueño.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente a mi asesora Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva, por haber confiado en mí, por su gran apoyo y motivación, por las facilidades otorgadas, por su amistad y su paciencia durante la realización de este trabajo, todo un ejemplo a seguir.

A mi Co-asesora la Dra. Verónica Martínez Miranda por haber aceptado a participar en este proyecto, por compartir su conocimiento, pero sobre todo por el tiempo dedicado a hacer las correcciones y sugerencias correspondientes a éste trabajo.

Al Dr. Raúl Cortés Martínez, por su apoyo en asesorías y dudas presentadas durante la elaboración del trabajo, por la paciencia mostrada durante el proceso, por sus consejos, por su sabiduría y sobre todo por su amabilidad a la hora de transmitir su conocimiento.

A los miembros de la mesa sinodal a la M.C. Abril Munro Rojas y el Dr. Marcos José Solache Rios por su constante participación en las evaluaciones, por sus comentarios y sugerencias que sirvieron para enriquecer y culminar el trabajo.

Al Laboratorio de Espectrofotometría de Absorción Atómica del Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas y al laboratorio de Ambiental del Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

A la Dra. María Alcalá de Jesús encargada del laboratorio de Edafología de la Facultad de Biología por permitirme usar los equipos y material del laboratorio para la realización de este trabajo de investigación.

A mi hermosa familia que amo demasiado, en especial a mi madre Ma. Soledad Mora Torres, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor y comprensión.

A mi padre Gildardo Ruiz Prado, por ser el pilar de la familia y porque siempre ha confiado en mí, por nunca cortar mis alas si no al contrario siempre fortaleciéndolas con su ejemplo de perseverancia y constancia que lo caracteriza y que me ha inculcado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y sobre todo por su amor.

A mis hermanas Martha, Adriana y Suguey Ruiz Mora, por estar conmigo y apoyarme siempre, me han guiado, consentido y apoyado en lo que me he propuesto y sobre todo han sabido corregir mis errores cuando ha sido necesario, las quiero mucho.

A mis sobrinos Jesús, Arilene, Francisco, Adán, Víctor, Agustín, Gael y Abraham, por siempre motivarme a seguir adelante y para que vean en mí un ejemplo a seguir.

A mis amigas y compañeras de trabajo en el laboratorio a las Biol. Sandra, Ana Dilia y Blanca Karina. Saben lo valiosas que son para mí, porque me han acompañado a lo largo de este viaje tan maravilloso que es el del conocimiento, comenzando con la Licenciatura como Biólogas, compartiendo momentos y experiencias inolvidables que me han ayudado a crecer tanto personal como profesionalmente, por sus consejos por sus comentarios que contribuyeron a la mejora de este trabajo, sin duda alguna son parte de mi vida y agradezco infinitamente el día que las conocí sin ustedes no habría sido lo mismo.

A la MC. Selene Anaid Valencia Leal por su ayuda en el análisis de las muestras, por su valioso tiempo compartido, su paciencia, y sobre todo por su amistad, para que perdure por muchos años.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por aceptarme dentro de la beca que permitió mi desarrollo profesional dentro de la maestría.

A todos y cada uno de ustedes GRACIAS...

CONTENIDO

ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo general.....	3
2.2. Objetivos particulares.....	3
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS.....	3
CAPÍTULO 4. JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPÍTULO 5. MARCO TEÓRICO.....	5
5.1. El agua.....	5
5.2. Contaminación del agua.....	5
5.3. Contaminación del agua por arsénico.....	6
5.4. Normatividad de contenido de arsénico en agua.....	8
5.5. Arsénico en agua en la República Mexicana.....	8
5.6. Efectos del arsénico en la salud.....	10
5.7. Contaminación del agua por arsénico en el estado de Michoacán.....	11
5.8. Arsénico.....	11
5.9. Métodos de remoción de arsénico en agua.....	13
5.10. Procesos de sorción.....	13
5.10.1 Biosorción.....	14
5.11. Mecanismos involucrados en la biosorción.....	14
5.12. Cinética de biosorción.....	15
5.12.1 Etapas del proceso de biosorción.....	15
5.13. Modelos cinéticos de procesos de biosorción.....	16
5.13.1. Modelo cinético de Elovich.....	16
5.13.2. Modelo cinético de primer orden (Lagergren).....	17
5.13.3. Modelo cinético de Pseudo-segundo orden (PSO).....	17
5.14. Equilibrio de biosorción.....	18

5.15. Modelos de isothermas de biosorción.....	19
5.15.1. Isotherma de Freundlich.....	20
5.15.2. Isotherma de Langmuir.....	21
5.15.3. Isotherma de Langmuir-Freundlich.....	22
5.16 Procesos termodinámicos.....	23
5.16.1 Energía libre de Gibbs.....	23
5.16.2 Entalpía de biosorción.....	24
5.17. Factores que influyen en el proceso de biosorción.....	25
5.17.1 El pH.....	25
5.17.2. Temperatura.....	25
5.17.3. Concentración de biomasa.....	26
5.17.4. Sitios de unión.....	26
5.17.5. Efecto tamaño de Partícula.....	26
5.17.6. Efecto concentración inicial del metaloide.....	26
5.17.7. Velocidad de agitación.....	27
5.17.8. Competencia aniónica.....	27
5.18. Procesos de pretratamiento del biosorbente.....	27
5.18.1 Modificación magnética.....	28
5.18.2. Óxidos metálicos.....	28
5.19. Biosorbentes.....	28
5.19.1. Alginato.....	29
CAPÍTULO 6. ANTECEDENTES.....	31
6.1. Estudios de remoción de arsénico con biosorbentes.....	31
6.2. Estudios de alginato como biosorbente.....	32
CAPÍTULO 7. METODOLOGÍA.....	34
7.1 Esquema de la fase experimental.....	34
7.2. Preparación del biosorbente.....	35
7.3. Modificación mediante nanopartículas de FeO.....	35
7.3.1 Preparación de las nanoparticulas.....	35
7.3.2. Magnetización del material.....	35
7.4. Caracterización del biosorbente.....	36

7.4.1. Microscopía electrónica de barrido	36
7.4.2. Espectroscopía de infrarrojo.....	36
7.4.3. Determinación del Potencial Zeta (ζ).....	37
7.5. Experimentos de biosorción.....	37
7.5.1. Cinética de biosorción de As(V)	37
7.5.2. Efecto de la concentración de biosorbente	38
7.5.3. Influencia del pH.....	38
7.5.4. Isotermas de biosorción.....	39
7.5.5. Determinación de arsénico	39
CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
8.1 Caracterización del Biosorbente	40
8.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	40
8.1.2. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
8.1.3. Potencial Zeta (ζ)	57
8.2. Cinética de biosorción de As(V).....	58
8.2.1 Modelos cinéticos que describen el proceso de biosorción.....	59
8.2.2. Parámetros de modelos cinéticos	61
8.3. Efecto de la concentración de biosorbente.....	62
8.4. Influencia del pH en la biosorción de As(V)	63
8.5. Isotermas de biosorción de As(V).....	65
8.6. Modelos de isotermas	68
8.6.1. Modelos de Isoterma 25 °C.....	68
8.6.2. Modelos de Isoterma 35 °C.....	70
8.6.3. Modelos de Isoterma 45 °C.....	70
8.6.4. Parámetros de modelos isotérmicos	71
8.7. Cinética de biosorción de As(V) con AlgFe.....	73
8.7.1. Modelos cinéticos que describen el proceso de biosorción.....	74
8.7.2 Parámetros de modelos cinéticos	75
8.8. Efecto de la concentración de biosorbente.....	76
8.9. Influencia del pH en la biosorción de As(V)	76
8.10. Isotermas de biosorción de As(V)	79

8.11. Modelos de isothermas	80
8.11.1. Modelos de Isotherma 25 °C.....	80
8.11.2. Modelos de Isotherma 35 °C.....	81
8.11.3. Modelos de Isotherma 45 °C.....	82
8.11.4. Parámetros de modelos isotérmicos	83
8.12. Determinación de los parámetros termodinámicos.....	85
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES.....	89
RECOMENDACIONES	90
LITERATURA CITADA	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de acuíferos con problemas de arsénico en el mundo (Smedley y Kinniburgh, 2002).....	7
Figura 2. Localidades con presencia de arsénico en las aguas subterráneas de México.....	9
Figura 3. Diagrama de especiación química del arsénico (Smedley y Kinniburgh, 2002).....	12
Figura 4. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez, 2007).....	16
Figura 5. Clasificación de las isotermas de biosorción: I) Langmuir, II) BET, III y V) Freundlich, IV) Gibbs, VI) Escalonada.....	19
Figura 6. Modelos frecuentes de isotermas de biosorción.....	20
Figura 7. (a) Estructura de un segmento de cadena de alginato (MGMM), (b) estructura de los epímeros más estables de cada monómero y (c) modelo de caja de huevos de interacción entre unidades GG y un catión metálico (rojo). (Tomado de Fernández-d 2014).....	30
Figura 8. Diagrama de bloques de la fase experimental.....	34
Figura 9. Micrografía de AlgN (A y B) y AlgFe (C y D) 50x y 1000x.....	40
Figura 10. a) Micrografía de una muestra AlgN a 50x b) Micrografía de esferas de alginato con nanopartículas de FeO en la superficie.....	41
Figura 11. Micrografía de las nanopartículas de FeO (a y b) (5000x y 50 000x).....	42
Figura 12. Análisis puntual (EDS) de las nanopartículas de FeO.....	42
Figura 13. Análisis puntual (EDS) de AlgN.....	43
Figura 14. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de AlgN. a mapeo total, b: carbono, c : oxígeno, d : calcio, e: cloro y f: sodio.....	45
Figura 15. Mapeo de AlgN saturada con As.....	45
Figura 16. Análisis puntual (EDS) realizado a la muestra AlgAs.....	46
Figura 17. Análisis puntual (EDS) realizado al AlgFe.....	47
Figura 18. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de AlgFe. a mapeo total, b: calcio, c: oxígeno, d : cloro, e: sodio, f: hierro y g: carbono.....	48

Figura 19. Mapeo de AlgFe saturada con As a 150x.....	49
Figura 20. Análisis puntual (EDS) realizado a la muestra AlgFeAs.....	50
Figura 21. Espectrograma de AlgN antes y después del proceso de biosorción.....	51
Figura 22. Espectrograma de AlgFe antes y después del proceso de biosorción.....	54
Figura 23. Posibles mecanismos de biosorción de hierro y los iones de arsénico en materiales enriquecidos con hierro (Tomado de Iliná <i>et al.</i> , 2009).....	56
Figura 24. Potencial zeta AlgN.....	57
Figura 25. Potencial zeta AlgFe.....	58
Figura 26. Cinética de adsorción de As(V) con AlgN a 25°C.....	59
Figura 27. Modelos cinéticos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN.....	60
Figura 28. Concentración de biosorbente con AlgN.....	63
Figura 29. Diagrama de distribución de especies de As(V) en solución acuosa.....	64
Figura 30. Efecto de pH en la remoción de As(V) con AlgN.....	64
Figura 31. Capacidad de biosorción de As(V) con AlgN a diferentes temperaturas.....	66
Figura 32. Sistema de clasificación de isotermas según Giles <i>et al.</i> , 1973.....	67
Figura 33. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN a 25 °C.....	69
Figura 34. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN a 35 °C.....	70
Figura 35. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN a 45°C.....	71
Figura 36. Cinética de biosorción de As(V) con AlgFe a 25°C.....	73
Figura 37. Modelos cinéticos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe.....	74
Figura 38. Concentración de biosorbente con AlgFe.....	76
Figura 39. Efecto de pH en la remoción de As(V) con AlgFe.....	77
Figura 40. Capacidad de biosorción de As(V) con AlgFe a diferentes temperaturas.....	79

Figura 41. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe a 25 °C.....	81
Figura 42. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe a 35 °C.....	82
Figura 43. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe a 45 °C.....	83
Figura 44. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la biosorción de As(V) en AlgN.....	86
Figura 45. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la biosorción de As(V) en AlgFe.....	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límite máximo de concentración de arsénico en agua potable.....	8
Tabla 2. Resultados del análisis puntual de las nanopartículas de FeO.....	43
Tabla 3. Resultados del análisis puntual AlgN.....	44
Tabla 4. Resultados del análisis puntual AlgAs.....	46
Tabla 5. Resultados del análisis puntual AlgFe.....	47
Tabla 6. Resultados del análisis puntual AlgFeAs.....	50
Tabla 7. Longitudes de onda en FTIR para AlgN y sus grupos funcionales.....	52
Tabla 8. Longitudes de onda en FTIR para AlgFe y sus grupos funcionales.....	54
Tabla 9. Valores de los parámetros y/o constantes cinéticas para AlgN.....	61
Tabla 10. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para As(V) con AlgN.....	72
Tabla 11. Valores de los parámetros y/o constantes cinéticas para AlgFe.....	75
Tabla 12. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para As(V) con AlgFe.....	84
Tabla 13. Capacidades de biosorción de diferentes biosorbentes en sistemas tipo lote.....	85
Tabla 14. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de As(V) en AlgN.....	86
Tabla 15. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de As(V) en AlgFe.....	87

RESUMEN

El arsénico y sus compuestos se convierten en un problema ambiental cuando sus concentraciones en el medio afectan la salud humana y los ecosistemas, en ciertas regiones existe evidencia epidemiológica de alteraciones a la salud ante el consumo prolongado de aguas arsenicales. En este trabajo se investigó la sorción de As(V) por esferas de alginato natural (AlgN) y alginato modificado con hierro (AlgFe) a partir de soluciones acuosas en sistemas por lotes. Se evaluaron los parámetros cinéticos, isotérmicos y termodinámicos. Así mismo, se caracterizó el material mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Potencial Zeta (ζ). Los resultados experimentales de las cinéticas se ajustaron a modelos matemáticos obteniendo que el modelo matemático que mejor describe las cinéticas de remoción de As(V) para ambos sistemas es el modelo de Pseudo segundo orden, lo cual en conjunto con la caracterización de IR indican un mecanismo de quimisorción. En cuanto a las isotermas de biosorción estas se ajustaron también a diferentes modelos para explicar el comportamiento del sistema; se obtuvo que los modelos de Freundlich (F) y Langmuir-Freundlich (L-F) describen adecuadamente el proceso de biosorción de As(V) para los dos materiales bajo estudio; lo cual indica que la biosorción es un fenómeno de superficie y se relaciona con una biosorción heterogénea, lo que sugiere que el material tiene sitios disponibles con diferentes energías de adsorción, relacionados con grupos funcionales involucrados en la remoción de As(V), entre los cuales destacan los grupos hidroxilo y carboxilo. También se encontró que a pH ligeramente ácidos entre 5 y 6 se obtuvo una mayor remoción. De acuerdo con los parámetros termodinámicos, para ambos sistemas el proceso de biosorción de As(V) está controlado por un proceso endotérmico. Sin embargo, la interacción entre adsorbato-adsorbente al utilizar AlgFe puede llegar a ser un proceso reversible, lo cual favorece para un proceso de regeneración del material que surge como resultado de la magnetización al contrario de AlgN.

Palabras Clave: Tratamiento, agua, biosorción, alginato, arsénico.

ABSTRACT

Arsenic and its compounds become an environmental problem when its concentrations in the environment affect human health and ecosystems. In certain regions, there is epidemiological evidence of alterations to health due to the prolonged consumption of arsenical waters. In this work we investigated the sorption of As(V) by spheres of natural alginate (AlgN) and iron-modified alginate (AlgFe) from aqueous solutions in batch systems. The kinetic, isothermal and thermodynamic parameters were evaluated. Likewise, the material was characterized using the technique of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Zeta Potential (ζ). The experimental results of the kinetics were adjusted to mathematical models obtaining that the mathematical model that best describes the kinetics of As (V) removal for both systems is the Pseudo second order model, which in conjunction with the IR characterization indicate a chemisorption mechanism. As regards the biosorption isotherms, they were also adjusted to different models to explain the behavior of the system; it was obtained that the models of Freundlich (F) and Langmuir-Freundlich (L-F) adequately describe the biosorption process of As (V) for the two materials under study; which indicates that biosorption is a surface phenomenon and is related to a heterogeneous biosorption, which suggests that the material has available sites with different adsorption energies, related to functional groups involved in the removal of As (V), among the which highlight the hydroxyl and carboxyl groups. It was also found that at a slightly acidic pH between 5 and 6, greater removal was obtained. According to the thermodynamic parameters, for both systems the biosorption process of As (V) is controlled by an endothermic process. However, the interaction between adsorbate-adsorbent when using AlgFe can become a reversible process, which favors a process of regeneration of the material that arises as a result of magnetization in contrast to AlgN.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de ciertas especies aniónicas o elementos traza, pueden considerarse como contaminantes del agua cuando sobrepasan ciertos niveles. Además, su bioacumulación se convierte en un problema ambiental cuando sus concentraciones en el medio empiezan a afectar la salud humana y los ecosistemas, como es el caso del arsénico (Manahan, 2007; Lito *et al.*, 2012).

El arsénico es un elemento que se encuentra comúnmente en la atmósfera, suelo, rocas, agua natural y organismos. Sus diferentes formas y comportamiento versátil, explican la preocupación existente a nivel mundial acerca de este metaloide potencialmente tóxico (Min y Hering, 1997; Escudero *et al.*, 2008), por lo que la EPA (Environmental Protection Agency) marca los correspondientes límites permisibles en agua potable de 0.01 mg/L (EPA, 2008). En algunas zonas del territorio nacional se ha detectado el arsénico en concentraciones superiores a estos límites permisibles que marcan los correspondientes criterios de calidad del agua (Vega, 2001).

Los métodos conocidos para tratamiento de agua contaminada con arsénico son coagulación-floculación, filtración, precipitación, ósmosis inversa e intercambio iónico. El problema radica que son procesos complicados, costosos, que implican un mantenimiento (regeneración y limpieza) y generan residuos secundarios. Por lo anterior, la técnica basada en adsorción, a menudo se considera la más prometedora, ofrece varias ventajas incluyendo una operación simple y estable, manejo fácil de residuos, ausencia de reactivos añadidos, costos de operación generalmente bajos y requiere de poco tiempo de tratamiento (Bhatnagar y Sillanpaa, 2009; Sousa, *et al.*, 2015).

Actualmente las investigaciones se centran en mejorar y desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento por adsorción, con adsorbentes novedosos, para la disminución y eliminación de los niveles de arsénico en agua superficial y subterránea (Aguilar-Ávila, 2010; Lito *et al.*, 2012). Es así como surgen los biosorbentes que resultan eficientes en el proceso de remoción, porque además de reducir costos para su obtención, poseen propiedades únicas tales como biodegradabilidad, flexibilidad e impresionantes propiedades físicas-mecánicas. Dicho lo

anterior, el alginato es un biopolímero que se extrae de ciertas especies de algas pardas marinas, derivados de sodio y sal de calcio del ácido algínico, tiene la capacidad de formación de gel, está bien adaptado para el atrapamiento de enzimas, y debido a su biocompatibilidad puede resultar en un biosorbente eficaz para la eliminación de arsénico (Sousa, *et al.*, 2015; Lata y Samadder, 2015).

De manera natural, el arsénico es fuertemente adsorbido sobre superficies de minerales que contienen metales trivalentes (Rakib y Bhuiyan, 2014). Es así como se considera la afinidad de los FeO por iones arsénico. Sin embargo, también se ha observado que los FeO a nanoescala intensifican sus propiedades funcionales, proporcionando sitios activos que favorecen la adsorción, además ofrece la ventaja de que son fáciles de recuperar, (Casal, 2015; Sousa, *et al.*, 2015). La separación magnética ha sido considerada como un método eficaz para la separación de fases sólido-líquido y se ha aplicado a tratamiento de aguas residuales y en el control de la contaminación ambiental (Peng Wang *et al.*, 2015).

En este trabajo se removió arsénico de disoluciones acuosas mediante un compuesto de alginato modificado con nanopartículas de hierro, como una estrategia destinada a la producción de adsorbentes respetuosos con el medio ambiente.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Remover arsénico de disoluciones acuosas mediante un compuesto de alginato modificado con nanopartículas de hierro.

2.2. Objetivos particulares

- a) Preparar el compuesto de alginato.
- b) Determinar el proceso de modificación del compuesto alginato con hierro.
- c) Caracterizar el biosorbente natural y modificado antes y después del proceso de biosorción de arsénico.
- d) Determinar la cinética de biosorción del arsénico con el compuesto de alginato bajo estudio.
- e) Determinar los parámetros de equilibrio en la biosorción de arsénico para el compuesto de alginato modificado.
- f) Evaluar la influencia de pH en el proceso de remoción.

CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS

Se presentará una remoción eficiente de arsénico en disolución acuosa con el compuesto de alginato modificado con nanopartículas de hierro.

CAPÍTULO 4. JUSTIFICACIÓN

En México, al igual que el resto del mundo, la contaminación por elementos traza se ha convertido en un problema que afecta a la salud de la población y los ecosistemas, el arsénico es un elemento traza que tiene implicaciones graves para la salud, algunos estudios indican que el arsénico provoca cáncer de piel y de órganos internos cuando es ingerido, además de provocar enfermedades neurológicas y cardiovasculares. También puede entrar en la cadena alimenticia y difundirse entre los organismos vivos (Herrera, 2015).

La contaminación tanto natural como antropogénica ocasionada por arsénico ha causado gran interés debido a su fácil movilidad bajo medio acuoso. En el país, se han identificado concentraciones de arsénico que rebasan el límite permisible de 0.025 mg/L vigente en fuentes de abastecimiento de agua (Segovia, 2008). En particular, en el estado de Michoacán, se ha encontrado en algunos pozos de agua y manantiales en las comunidades cercanas al Lago de Cuitzeo, como los Azufres, Ciudad Hidalgo, Zinapecuaro y Araró donde se reportan altas concentraciones de arsénico oscilando entre 0.02 y 6.0 mg/L (Alfaro – Cuevas *et al.*, 2007).

Debido a esto, surge el interés de buscar una técnica apropiada para la remoción de dicho metaloide, de diseño sencillo, económica y fácil procesamiento. Por lo anterior, se pretende utilizar alginato modificado con nanopartículas de hierro con el propósito de brindar mayor especificidad para ser utilizado como biosorbente en la eliminación de arsénico, como una alternativa para la remediación de aguas naturales y residuales.

CAPÍTULO 5. MARCO TEÓRICO

5.1. El 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 la vida de todos los sistemas vivos y el medio ambiente donde se desarrollan (Aguilar-Ávila, 2010). Los océanos constituyen aproximadamente el 97% del agua en la Tierra. La mayoría del agua restante está en forma de hielo o nieve sólida en ambos polos. Sólo es 3% de agua en la tierra está disponible como vapor de agua y nubes en la atmósfera, agua superficial en lagos, arroyos, depósitos y en los acuíferos subterráneos (Manahan, 2007).

Su fórmula química es H_2O , es una sustancia que si bien se encuentra mayoritariamente como líquido, también puede hallarse como sólido o gas en las condiciones climatológicas naturales experimentadas en nuestro planeta. Ligada a esto se encuentra la gran importancia del agua desde el punto de vista fisicoquímico, ya que casi la totalidad de los procesos químicos que se dan en la naturaleza y en los propios seres vivos, se desarrollan entre sustancias disueltas en el agua, es decir, en disolución (Aguilar-Ávila, 2010).

5.2. Contaminación del agua

La disponibilidad del agua depende no sólo de su cantidad, sino también de su calidad. Aunque haya agua, si está contaminada, su empleo se limita. A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. El agua contaminada causa grandes problemas al utilizarse, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles (Manahan, 2007). Por lo que se considera como un contaminante en el agua a cualquier sustancia que altera las propiedades físico químicas y biológicas del agua, que puede exceder la concentración o los límites permitidos (Aguilar-Ávila, 2010). El origen de un contaminante puede ser variado, pueden ser de forma: antropogénico y natural (Ramalho, 1996; Manahan, 2007).

La rápida industrialización y urbanización dieron como resultado el aumento de aguas residuales que contienen altas concentraciones de residuos tóxicos (Rangel *et al.*, 2015). Por lo que en los últimos años ha incrementado el interés por contaminantes tóxicos como mercurio, cromo, plomo, cadmio y arsénico debido al riesgo de salud que representan (Rangel *et al.*, 2015). Gran parte del mundo padece una escasez crónica del agua, debido a la falta de este recurso y su desgaste por diversas actividades (Manahan, 2007). México se ubica entre los países que se consideran con dificultades hídricas e incluso consideradas como una cuenca con escasez de agua. (FUSDA, 2008).

5.3. Contaminación del agua por arsénico

El arsénico es uno de los metaloides más tóxicos presentes en el medio ambiente (Yamamura y Amachi, 2014). La distribución y contaminación del arsénico se debe a procesos naturales y antropogénicos, la problemática radica en su fácil movilización en el ambiente, alrededor de un tercio del arsénico presente en la atmósfera proviene de fuentes naturales: desgaste de rocas, procesos de reacciones geoquímicas, actividad biológica, emisiones volcánicas y el resto proviene de un amplio rango de actividades antropogénicas: actividad minera, uso de combustibles fósiles, la extracción de oro, la fusión de llagas de metal, agentes protectores de la madera, plaguicidas orgánicos y desecantes agrícolas (Campos *et al.*, 2007; Iliná *et al.*, 2009; Alam *et al.*, 2014; Rangel *et al.*, 2015).

Las altas concentraciones de arsénico en agua y suelo se han convertido en un problema global, ya que las exposiciones prolongadas a este metaloide pueden causar daños crónicos a la salud (Heinrich-Salmerón *et al.*, 2011). Miles de personas están sufriendo los efectos tóxicos de los compuestos de arsénico en varios países de todo el mundo como: Bangladesh, India, China, Taiwán, Mongolia, Chile, Argentina, México y numerosos lugares de Estados Unidos de Norteamérica, figura 1, (Campos *et al.*, 2007; Gillispie *et al.*, 2015). Estas aguas proceden de diferentes tipos de acuíferos, con profundidades variables y con condiciones físico químicas distintas, que superan ampliamente el límite de 0.01mg/L de As (Smeldley y Kinniburgh 2002; Alam *et al.*, 2014).



Figura 1. Distribución de acuíferos con problemas de arsénico en el mundo (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las concentraciones de arsénico en el agua, sobre todo en el agua subterránea, presentan niveles que llegan en algunos casos hasta 1 mg/L (Rios, 2011). En regiones del mundo como India, Bangladesh, China y Taiwán el problema es aún mayor. De acuerdo con la información obtenida, en India existen alrededor de 6 millones de personas expuestas, de las cuales más de 2 millones son niños. En Estados Unidos más de 350, 000 personas beben agua cuyo contenido es mayor que 0.5 mg/L de arsénico, y más de 2.5 millones de personas están siendo abastecidas con agua con concentraciones de arsénico mayores a 0.025 mg/L (Castro, 2006).

En general, en América Latina la presencia de arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua captadas para consumo humano se debe a factores naturales de origen geológico como lo es en Argentina, Chile, México y Perú (Rakib y Bhuiyan, 2014), así como a actividades antropogénicas que involucran la explotación minera y refinación de metales por fundición como el caso de Bolivia, Chile y Perú; procesos electrolíticos de producción de metales de alta calidad como cadmio y zinc como en el caso de Brasil y en menor proporción en la agricultura el empleo de plaguicidas arsenicales orgánicos, como es el caso de México (Stolz *et al.*, 2010)

5.4. Normatividad de contenido de arsénico en agua.

La normativa para las concentraciones de arsénico en agua se presenta en la tabla 1. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental (US-EPA, Estados Unidos) marcan como límite máximo permisible 0.01 mg/L de arsénico en agua potable (Rangel *et al.*, 2015) y la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) con última modificación en el 2000 establece como límite máximo 0.025 mg/L de arsénico en agua de uso y consumo humano.

Por otra parte, en la Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) se establece la concentración límite de arsénico para suelo de uso agrícola/residencial/comercial, siendo ésta de 22 mg /kg.

Tabla 1. Límite máximo de concentración de arsénico en agua potable.

Organismo	Concentración de As
	mg/L
Organización Mundial de la Salud (OMS)	0.01
Agencia de Protección Ambiental (EPA) (2006)	0.01
NOM-127-SSA1-1994 (2000)	0.025

5.5. Arsénico en agua en la República Mexicana

En México la presencia de arsénico se debe a que está dentro del cinturón volcánico, con suelos ricos en arsénico que contaminan el agua. Otra posible fuente de contaminación es el uso de plaguicidas arsenicales empleados en la agricultura (Castro, 2006). En la República Mexicana se han identificado tres principales ambientes hidrogeológicos en donde se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea como son: acuíferos aluviales (NW, N y Centro de México), áreas de actividad minera (N y Centro de México) y aguas geotérmicas (Centro de México) (Smeldley y Kinniburgh 2002; Smedley, 2003).

En acuíferos de algunas localidades de los estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Michoacán, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas, como se muestra en la figura 2, se ha detectado arsénico en concentraciones por arriba de los límites que marcan los correspondientes criterios de calidad de agua (Vega, 2001).



Figura 2. Localidades con presencia de arsénico en las aguas subterráneas de México.

En México, existe el caso crónico endémico de hidroarsenosis e hidrofluorosis en la cuenca de la Región Lagunera, en los estados de Coahuila y Durango, donde se han detectado concentraciones de arsénico en agua que van de los 0.008 a 0.624 mg/ L (CONAGUA e IMTA, 1992). En el acuífero del Valle de Guadiana, estado de Durango, se han encontrado concentraciones de 0.140 a 0.240 mg/L ligados a temperaturas de 35 a 58°C (CONAGUA, 2005). En la Cuenca de Río Verde en el estado de San Luis Potosí, las concentraciones van de 0.005 a 0.054 mg /L (Díaz-Barriga *et al.*, 1993).

En el estado de Sonora en las áreas de Magdalena y Caborca las concentraciones se encuentran en un rango de 0.002 a 0.305 mg/ L, donde se estima que el arsénico se correlaciona significativamente con la presencia de fluoruros (Wyatt *et al.*, 1998). En las áreas de Meoqui-

Delicias y Jiménez-Camargo en el sureste del estado de Chihuahua, se presentan concentraciones de 0.002 a 0.225 mg/L asociadas a ambientes aluviales de bajas temperaturas <30°C (CONAGUA, 1997) y en Valle de Juárez de 0.005 a 0.650 mg/L (CONAGUA y JMAS-JUÁREZ, 2000).

La contaminación por arsénico también se ha detectado en la zona minera. En el Valle de Zimapán, en el estado de Hidalgo donde las concentraciones son de 0.014 a 1 mg /L (Armienta *et al.*, 2001). En pozos geotérmicos, los Azufres, Michoacán (Birkle y Merkel, 2000) y los Humeros, Puebla (González-Partida *et al.*, 2001), se detectan concentraciones de 0.8 y 0.736 mg /L, respectivamente, valores que rebasan los límites permitidos por la (NOM-127-SSA1-1994).

5.6. Efectos del arsénico en la salud

La ingesta de arsénico a través de agua potable puede causar cáncer, siendo responsable de muchas muertes (Marin-Rangel *et al.*, 2011). La exposición de la población al arsénico es a través de la ingesta de alimentos y el agua potable. El principal aporte de arsénico a la dieta son los alimentos de origen marino, pues los crustáceos y peces comestibles tienen las concentraciones más altas de arsénico que otras especies (0.1 a 90 µg/g). A pesar de esto, el arsénico presente en este tipo de alimento es arsénico orgánico, que es considerado menos tóxico; por otra parte, el que se ingiere en el agua de bebida es de origen inorgánico y puede ser absorbido con facilidad en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40% y 100% (Marin-Rangel *et al.*, 2011).

El arsénico ingerido es absorbido por los tejidos y luego eliminado en la orina progresivamente por metilación a través de los riñones. Cuando la ingestión es mayor que la excreción, tiende a acumularse en el cabello y en las uñas (Marin-Rangel *et al.*, 2011). Raj *et al.*, (2013) mencionan que la ingestión de grandes cantidades de arsénico inorgánico conduce a síntomas gastrointestinales, alteraciones graves del sistema cardiovascular, sistema nervioso central y eventualmente, la muerte.

Las poblaciones expuestas al arsénico a través del agua potable muestran mortalidad por cáncer de pulmón, vejiga y cáncer de riñón, el riesgo aumenta con el incremento de la exposición. También existe el riesgo de cáncer de piel y otras lesiones tales como hiperqueratosis y cambios de pigmentación (Lars Jarup, 2003). Otra forma de ingreso de arsénico al organismo es a través del aire y suelo aunque es mucho menor la exposición, pero puede ser importante en poblaciones vecinas a las fuentes de emisión como industriales y minería (Sharpe, 2003).

5.7. 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 Ciudad Hidalgo. En una de las Investigaciones realizadas por Alfaro *et al.*, (2007) y Vázquez *et al.*, (2015); reportaron niveles de arsénico que van desde 0.01 y 6.26 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. Situación que se atribuye a la elevada temperatura de las aguas geotérmicas de dicho lugar que oscilan entre 31 y 93 °C.

Este parámetro afecta directamente a los productos químicos y biológicos presentes en el agua. Con el aumento de la temperatura el dióxido de carbono y otros gases volátiles son expulsados, lo que provoca la persistencia de arsénico. 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 permisible en agua para consumo humano según la (NOM-127-SSA1-1994) es 0.025 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.

5.8. Arsénico

El arsénico, es un metaloide componente de más de 245 minerales, éstos son, en su mayoría, minerales que contienen sulfuro, fosfato, cobre, níquel, plomo, cobalto, y otros metales. Algunos de los minerales primarios que contienen arsénico son: arsenopirita (FeAsS), rejalgar

(As₄S) y oropimente (As₂S₃). 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). Por su origen, el arsénico en general, en el agua subterránea se encuentra asociado a otras especies químicas como el flúor, vanadio y selenio, entre otros (Carro, 2013). Las formas solubles del As son los iones arsenito y arsenato. Por lo tanto, el valor de pH del sistema en el que se encuentren controlará el grado de protonación. A valor de pH típicos de aguas naturales de 5 a 8 existe arsenato As(V) como anión, mientras que el arsenito As(III) permanece como molécula neutra totalmente protonada.

El estado de oxidación del As, su especiación entre arsenato o arsenito y su movilidad se controlan fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox Eh) y el valor de pH, figura 3. Sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones reductoras a pH inferiores a 9.2 (figura 3a), predomina la especie neutra del As(III), mientras en un medio oxidante el estado As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como (H₂AsO₄⁻) a valores de pH bajos (inferiores a 6.9), mientras que a valores de pH más altos, la especie dominante es (HAsO₄²⁻) (en sistemas de extrema acidez, la especie dominante es (H₃AsO₄). En ambientes con extrema basicidad, la especie principal es (AsO₄³⁻), (figura 3b) (Smedley y Kinniburgh, 2002).

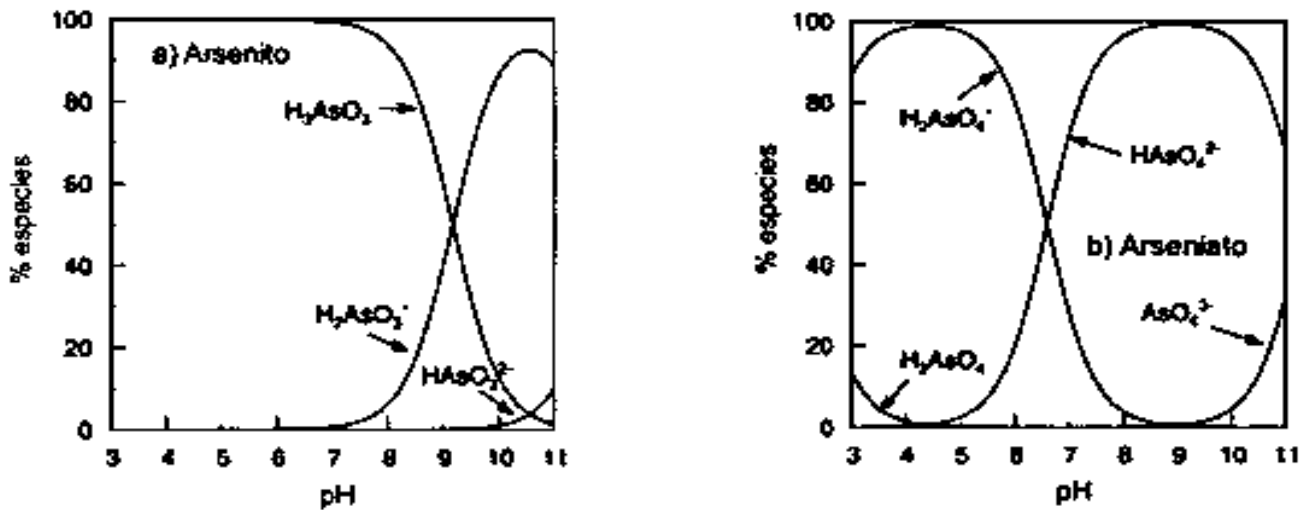


Figura 3. Diagrama de especiación química del arsénico (Smedley y Kinniburgh, 2002).

5.9. Métodos de remoción de arsénico en agua

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 eliminar 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. Sin embargo de acuerdo a Khan y colaboradores (2002) estos métodos convencionales antes descritos son extremadamente caros.

5.10. Procesos de sorción

La sorción es uno de los procesos más usados para eliminar contaminantes presentes en una solución acuosa. Cuando un medio poroso está saturado con agua conteniendo materia disuelta, sucede frecuentemente que ciertos solutos son removidos de la solución e inmovilizados en o sobre la matriz sólida del medio poroso por fuerzas químicas o electrostáticas. Este proceso involucra adsorción, biosorción, absorción e intercambio iónico, es una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve de una fase para ser acumulado en otra, particularmente si esta otra fase es sólida (Hidalgo-Vázquez, 2010).

5.10.1 Biosorción

La biosorción es un tema de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa económicamente viable y por ser considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de contaminantes tóxicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas (Vieira y Volesky, 2000; Navarro *et al.*, 2006). La biosorción se trata de un proceso biológico de control ambiental el cual consiste en la remoción de contaminantes basado en la propiedad de ciertos tipos de biomasa viva o muerta, a través de fenómenos físicos como adsorción, intercambio iónico o procesos metabólicos, por lo que puede ser un método preciso y selectivo que requiere de pocos minutos de tratamiento; además este proceso resulta ser altamente efectivo para la eliminación de especies metálicas (Navarro *et al.*, 2006).

Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas que van a ser bioadsorbidas (sorbato) debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato; este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determinará su distribución entre las fases sólida y líquida (Tenorio-Rivas, 2006).

5.11. Mecanismos involucrados en la biosorción

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

Quimisorción: incluye el intercambio iónico, coordinación, quelación; e involucra altas energías de enlace entre el adsorbente y la especie metálica.

Fisisorción: mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares. La complejidad de los biomateriales puede generar mecanismos simultáneos de quimisorción/fisisorción, estos se verifican en las cinéticas y equilibrio de biosorción.

5.12. Cinética de biosorción

La cinética de biosorción describe la velocidad de retención del sorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad de remoción en el efluente, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Hidalgo-Vázquez, 2010). Generalmente presentado por atracción electro-química y no por procesos mecánicos, las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente se encuentran en un estado de insaturación.

Dependiendo de la estructura del adsorbente se presentan dos tipos de mecanismos de difusión, difusión externa (película líquida) y difusión interna (poro o superficial), en algunos casos uno de los mecanismos domina en el proceso y algunas veces ambos compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones del proceso tales como la temperatura y la concentración (Cortés-Martínez, 2007).

5.12.1 Etapas del proceso de biosorción

El proceso de biosorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales, figura 4 (Cortés-Martínez, 2007; López-Leal, 2009):

- 1.** Transferencia o desplazamiento del adsorbato o soluto, de la fase líquida a hacia la película de que rodea el adsorbente.
- 2.** El transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente, hacia la superficie.
- 3.** Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente, bajo efectos de gradiente de concentración, y se lleva acabo de dos formas: difusión del líquido dentro del poro (intraparticular) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (homogénea).
- 4.** El último paso es la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente, sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

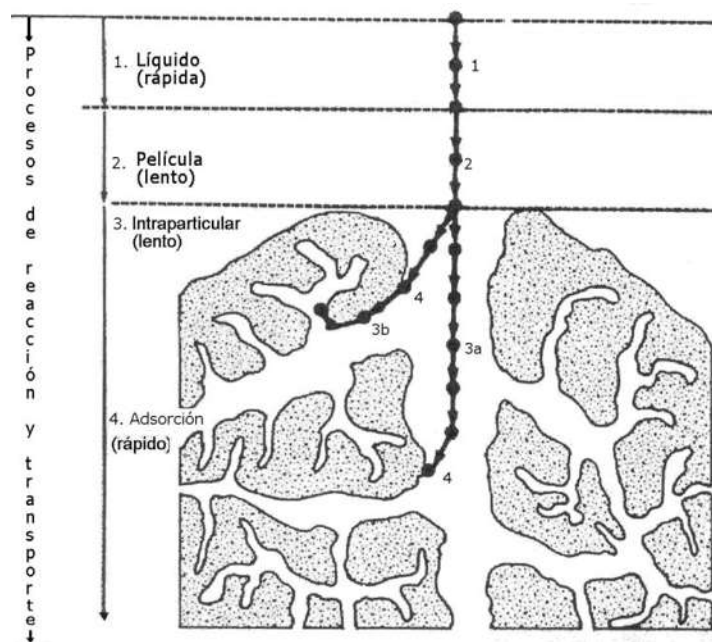


Figura 4. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez, 2007).

5.13. Modelos cinéticos de procesos de biosorción

Las cinéticas de biosorción fueron estudiados entre 1906 y 1918, para dar la explicación por medio de modelos matemáticos (Mustafa-Yagub, 2012). Hoy en día se utilizan varios modelos empíricos, para determinar los parámetros cinéticos del sistema adsorbato-adsorbente, algunos de éstos modelos son: Elovich, Lagergren y de Pseudo segundo orden.

5.13.1. Modelo cinético de Elovich

El modelo de Elovich, utilizado para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, sin embargo, se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa de la siguiente manera (López-Leal, 2009):

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Dónde:

q_t = Es la cantidad de ion adsorbido al tiempo t (mg/g).

α = Es la velocidad de adsorción inicial y se expresa como (mg/g min).

β = Es una constante de desorción, expresada en (g/mg).

t = Es el tiempo (min).

5.13.2. Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

En varios casos las cinéticas han sido descritas por medio de la ecuación de primer orden de Lagergren (Qiu *et al.*, 2009), ésta fue la primera ecuación de velocidad para el sistema de adsorción de líquido/sólido basado en la capacidad del sólido; representando la tasa de adsorción de un soluto en el adsorbente en una solución líquida (Özer, 2004); la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente) de forma superficial, representada mediante la siguiente ecuación (Cortés-Martínez, 2007; Mustafa-Yagub, 2012):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t})$$

Dónde:

q_t = Concentración del ion adsorbido en tiempo por cantidad de adsorbente (mg/g).

q_e = Concentración del ion adsorbido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g).

K_L = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}).

t = Es el tiempo (min).

5.13.3. Modelo cinético de Pseudo-segundo orden (PSO)

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (2002), el cual supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con

coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados (Pinzón y Vera, 2009). Modelo utilizado principalmente para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular, la expresión de velocidad para la sorción está descrita por la siguiente ecuación de forma lineal:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{t}{qe}$$

Dónde:

qt= Concentración del ion adsorbido en el tiempo por cantidad de adsorbente (mg/g).

K₂= Constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg·min).

qe= Concentración del ion adsorbido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g).

t= Es el tiempo (min).

Si el modelo lineal representa un ajuste con un coeficiente de correlación R^2 cercano a 1, lo más probable es que sea descrito como quimisorción.

5.14. Equilibrio de biosorción

Dentro del proceso de biosorción, el resultado es la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de adsorbato remanente en la solución se encuentra en equilibrio con la cantidad que se concentra en dicha superficie. El *coeficiente de distribución* es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser en función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores.

Se conoce como isoterma de biosorción a la relación entre la cantidad de adsorbato removido por unidad de peso de adsorbente (qe), con la función de la concentración de adsorbato remanente en la solución en el equilibrio (Ce) a una temperatura fija (Cortés-Martínez, 2007; Flores-Vásquez, 2001; Mustafa-Yagub, 2012). La modelación de equilibrio de biosorción o de la

capacidad de biosorción consiste en representar el estado de equilibrio que determinan las concentraciones de adsorbato en la solución y sobre el material adsorbente; es decir, la modelación consiste en buscar una relación de los valores q_e y C_e .

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. En la figura 5 se muestran los modelos o ecuaciones más utilizados Langmuir y Freundlich, Gibbs, BET (Brunauer-Emmett-Teller), donde el eje de las y se refiere a q_t (mg de arsénico/ g de perlas de alginato) y el eje de las x al tiempo (Flores-Vásquez, 2001; Mustafa-Yagub, 2012).

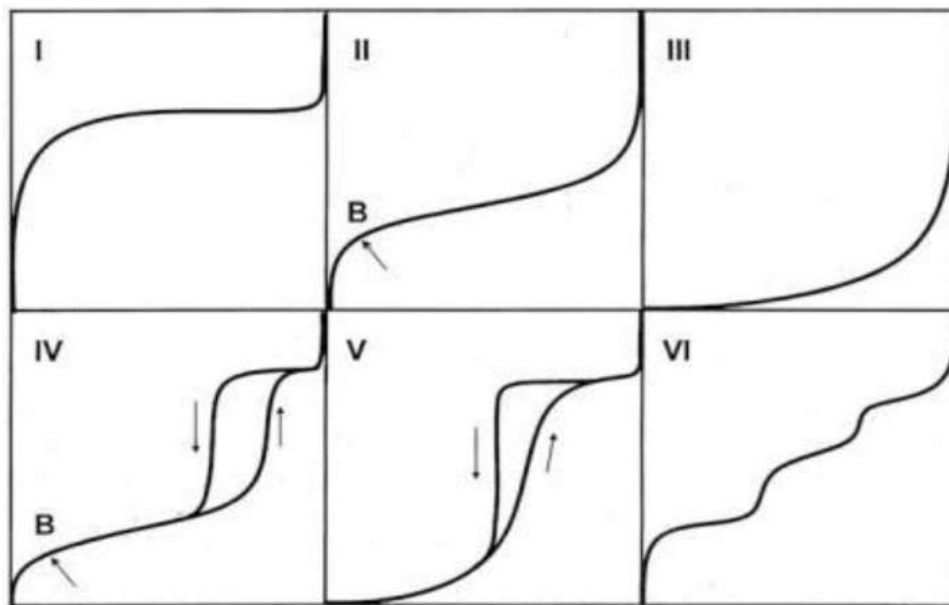


Figura 5. Clasificación de las isothermas de biosorción: I) Langmuir, II) BET, III y V) Freundlich, IV) Gibbs, VI) Escalonada.

5.15. Modelos de isothermas de biosorción

Existen varios modelos que se han desarrollado para describir las isothermas de biosorción, figura 6, donde C_s representa q_e y C_m representa C_e (Aguilar-Ávila, 2010).

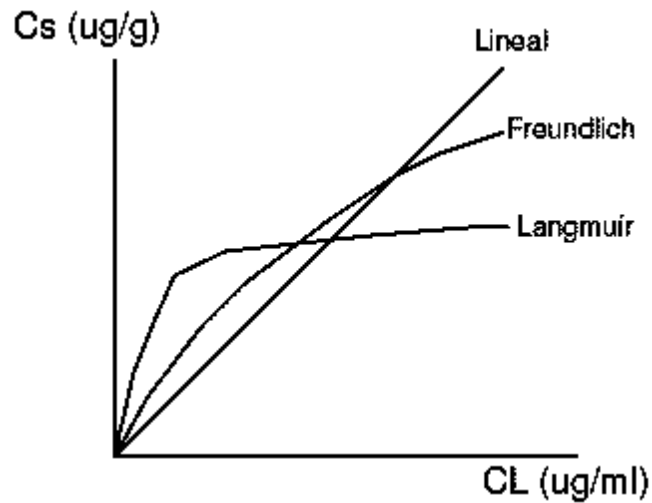


Figura 6. Modelos frecuentes de isoterma de biosorción

5.15.1. Isoterma de Freundlich

Resulta ser de las primeras propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución (Martín-Lara, 2008).

$$M = Kc^{1/n}$$

Dónde:

M = masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

K y n = constante.

La Isoterma de Freundlich, es el modelo más utilizado como modelo de isoterma no lineal, ya que ha demostrado ser termodinámicamente riguroso, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas.

Este modelo no permite representar el caso de biosorción competitiva cuando la molécula específica está en presencia de otras sustancias, ni tampoco se ajusta si se tiene una alta concentración de adsorbato (Salinas, 2011). La ecuación es:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

Dónde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

K_F = constante de Freundlich (mg/g) · (L/mg)^{1/n}

n_F = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

K_F y $1/n_F$, son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del adsorbente y del adsorbato.

5.15.2. Isoterma de Langmuir

Es más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich.

$$m = \frac{Kc}{1 + kc}$$

m =masa

K =constante

c = concentración

La isoterma de Langmuir, es la ecuación de isoterma más ampliamente usada para modelar en el equilibrio, la cual es, válida para sorción en monocapa sobre una superficie de un número finito de sitios idénticos. El modelo de Langmuir se ha modificado al igual que la de Freundlich quedando la siguiente ecuación para la isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{e \max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Dónde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

K_F = constante de Freundlich (mg/g) · (L/mg) $1/n$

n_F = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente

C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

K_F y $1/n_F$, son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del adsorbente y del adsorbato.

5.15.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo describe una adsorción fuerte sobre superficies heterogéneas. A bajas concentraciones del adsorbato se reduce la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de adsorbato predice una capacidad de adsorción en monocapas característica de la isoterma de Langmuir. La ecuación que representa al modelo es la siguiente (Torres-Pérez, 2007).

$$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$$

Dónde:

q_e = cantidad de ion retenido en el biosorbente (mg/g)

C_e = concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

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

5.16 Procesos termodinámicos

5.16.1 Energía libre de Gibbs

Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso termodinámicamente factible y espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$$

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal. La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° . Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = - R \times T \times \ln K_c$$

Dónde:

R = constante universal de los gases (8.314 J/mol.K.)

T = temperatura (K)

K_c = constante de equilibrio.

La constante de equilibrio (K_c) fue evaluada para cada temperatura, siguiendo la siguiente relación:

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}}$$

Dónde:

C_{Ae} = concentración en el equilibrio en el adsorbente

C_{Se} = concentración en solución en el equilibrio.

La entalpía de biosorción (ΔH°) y entropía (ΔS°) estándar fueron determinadas de la ecuación de la recta obtenida de graficar el $\ln Kc$ en el eje de las abscisas y $1/T$ en el eje de las ordenadas debería ser lineal y el intercepto equivaldría a $\Delta S^\circ/R$ mientras que la pendiente sería numéricamente igual a $\Delta H^\circ/R$.

5.16.2 Entalpía de biosorción

Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía biosorción física (valores bajos) o química (valores altos). El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico

5.16.3 Entropía de biosorción

Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de biosorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. El valor ΔS° , indica que hay un incremento de la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido:

$$\ln Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

5.17. Factores que influyen en el proceso de biosorción

De acuerdo a las investigaciones hechas por Moon-Park *et al.*, (2010) existen diferentes factores que pueden intervenir de forma positiva y negativamente en los procesos de biosorción. En el caso de los procesos de biosorción por lotes para la eliminación de contaminantes, los factores, más importantes incluyen pH de la solución, temperatura, concentración inicial del contaminante, la dosis del biosorbente, sitios de unión, tamaño del biosorbente, velocidad de agitación, y también la coexistencia de otros contaminantes.

5.17.1 El pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. La biosorción de cationes puede estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, mientras que la biosorción de aniones se encuentra entre valores de 1.5 a 4 (Tenorio-Rivas, 2006; Lito *et al.*, 2012).

5.17.2. Temperatura

La temperatura es otro de los factores que influye en procesos de sorción. Cuando la biosorción es de tipo físico, que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la biosorción es de tipo químico, indica que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por las altas temperaturas (Tenorio-Rivas, 2006).

La eliminación de la mayoría de los contaminantes por biosorción es endotérmica, por tanto, una mayor temperatura por lo general mejora la remoción 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.

5.17.3. Concentración de biomasa

Cantidades mayores del material generan un decremento en la cantidad de sorbato por unidad de peso del biosorbente, incrementa la eficiencia de remoción. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención (Moon-Park *et al.*, 2010).

5.17.4. Sitios de unión

En el biosorbente se identifican diferentes grupos químicos que contribuyen al proceso de retención; entre los que se pueden citar los hidroxilos, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster (Tenorio-Rivas, 2006). Es importante tener en cuenta los siguientes factores: cantidad de sitios en el material, accesibilidad del sitio, estado químico del sitio (disponibilidad), afinidad entre el sitio y el adsorbato (fuerza de unión).

5.17.5. Efecto tamaño de Partícula

El efecto del tamaño de partícula lo evaluó Soumen *et al.*, (2004) usando diferentes tamaños de partículas. Donde la densidad de adsorción aumenta con la disminución de tamaño; esto es debido a una mayor área de superficie disponible.

5.17.6. Efecto concentración inicial del metaloide

Para determinar la efectividad de un material sorbente hay que conocer cuál es la cantidad máxima de metal (la capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales establecen diferentes equilibrios de extracción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal. Estos equilibrios son diferentes para cada temperatura, son equilibrios isotérmicos (Hidalgo-Vázquez, 2010).

5.17.7. Velocidad de agitación

Mayores velocidades de agitación mejoran la tasa de remoción del sorbato, minimizando la resistencia a la transferencia de masa, pero puede causar daño físico a la estructura del biosorbente (Moon-Park *et al.*, 2010).

5.17.8. Competencia aniónica

Un cambio de la fuerza iónica o la concentración de electrolito de la solución tienen influencia sobre la adsorción, afectando la actividad de iones y competencia por los sitios activos (Martín-Lara, 2008). Especies inorgánicas del anión presentes en la solución acuosa (en forma libre o compleja) exhiben a menudo una tendencia hacia la unión preferencial en los grupos funcionales ionizables. La influencia de ciertos aniones como fosfatos, fluoruros, sulfatos, cloruros y sus combinaciones tienen efectos en el proceso de biosorción, como competencia natural en una solución acuosa (Rao y Karthikeyan, 2012).

5.18. Procesos de pretratamiento del biosorbente

La biomasa o biosorbente puede ser usada en su estado natural o modificada, para mejorar la eficiencia de adsorción (Cañizales-Villanueva, 2000). De manera general varios autores señalan que el material es previamente tratado en extrusión y secado, donde posteriormente se puede modificar de manera química. En general, se conocen dos tipos de pretratamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavado) y los químicos, en los que se hacen reaccionar con un agente químico, donde posteriormente recomiendan un lavado para eliminar los restos del reactivo empleado.

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con el contaminante o compuesto de interés. En la mayoría de las veces se puede aumentar el carácter hidrófobo o hidrofílico adicionando grupos superficiales.

5.18.1 Modificación magnética

La modificación magnética ha sido considerada como un método eficaz por presentar afinidad por la biosorción de contaminantes aniónicos. Además, el sorbente magnético puede separarse fácilmente de la solución por simple fuerza magnética y se ha aplicado a tratamiento de aguas residuales y en el control de la contaminación ambiental (Peng Wang *et al.*, 2015).

5.18.2. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos presentan propiedades únicas, proporcionan una alta actividad magnética, reducción química, secuestro de ligandos, entre otros. Además la técnica de separación magnética es un método rápido, fácil y confiable para la captura de contaminantes inorgánicos u orgánicos. Los adsorbentes magnéticos se comportan de manera similar o incluso mejor que diversos adsorbentes comerciales (Kadokawa *et al.*, 2005; Sousa, *et al.*, 2015). Las partículas a escala nanométrica son prometedoras en esta área debido a sus propiedades únicas tales como pequeño tamaños de partícula, que proporcionan una mayor área superficial (Donati *et al.*, 2005; Sarkar *et al.*, 2012).

5.19. Biosorbentes

En la última década, el potencial para la biosorción por biomasa se ha utilizado por razones económicas, y resultan de particular interés los tipos de biomasa abundantes en la naturaleza, como algas, plantas acuáticas y los desechos generados por procesos agrícolas por su elevada producción y de forma industrial por sus residuos a gran escala. (Cañizales-Villanueva, 2000; Vieira y Volesky, 2000; Pagnanelli, 2011). La biomasa o biosorbente una vez expuesta en contacto a una solución con contaminantes y después de la remoción, se tiene la opción de recuperar la biomasa funcional, utilizando reactivos químicos suaves para retirar metales, sin destruirlo y usarlo en otro ciclo posterior (Zhao, 2011).

5.19.1. Alginato

El alginato es un polisacárido obtenido principalmente a partir de algas marinas pardas (*Macrocystis pyrifera*). Químicamente, es una copolímero lineal del ácido D- mannurónico (M) unidos por enlaces $1\beta\rightarrow4$, y su epímero (C5) el ácido L- gulurónico (G), que está enlazado mediante enlaces $1\alpha\rightarrow4$. Las diadas MG y GM se encuentran unidas por enlaces $1\beta\rightarrow4$ y $1\alpha\rightarrow4$, respectivamente. Los alginatos se componen de bloques ricos en M y G alternados por bloques que contienen ambos monómeros MG (figura 7a) (Pasparakis y Bouropoulos, 2006). La proporción entre M y G varía entre las distintas especies de algas de donde se extrae y determina algunas de las propiedades de los alginatos. La proporción entre monómeros y secuencias MM, GG, MG/GM o incluso de triadas GGG, MGG o MGM determinan su grado de polimerización.

Una de sus propiedades es la capacidad de gelificar con cationes divalentes como calcio, magnesio, estroncio y bario. Los cationes divalentes como el calcio se unen, mediante coordinación con los oxígenos, a los epímeros 1C4 de las fracciones GG a lo que se conoce como “caja de huevo” (figura 7b, c) (Pasparakis y Bouropoulos, 2006). La fórmula química del alginato de calcio es $(C_{12}H_{14}NaO_{12})_n$ (Pandey *et al.*, 2002). Está compuesto principalmente por grupos funcionales hidroxilo y grupos carboxílicos (Zouboulis y Katsoyiannis, 2002; Zhao *et al.*, 2007).

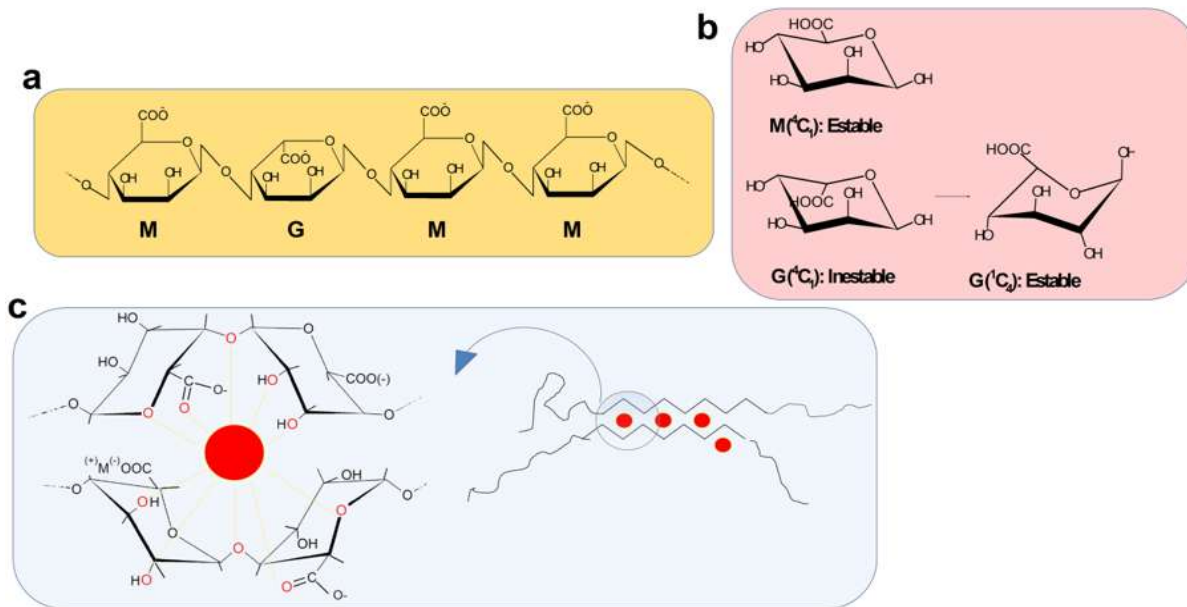


Figura 7. (a) Estructura de un segmento de cadena de alginato (MGMM), (b) estructura de los epímeros más estables de cada monómero y (c) modelo de caja de huevos de interacción entre unidades GG y un catión metálico (rojo). (Tomado de Fernández-d 2014).

Industrialmente, tras la extracción y lavado, éste se neutraliza a alginato de sodio y se encuentra en forma de polvo pero puede procesarse como cápsulas, fibras y esferas (Solak *et al.*, 2008). Con base a la capacidad de formar hidrogeles y de la demostrada biocompatibilidad del alginato, se ha utilizado ampliamente en el diseño e ingeniería de biomateriales.

Adicionalmente en medicina, desde hace casi cuatro décadas se le han atribuido al alginato propiedades bioadhesivas (material de vendaje de heridas) (Shu y Zhu, 2002; Sussman, 2006), en las industrias textil, alimenticia como espesante (para proporcionar estructuras a algunos materiales alimenticios, incluyendo productos marinos y de agua dulce), papelera farmacéutica (dental y cosmética) al igual presenta propiedades estabilizantes, emulsificantes y como agente quelante para extraer toxinas radiactivas como el yodo-131 y el estroncio-90 del cuerpo y ha sido probado como biosorbente para tratamientos de agua en la eliminación de contaminantes. Por sus múltiples propiedades los alginatos resultan prometedores para cualquier aplicación que se le desee dar.

CAPÍTULO 6. ANTECEDENTES

Los biosorbentes surgieron como alternativas potenciales para reemplazar las tecnologías convencionales existentes que suelen ser costosas, lo que limita su disponibilidad (Lata y Samadder, 2015). Recientemente, la adsorción de arsénico con materiales naturales o de residuos de productos industriales o agrícolas, han sido beneficiosos para el tratamiento de aguas.

6.1. Estudios de remoción de arsénico con biosorbentes

Uno de los estudios que se han realizado para remover arsénico de disoluciones acuosas fue el de Escudero *et al.*, (2008); trabajaron con un composito de Fe(III) y Ni(OH)₂, para la eliminación de As(III) y As(V) el cual se utilizó tanto en su forma nativa como atrapado en alginato de calcio. Encontraron que el atrapamiento del hidróxido en el gel de alginato mejoró la adsorción en un 92.59% de remoción para As (III) y un 96.78% de remoción para As(V).

Otro estudio fue el de Chiban *et al.*, (2009); Utilizaron una planta *Withania frutescens* para la eliminación de As(V) de soluciones acuosas. Encontraron que a pH de 6 y al aumentar la concentración del biosorbente aumenta la eliminación de As(V), obteniendo un 97.43% de remoción. Después de la saturación con As(V) el biosorbente se regeneró fácilmente.

En el mismo año, Ranjan *et al.* (2009); Mediante pulimento de arroz un residuo agrícola eliminaron As(III) y As(V) de la solución acuosa. Indicaron que con un pH de 7 se remueve un 95.69% de As(III) y a pH de 4 hay una remoción de 98.42% de As(V) en ambos casos el proceso de adsorción es por medio de quimisorción.

Posteriormente Liu *et al.*, (2012); obtuvieron la remoción simultánea de (AsO₄³⁻) y (F⁻) con óxidos de hierro y aluminio, en el cual evaluaron los efectos de adsorción competitiva indicaron que los oxihidróxidos de hierro muestra una alta capacidad de remoción hacia (AsO₄³⁻) donde es removido un 98.5 % y un 64.5 % al eliminar (F⁻). Sin embargo, la eliminación de ambos aniones es altamente dependiente del pH, la eliminación máxima se observó en el pH débilmente ácido de 6.

Herrera (2015); realizó un estudio sobre la eliminación de As(V) de disoluciones acuosas por biosorción con semillas de guayaba (*psidium guayava*) modificadas con hierro, obteniendo un 92.53% de remoción a un pH de 7, encontró que los principales grupos involucrados en la remoción del arsénico son los grupos hidroxilo, amino, metilo, metileno, carbonilo y carboxilo.

6.2. Estudios de alginato como biosorbente

Morch *et al.*, (2007); mencionan que las esferas de alginato modificadas enzimáticamente suelen ser más elásticas, compactas, menos permeables y extremadamente estables bajo condiciones fisiológicas, ofreciendo ventajas significativas sobre los alginatos nativos.

Mohammad (2012); sintetizó y caracterizó un compuesto de alginato con nanopartículas de ferrita magnética, para la eliminación de colorantes (BB9), (BB41) y (BR18). Se realizaron estudios de equilibrio y cinéticos para la adsorción a partir de soluciones acuosas. Los resultados mostraron que el alginato adquirió mayor especificidad y puede ser utilizado como biosorbente para eliminar los colorantes de aguas residuales textiles.

En el mismo año, Swain *et al.*, (2012); estudiaron la remoción de (F-) de disoluciones acuosas mediante la modificación de alginato con nanopartículas de Fe(III) y Zr(IV). Analizaron el tiempo de contacto en equilibrio, el pH, la concentración inicial y la dosis del adsorbente. Encontraron que se puede eliminar hasta un 89% de (F-) a pH 12 y se puede regenerar y reutilizar durante varios ciclos.

Posteriormente, Lv *et al.*, (2013); sintetizaron nanocompuestos de Fe₀ y Fe₃O₄ con alcohol polivinílico y alginato de calcio para la remoción de Cr(VI). Dichos nanocompositos lograron a un pH de 4 hasta un 79.5% de remoción, proporcionando un método práctico de alta eficiencia para la remoción de metales pesados en cuerpos de agua.

Alfaro-Cuevas *et al.*, (2014); investigaron la adsorción de (Cd) y (Pb) por esferas de alginato a partir de soluciones acuosas en sistemas discontinuos. Evaluaron los parámetros cinéticos y termodinámicos. Indicaron que la adsorción de plomo con alginato es más rápida que

para el cadmio, con remociones máximas de 63% para (Cd) y 93% para (Pb) a pH de 4 en ambos casos. Además, sugieren que la capacidad de adsorción aumenta a medida que incrementa la temperatura.

Ghani *et al.*, (2015); investigaron las propiedades de adsorción de las esferas de alginato para eliminar colorantes aniónicos (AR14) y catiónicos (BB41). Los resultados revelaron que es un biosorbente bifuncional, adsorbe tanto colorantes aniónicos en un 96% como catiónicos en un 98% con el ajuste de pH, estas observaciones se atribuyeron a que la membrana esta positiva y negativamente cargada, según su aplicación.

Por otro lado, los adsorbentes magnéticos han demostrado ser buenos adsorbentes debido a que proporcionan sitios activos que facilitan la remoción, además de su fácil separación, después del tratamiento, se pueden separar usando imanes. Se han reportado distintos tipos de adsorbentes magnéticos, tales como esferas de celulosa magnéticas para la adsorción de un colorante orgánico (color azul y rojo) (Luo y Zhang, 2013); alginato magnético para la eliminación de Cu (Lim y Zheng, 2015); partículas de quitosano magnetizadas para la adsorción de Cr y una resina quelante magnética para la adsorción de iones metálicos pesados (Ye Tian *et al.*, 2011).

Los estudios antes mencionados demuestran que el alginato puede ser utilizado como biosorbente para la eliminación tanto de contaminantes orgánicos, metales pesados, colorantes, y particularmente, aniones inorgánicos.

CAPÍTULO 7. METODOLOGÍA

7.1 Esquema de la fase experimental

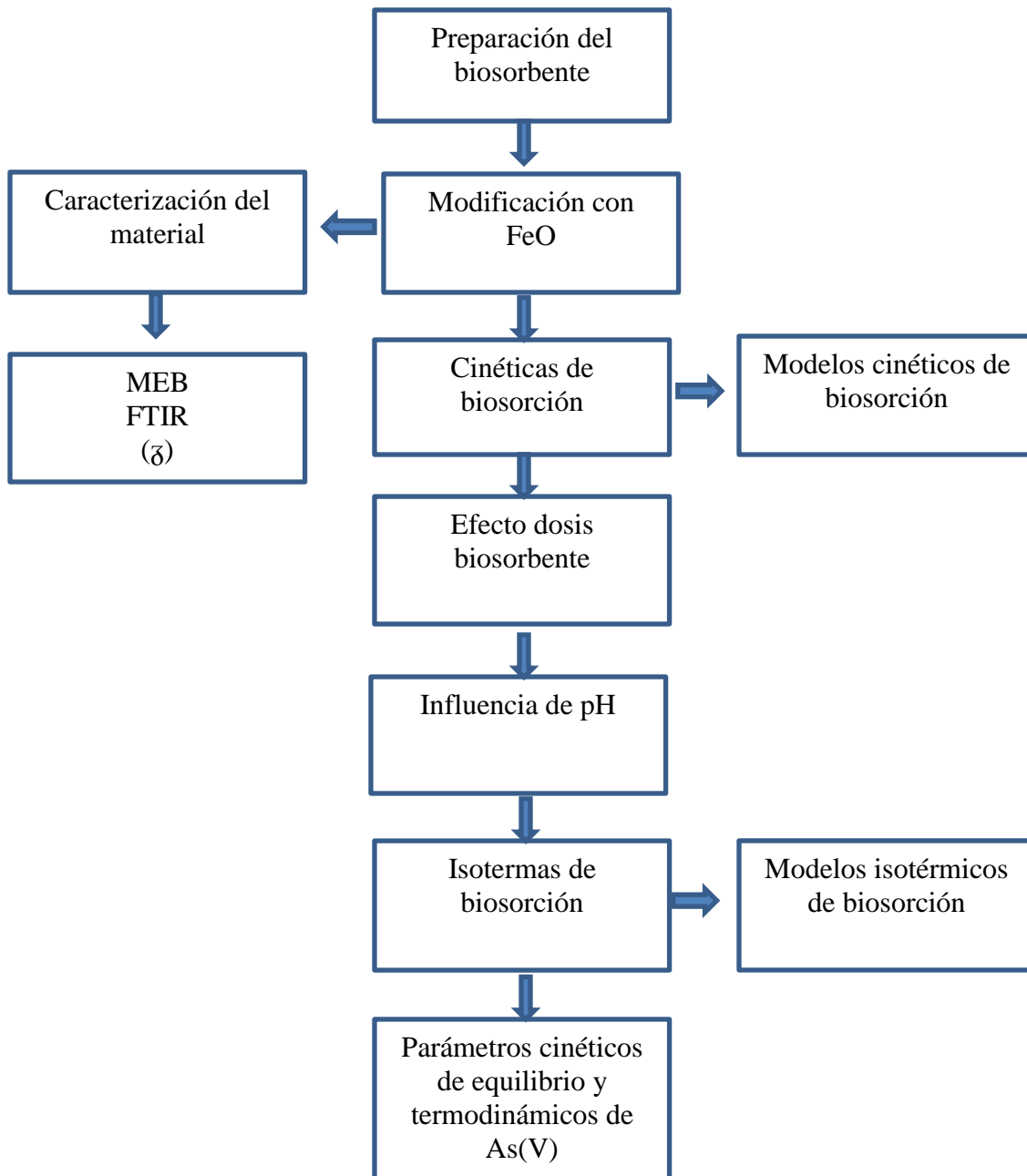


Figura 8. Diagrama de bloques de la fase experimental.

7.2. Preparación del biosorbente

Para la preparación de las esferas de alginato

Se siguió la técnica descrita por Zouboulis y Katsoyiannis (2002). Se preparó una solución de 2g de alginato de sodio ($C_6H_7NaO_6$)_n en 100 mL de agua desionizada, la solución se colocó sobre una placa de agitación caliente durante 3 h a 50 °C. Hasta que se observó una solución transparente y viscosa, se dejó en reposo durante 24 h.

Posteriormente, se preparó una solución de $CaCl_2$ a 150 mM en 500 mL de agua desionizada, en donde se añadió gota a gota la solución de ($C_6H_7NaO_6$)_n preparada anteriormente y se agitó a 60 rpm durante 24 h, transcurrido ese tiempo las esferas se lavaron varias veces con agua desionizada y se secaron en un horno a 35 °C.

7.3. Modificación mediante nanopartículas de FeO

7.3.1 Preparación de las nanopartículas

Se siguió la técnica descrita por Safarik y Safarikova (2014). Se preparó una solución de 1g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 100 mL de agua desionizada, se agregó gota a gota NaOH 1M hasta ajustar a un pH de 10 a 12 y se aforo a 200 mL con agua desionizada. Se colocó la solución en un vaso de precipitado de 800 mL y se introdujo en el horno de microondas (convencional) de cocina de (600 w, 2450 MHz) por 10 minutos, transcurrido el tiempo las nanopartículas de FeO se retiraron del horno y se lavaron varias veces con agua desionizada.

7.3.2. Magnetización del material

Para la modificación del material se mezcló 1g de ($C_6H_7NaO_6$)_n con 2 mL de la suspensión de nanopartículas de FeO preparadas anteriormente, hasta permitir una distribución homogénea de nanopartículas magnéticas y el material tratado, está solución se dejó en reposo durante 24 h.

Posteriormente, se retomó el mismo procedimiento de preparación que las esferas sin modificar. Las perlas magnetizadas se utilizaron en el proceso de biosorción.

7.4. Caracterización del biosorbente

La caracterización del biosorbente se realizó a través de Espectroscopía de infrarrojo, Microscopía electrónica de barrido y Potencial Zeta, las cuales son explicadas a continuación.

7.4.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) está orientada principalmente a la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporciona información principalmente acerca de la textura, tamaño y forma del material analizado (Marín-Rangel, 2011; Grágeda y Montesinos, 2011). La resolución nominal del equipo es de nanómetros, lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. El microscopio utilizado cuenta con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Las muestras se metalizaron con oro, para un mejor análisis, en el microscopio electrónico de barrido de alto vacío marca JEOL JSMIT300LV del Laboratorio de Microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia.

7.4.2. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se utilizó para determinar los principales grupos funcionales en el material biosorbente, antes y después de su retención de adsorbatos; con el propósito de determinar los grupos funcionales involucrados en la retención del anión (Marín-Rangel, 2011; Martín-Lara, 2008). Se evaluaron las siguientes muestras: las esferas de alginato AlgN y AlgFe y en contacto con As(V), este análisis se realizó con el fin de localizar los grupos funcionales más representativos presentes en los materiales

mencionados y su posible interacción con el adsorbato a remover. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de longitud de onda empleado fue el comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

7.4.3. Determinación del Potencial Zeta (ζ)

El potencial zeta se evalúa para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en una solución acuosa, donde se tiene carga cero o muy cercana a cero el cual favorece a la aglomeración de las partículas para facilitar su extracción de las soluciones, ya que no existen cargas iguales que hagan que se repelen. Es una herramienta muy útil para monitorear y caracterizar un adsorbente, el cual se comporta como un coloide en una solución acuosa, ya que indican cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas (Dayananda *et al.*, 2014). El potencial zeta se determina a partir de las medidas de la movilidad electroforética (milivoltios), se utilizó el equipo Nanobrook 90 plus Zeta. Las soluciones a diferentes rangos de pH 3 a 9. Los ajustes se llevaran a cabo con ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M y con hidróxido de potasio (KOH) al 0.01 M.

7.5. Experimentos de biosorción

Las pruebas de remoción de arsénico se llevaron a cabo a partir del contacto de disoluciones acuosas de As(V) con esferas de alginato modificadas (AlgFe) y sin modificar (AlgN).

7.5.1. Cinética de biosorción de As(V)

Para determinar la cinética de remoción de arsénico se realizaron experimentos de contacto donde se pesó 0.1g de AlgN y AlgFe, se colocaron en frascos de plástico, con una solución de arsenato de sodio ($\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 10 mg/L se dejaron en contacto y agitación en un termobañó a 100 rpm a una temperatura ambiente de 25 °C a

diferentes tiempos de exposición que van desde (5, 15, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 min) esto con la finalidad de establecer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio del proceso, separando el sólido una vez terminado el tiempo de contacto y guardando el sobrenadante en refrigeración para su posterior análisis.

El análisis de arsénico se realizó a los sobrenadantes resultantes de dichos experimentos mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) AAnalyst 2000 PerkinElmer. Cabe mencionar que cada uno de los experimentos se realizó por triplicado para determinar la desviación y su reproductibilidad. Los datos experimentales obtenidos en la cinética de biosorción se ajustaron a los modelos empíricos de Elovich, Lagergren y de Pseudo segundo orden.

7.5.2. Efecto de la concentración de biosorbente

Con el objetivo de determinar la dosis óptima de biosorbente a la cual se tiene mayor remoción se realizaron experimentos de contacto AlgN y AlgFe con soluciones de As(V), para ello se pesaron por triplicado muestras de biosorbente de (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 hasta 1g) se colocaron en frascos de plástico y se agregaron 10 mL de la solución de ($\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 10 mg/L se pusieron en agitación en un termobañó a 100 rpm a una temperatura de 25 °C durante 180 minutos para el caso de la muestra AlgN y 120 minutos para la muestra de AlgFe tiempo en el que se alcanzó el equilibrio. Transcurrido el tiempo se separó el biosorbente del líquido y este último se guardó en refrigeración para su posterior análisis.

7.5.3. Influencia del pH

Se realizó un experimento de biosorción con soluciones de As(V) a diferentes valores de pH, con el propósito de saber a qué valor de pH se tiene mayor remoción de contaminante y determinar también la influencia de este parámetro sobre el material biosorbente. Se pesó la dosis

óptima del biosorbente 0.2 g para el caso de AlgN y 0.7 g para AlgFe, se colocaron en frascos de plástico y se agregaron 10 mL de la solución de ($\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 10 mg/L a diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9) al tiempo de equilibrio de 180 y 120 minutos respectivamente, los frascos se agitaron en el termobañó a una velocidad de 100 rpm a temperatura ambiente 25 °C. Al término del tiempo de contacto se filtró la solución y recuperó el sobrenadante para su análisis. El valor de pH se ajustó con ácido clorhídrico (HCl) 1M y con hidróxido de sodio (NaOH) 1M.

7.5.4. Isotermas de biosorción

Para determinar la influencia que tiene la concentración del adsorbato en el proceso de biosorción, se realizaron experimentos de contacto AlgN y AlgFe con soluciones de As(V) a diferentes concentraciones, de 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 mg/L utilizando la dosis óptima del biosorbente, el pH óptimo y el tiempo de equilibrio obtenidos en los experimentos anteriores para cada caso a diferentes temperaturas 25 °C, 35 °C y 45 °C para conocer como mejora la remoción del adsorbato a través de aumentos en la actividad de la superficie y la energía cinética.

7.5.5. 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. Para la preparación de las muestras se tomó una alícuota de 0.1 ml de $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aforando a 10 mL con agua desionizada. 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 2% HCl, tomando alícuotas de 10, 25, 50 y 75 μl aforando a 10 mL de HCl 2%, y aplicando el correspondiente factor de dilución, se obtuvo el valor de concentración de arsénico en las muestras.

CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización del Biosorbente

8.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio realizado por el microscopio electrónico de barrido permite entender los aspectos morfológicos de zonas microscópicas del material utilizado en el presente trabajo, así como el procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas para relacionar el mecanismo de biosorción. A continuación en la figura 9, se observan comparaciones de micrografías entre esferas de alginato natural AlgN y esferas de alginato modificado AlgFe, las cuales se realizaron para determinar diferencias estructurales originadas por la modificación con (FeSO₄).

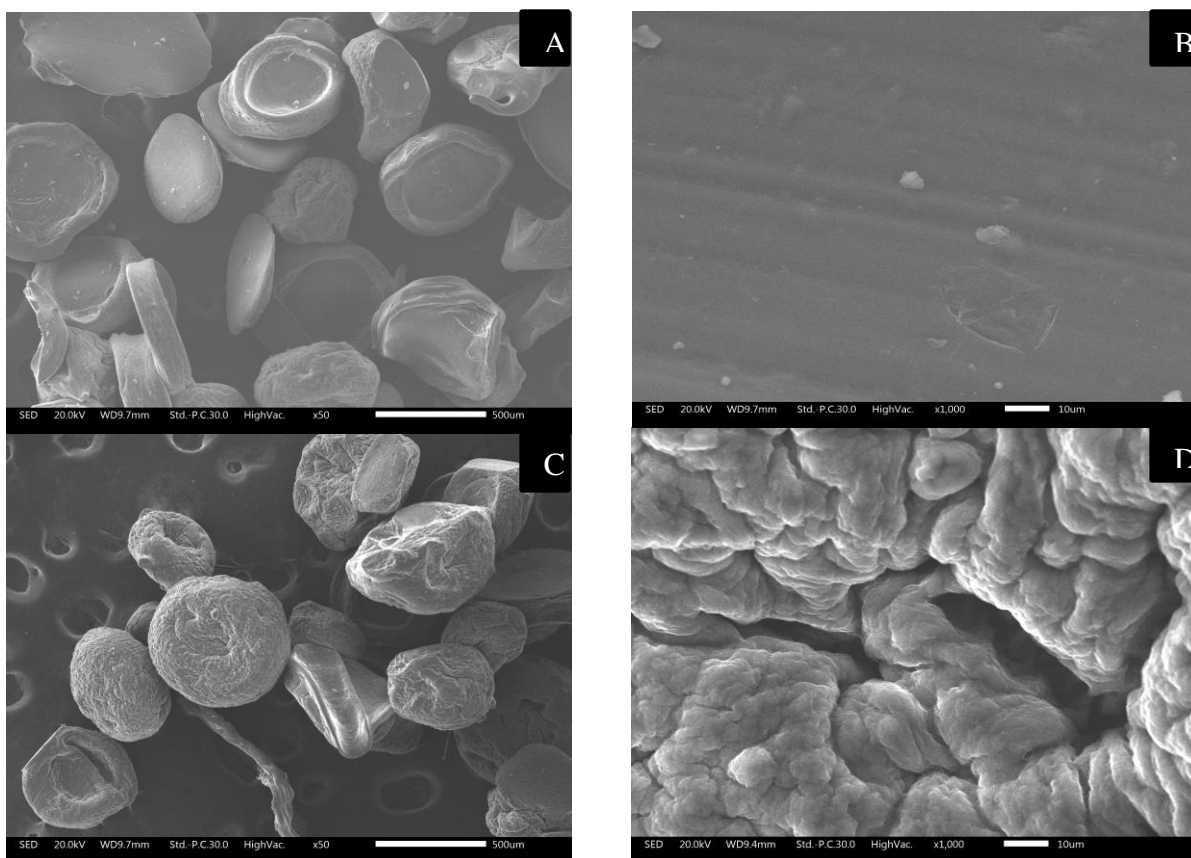


Figura 9. Micrografía de AlgN (A y B) y AlgFe (C y D) 50x y 1000x.

En el caso del AlgN se observan unas esferas con una superficie lisa, huecas de forma laminar. Por el contrario, la muestra de AlgFe presenta esferas con una superficie heterogénea, rugosa y porosa, esto debido al tratamiento químico que se llevó a cabo. El desarrollo de una superficie con textura porosa hace que la superficie sea más susceptible a la activación de grupos funcionales (Vázquez, 2014). Debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie, la reducción del tamaño de partícula del adsorbente ofrece una superficie comparativamente mayor y más accesible (desarrollo de más poros) y por lo tanto una alta adsorción en el equilibrio.

En la figura 10 a) se observa la micrografía de una muestra de AlgN a una resolución de 50x, donde se obtuvo el tamaño de partícula encontrándose entre un rango de 400 a 500 μm . b) se observa la micrografía de la muestra AlgFe donde se aprecian las partículas de hierro adheridas a la superficie del adsorbente, por lo que se demuestra que la modificación realizada a las esferas de alginato si incorpora dicho elemento a su superficie.

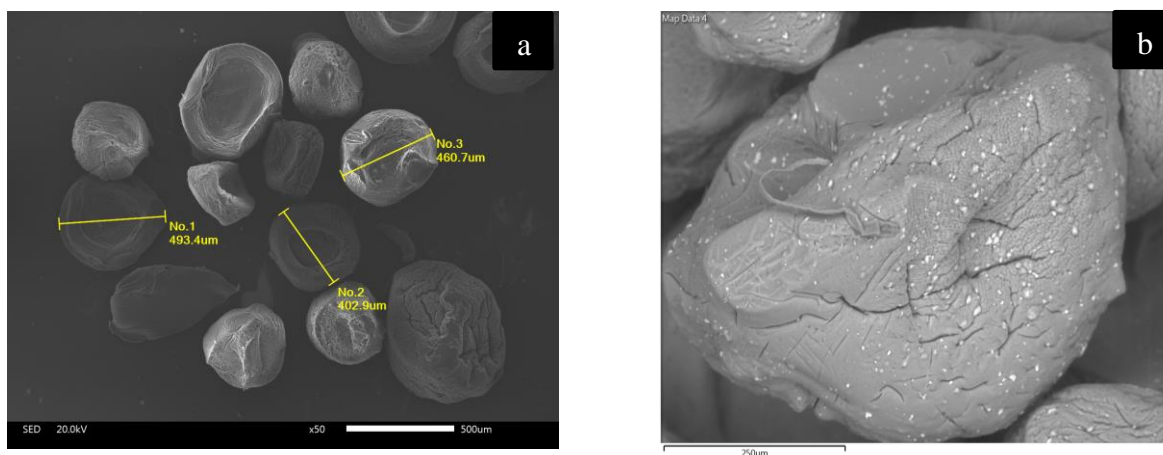


Figura 10. a) Micrografía de una muestra AlgN a 50x b) Micrografía de esferas de alginato con nanopartículas de FeO en la superficie.

Para corroborar que realmente las partículas fueran de tamaño nanométrico se tomaron micrografías que revelaron el tamaño de éstas, encontrándose en un rango de 60 a 90 nanómetros como se muestra en la figura 11.

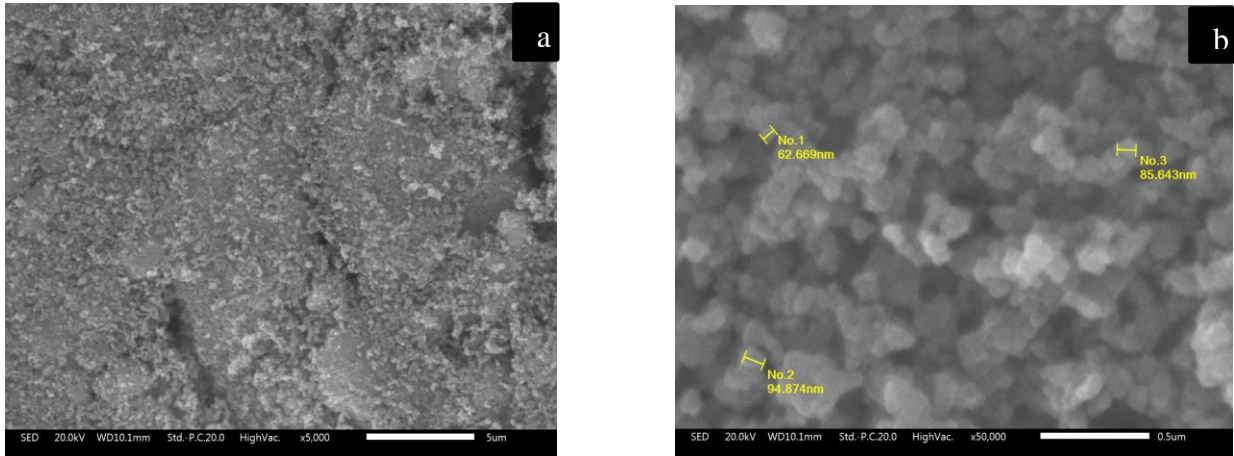


Figura 11. Micrografía de las nanopartículas de FeO (a y b) (5000x y 50 000x).

Con el fin de conocer la composición de las nanopartículas de hierro se realizó un microanálisis elemental (EDS) figura 12. Encontrando que los elementos mayoritarios presentes son el hierro con el 57.6% y oxígeno con el 31.3% seguido del carbono con el 8.1%, azufre 1.6%, cloro 0.9 % y sodio con el 0.5%.

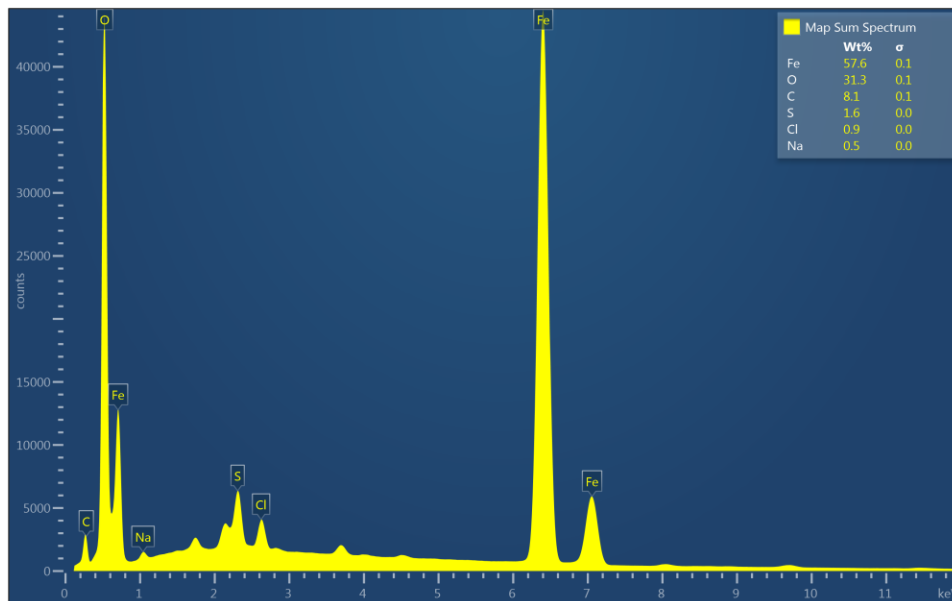


Figura 12. Análisis puntual (EDS) de las nanopartículas de FeO.

Tabla 2. Resultados del análisis puntual de las nanopartículas de FeO.

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Fe	K series	57.56	0.11	27.40
O	K series	31.33	0.09	52.07
C	K series	8.11	0.13	17.95
S	K series	1.65	0.02	1.37
Cl	K series	0.89	0.01	0.66
Na	K series	0.47	0.03	0.55
Total:		100.00		100.00

Así mismo, con el fin de conocer la presencia de elementos en el biosorbente se realizó el microanálisis elemental (EDS) a la muestra de AlgN, figura 13. Donde se observó que los principales elementos presentes en la superficie del material son carbono con el 45.2% y oxígeno con el 44.9% seguido del calcio con el 7.7%, cloro 2.1% y sodio con el 0.1%.

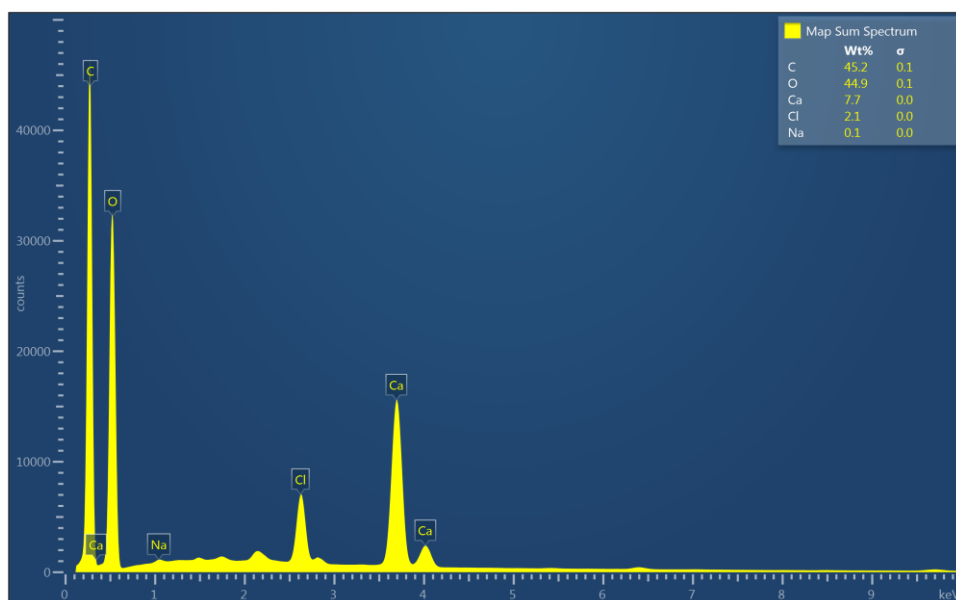
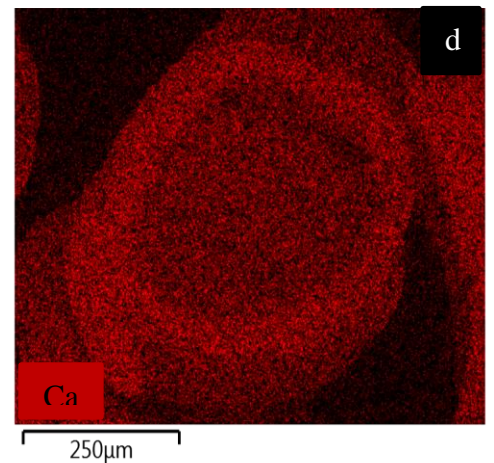
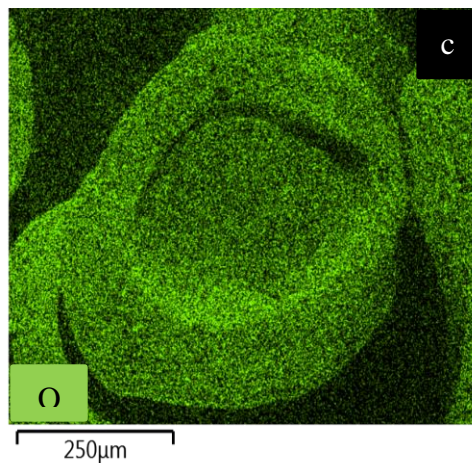
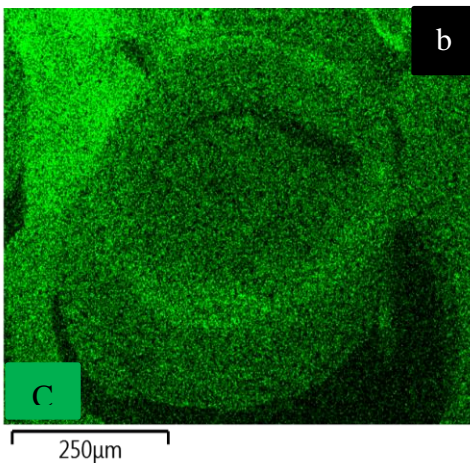
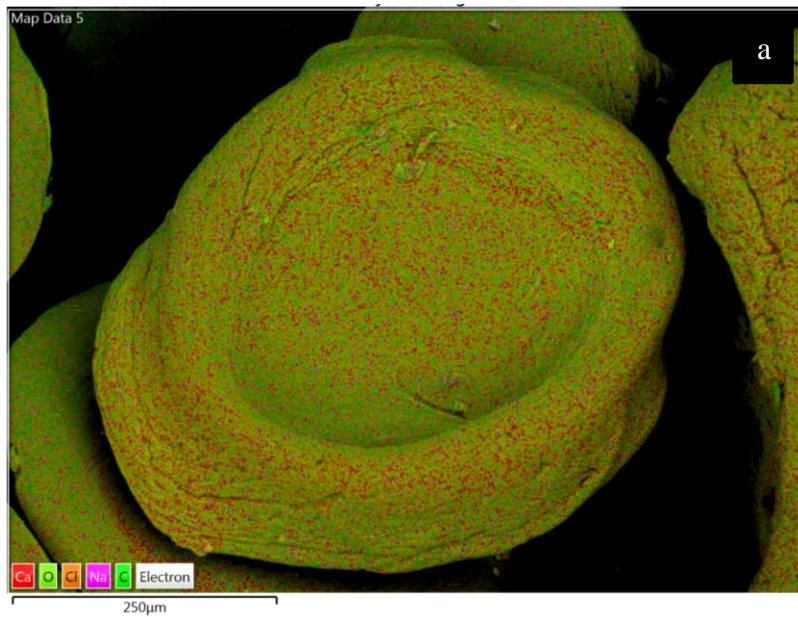


Figura 13. Análisis puntual (EDS) de AlgN.

Tabla 3. Resultados del análisis puntual AlgN.

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	45.21	0.10	55.15
O	K series	44.86	0.10	41.09
Ca	K series	7.74	0.03	2.83
Cl	K series	2.09	0.01	0.86
Na	K series	0.10	0.01	0.07
Total:		100.00		100.00

También se obtuvo un mapeo de elementos de la muestra de AlgN. Donde se localizan las moléculas de carbono (verde), oxígeno (verde), calcio (rojo), cloro (café) y sodio (purpura) como se muestra en la figura 14.



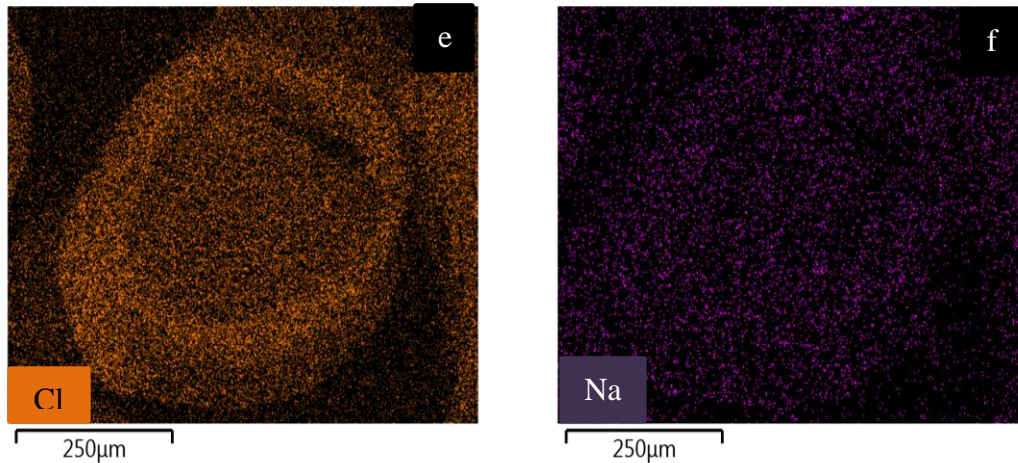


Figura 14. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de AlgN. a mapeo total, b: carbono, c : oxígeno, d : calcio, e: cloro y f: sodio

El análisis de la muestra de AlgN después del proceso de biosorción con arsénico (AlgAs), también fue evaluado así como también se obtuvo un mapeo elemental, comprobando que el As(V) se retiene en la superficie de las esferas de alginato visualizada por microscopía. En la figura 15, se aprecia en tonos azules las partes de las esferas de alginato en donde se depositó en mayor medida el As(V), este elemento al estar en solución no puede apreciarse como una partícula sino de manera dispersa pero a la vez concentrada en ciertas áreas específicas.

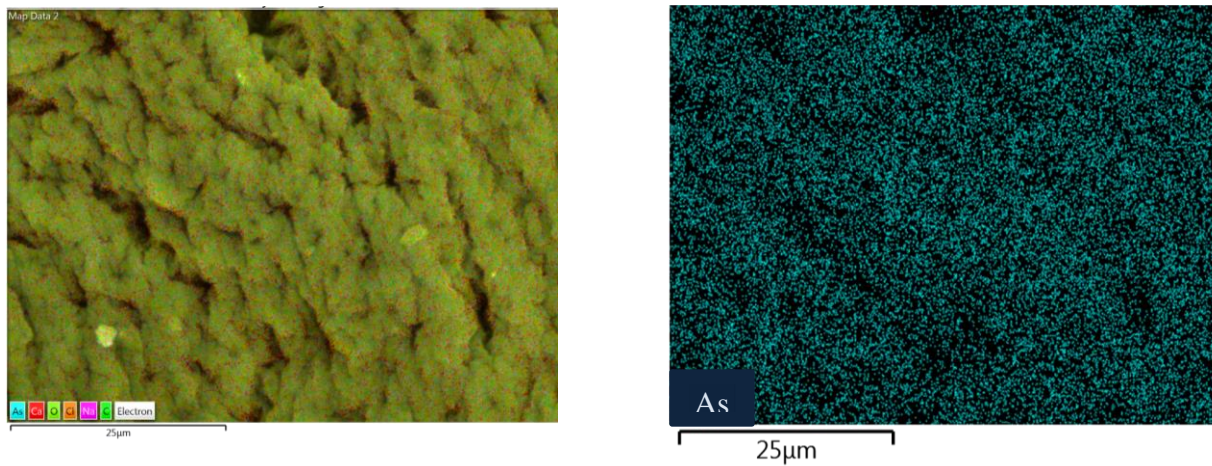


Figura 15. Mapeo de AlgN saturada con As.

El mapeo obtenido de la muestra anterior mostró una cantidad de arsénico depositado en la superficie de las esferas de alginato, a la misma muestra se le realizó un microanálisis elemental (EDS) para determinar los porcentajes de cada componente de la muestra, observando que ahora sí aparece el As(V) como un componente más que no se apreciaba en la muestra de AlgN. El microanálisis figura 16, corrobora el mapeo mostrado anteriormente.

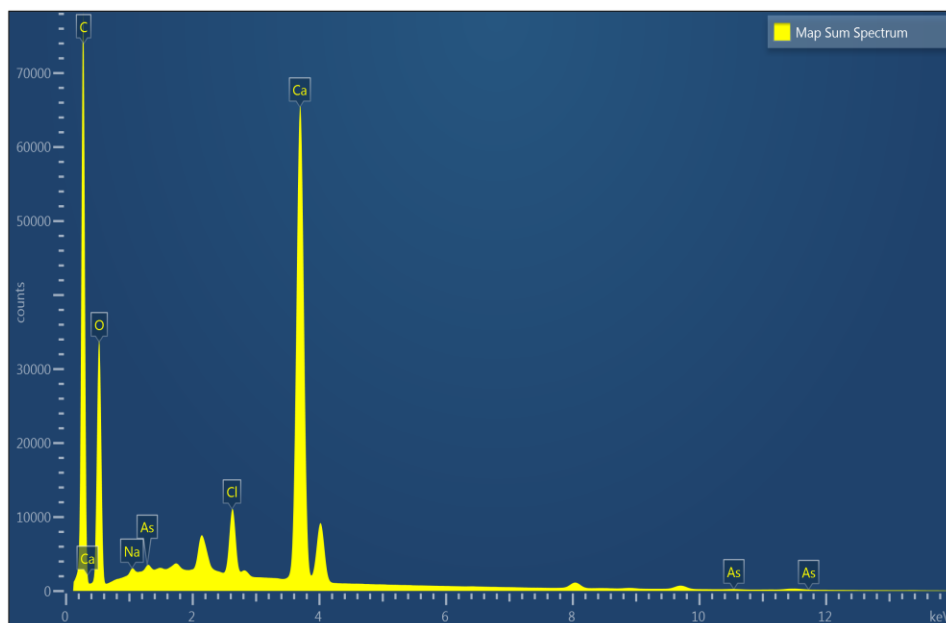


Figura 16. Análisis puntual (EDS) realizado a la muestra AlgAs.

Tabla 4. Resultados del análisis puntual AlgAs.

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	48.89	0.08	61.00
O	K series	35.19	0.08	32.97
Ca	K series	14.21	0.03	5.31
Cl	K series	1.33	0.01	0.56
As	L series	0.21	0.01	0.04
Na	K series	0.17	0.01	0.11
Total:		100.00		100.00

Así mismo, se obtuvo el espectro de composición para AlgFe como se muestra en la figura 17, obteniendo que los elementos mayoritarios son oxígeno con el 44% y carbono con el 43.2%, seguido del calcio con el 8.3%, cloro 3.1% y sodio con el 0.1% en este espectro se hace presente el hierro con el 1.4% con respecto al AlgN por lo que se incorpora en el proceso de modificación, el cual es importante para el proceso de biosorción.

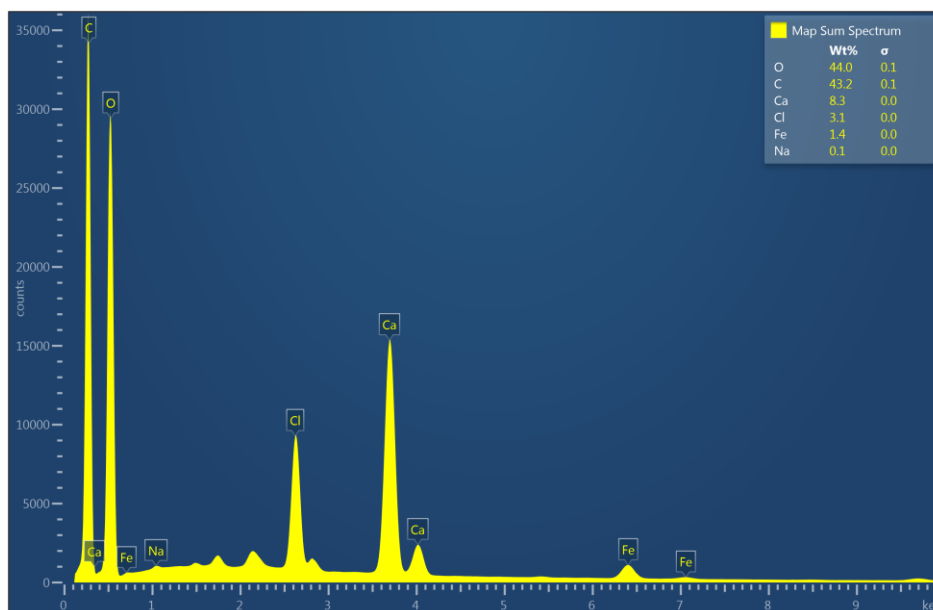


Figura 17. Análisis puntual (EDS) realizado al AlgFe.

Tabla 5. Resultados del análisis puntual AlgFe.

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	44.81	0.07	41.56
C	K series	43.97	0.07	54.33
Ca	K series	7.70	0.02	2.85
Cl	K series	1.96	0.01	0.82
Fe	K series	1.48	0.01	0.39
Na	K series	0.09	0.01	0.06
Total:		100.00		100.00

De igual manera se obtuvo un mapeo de elementos de la muestra de AlgFe. Donde se localizan las moléculas de calcio (amarillo), oxígeno (verde), cloro (café), sodio (purpura), hierro (azul) y carbono (verde) como se muestra en la figura 18.

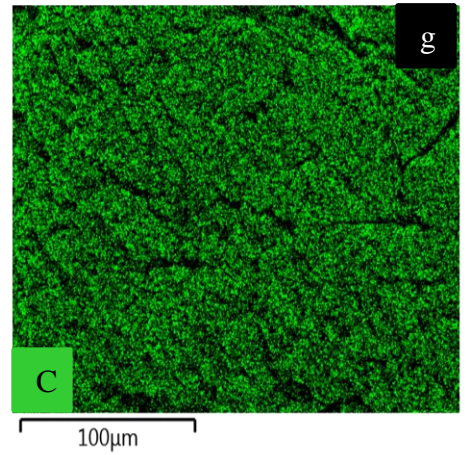
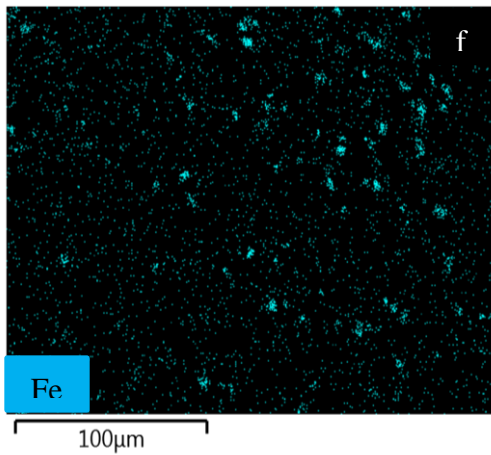
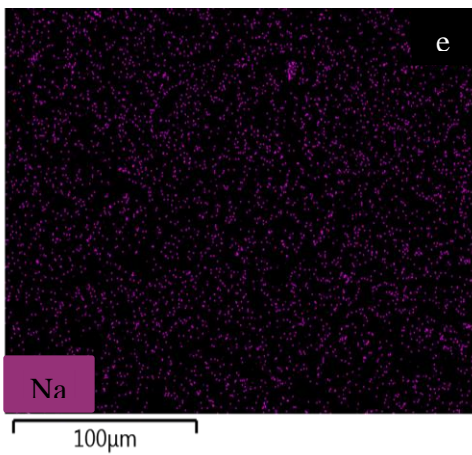
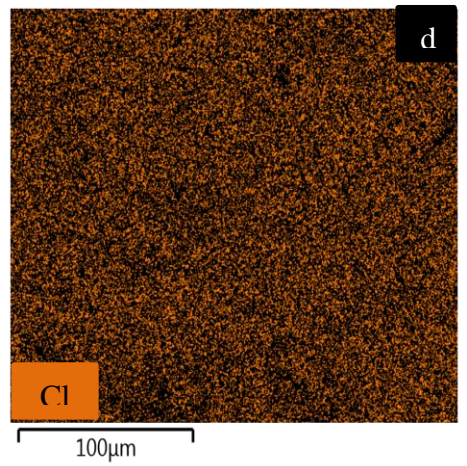
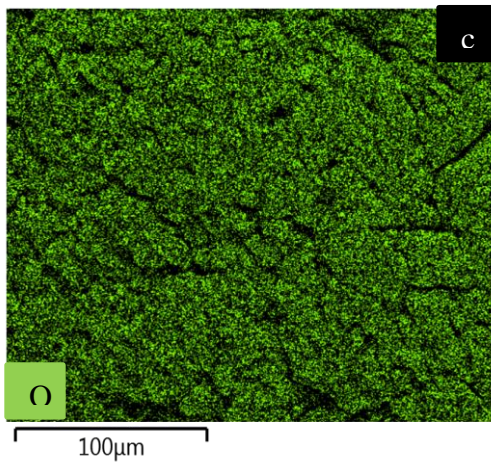
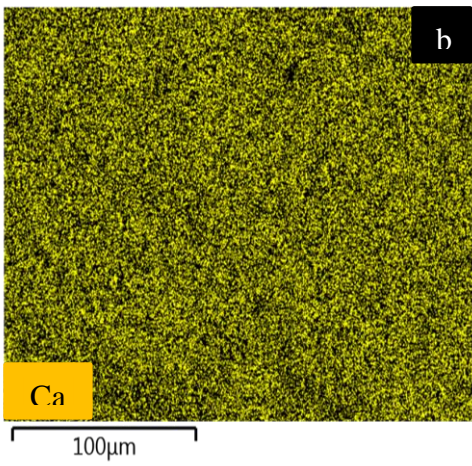
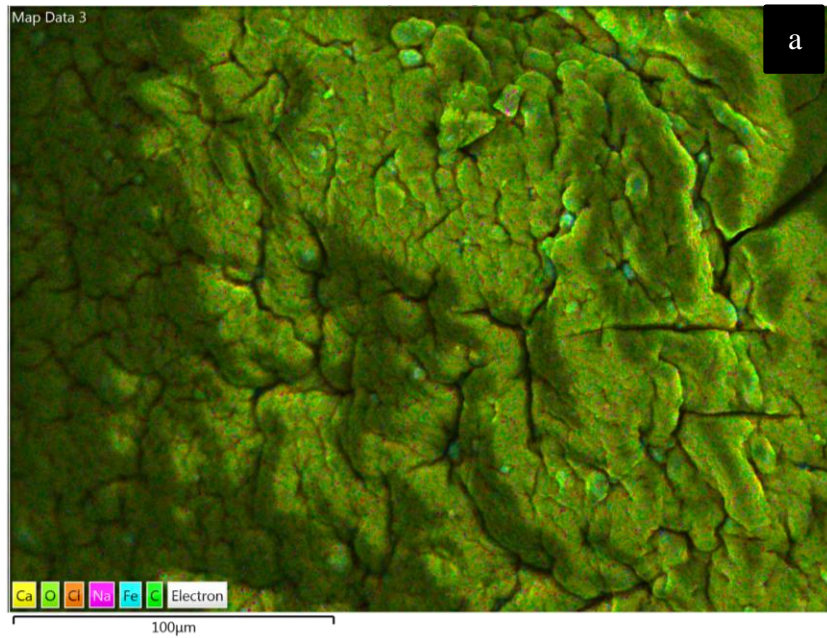


Figura 18. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de AlgFe: a mapeo total, b: calcio, c: oxígeno, d: cloro, e: sodio, f: hierro y g: carbono.

El análisis de la muestra de AlgFe después del proceso de biosorción con arsénico (AlgFeAs), también fue evaluado así como también se obtuvo un mapeo elemental, comprobando que el As(V) se retiene en la superficie de las esferas de alginato visualizada por microscopía. En la figura 19, se aprecia en tonos morados las partes de las esferas de alginato en donde se depositó en mayor medida el As(V), este elemento al estar en solución no puede apreciarse como una partícula sino de manera dispersa pero a la vez concentrada en ciertas áreas específicas.

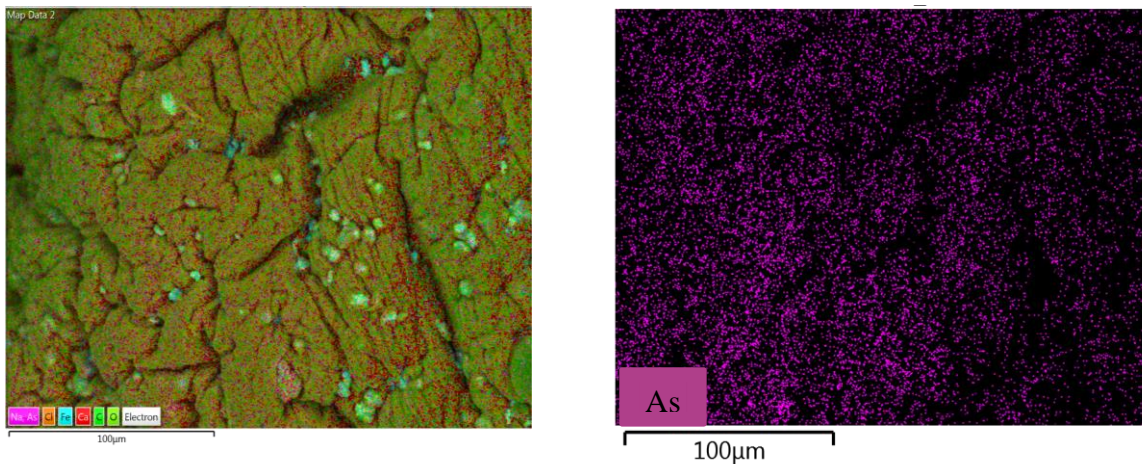


Figura 19. Mapeo de AlgFe saturada con As.

El mapeo obtenido de la muestra anterior mostró una cantidad de arsénico depositado en la superficie de las esferas de alginato, a la misma muestra se le realizó un microanálisis elemental para determinar los porcentajes de cada componente de la muestra, observando que el As(V) aparece como un componente más que no aparecía ni en la muestra de AlgN ni en la muestra de AlgFe. El microanálisis figura 20, corrobora el mapeo mostrado anteriormente.

La disminución del cloro de la estructura del biosorbente, en referencia al microanálisis anterior con la muestra AlgFe, se debe a la competencia entre iones donde el ion arsénico por ser más electronegativo desplaza al ion cloruro del grupo funcional al que se encuentra unido en la superficie (Xiang *et al.*, 2014).

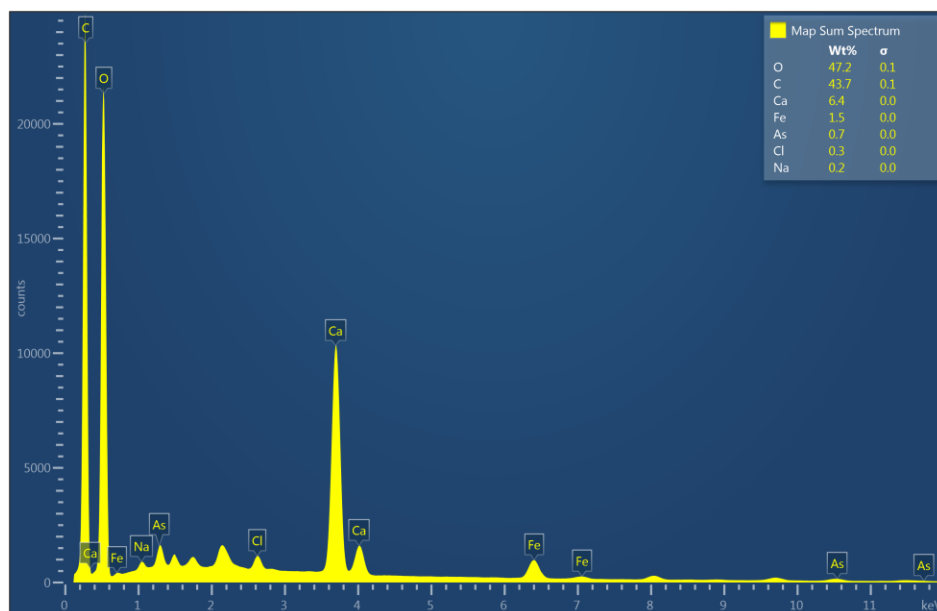


Figura 20. Análisis puntual (EDS) realizado a la muestra AlgFeAs.

Tabla 6. Resultados del análisis puntual AlgFeAs.

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	47.19	0.13	43.35
C	K series	43.73	0.13	53.52
Ca	K series	6.39	0.03	2.34
Fe	K series	1.46	0.03	0.38
As	L series	0.75	0.02	0.15
Cl	K series	0.27	0.01	0.11
Na	K series	0.23	0.01	0.15
Total:		100.00		100.00

8.1.2. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se utilizó para determinar los principales grupos funcionales en el material biosorbente, antes y después de su retención de adsorbatos, con el propósito de determinar los grupos involucrados en la retención del anión (Lara, 2008; Marín-Rangel, 2011).

A continuación se presenta el análisis de Espectrofotometría de Infrarrojo, figura 21, realizado a las esferas de AlgN, los grupos funcionales que a continuación se mencionan has sido reportados como bandas de adsorción características de los alginatos como son grupos: hidroxilo, metilo, éster, éter, y grupos carboxilos, lo que indica que este material está dominado por grupos funcionales presentes en compuestos de hidratos de carbono, lo que refleja su estructura orgánica compleja. (Daemi y Barikani, 2012; Ayarza, 2015). En la tabla 7, se muestran los grupos funcionales encontrados en AlgN de acuerdo a intervalos de ondas de 4000-400 cm^{-1} .

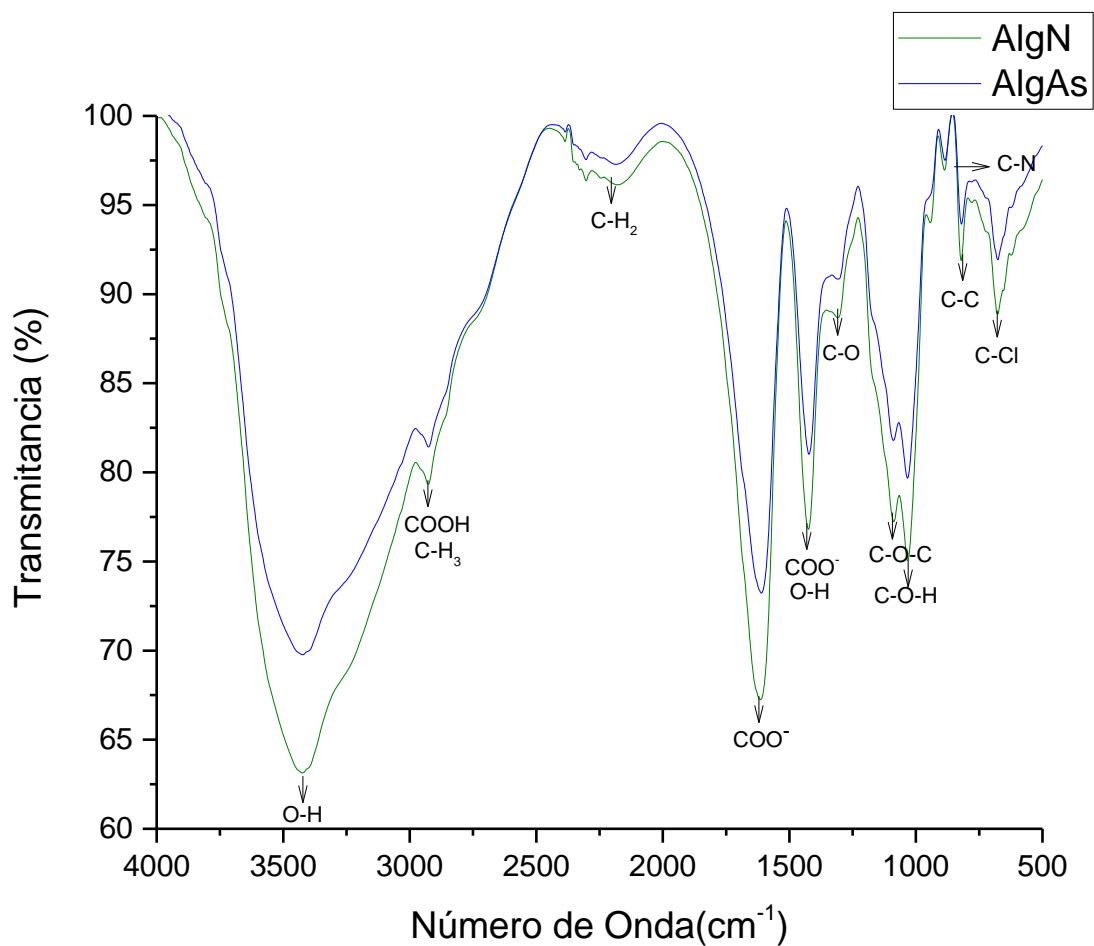


Figura 21. Espectrograma de AlgN antes y después del proceso de biosorción.

Tabla 7. Longitudes de onda en FTIR para AlgN y sus grupos funcionales.

Alginato Natural				
No. de Onda cm ⁻¹	Rango de Onda cm ⁻¹	Enlace	Grupo Funcional	Compuesto Químico
514.91 424.62	685-440	C-Cl C-N	Cloro alcano Amino	Dióxido de carbono Amida
886.82 821.50 676.72	990-690	C-C C-O	Esqueleto Carbonado Anhídridos	Esqueleto Carbonado Aldehído
1087.52 1032.21	1095-1025	C-O-H C-O-C	Éster y éter	Grupos aromáticos
1424.46	1460-1340	O-H COO ⁻	Hidroxilo Ion Carboxilato	Alifáticos Ácido Carboxílico
1613.20	1765-1613	COO ⁻	Ion Carboxilato	Ácido Carboxílico
2303.03 2179.25	2357-2140	CH ₂	Metil	Metileno alifáticos
2926.89	2935-2850	COOH C-H ₃	Carboxilo Metileno	Aldehídos Metileno alifáticos
3423.72	3748-2947	O-H	Hidroxilo	Alcoholes y fenoles

En la figura 21 se observan las bandas encontradas en las esferas de AlgN, longitudes de onda de 3423.72 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento de (O-H) y al enlace de hidrógeno intermolecular, las bandas de 2848.42 y 2856.26 cm⁻¹ corresponden al estiramiento de (C-H) del grupo -CH₃ del anillo piranoide y a la banda 2926.89 cm⁻¹ correspondiente a (COOH) (Daemi y Barikani, 2012; Lv *et al.*, 2013; Vázquez, 2014).

Así mismo, se encuentran grupos carboxilo cerca de longitudes de 1613.20 cm^{-1} (COO-) correspondientes a vibración de estiramiento simétrico y a 1424.46 cm^{-1} correspondiente a vibración de tensión asimétrico (COO-) (Swain, 2012; Lv *et al.*, 2013; Ayarza, 2015). La molécula también presenta bandas de tensión de (C-O) en 1308.67 cm^{-1} (Vázquez, 2014) y bandas correspondientes a las vibraciones de (C-O-C) y (C-O-H) a 1089.29 y 1032.21 cm^{-1} respectivamente provenientes de un enlace glucosídico. (Flores-Garay *et al.*, 2016). El espectro de la banda 676.72 cm^{-1} corresponde a la existencia de un esqueleto carbonado (C-C) y la banda 424.62 cm^{-1} revela grupos derivados de cloro alcanos (C-Cl) (Ghani *et al.*, 2015).

Los resultados obtenidos en el FTIR para AlgN concuerdan con los estudios de caracterización reportados en la literatura por Ayala (2015) y Flores-Garay *et al.*, (2016) quedando demostrado que el alginato tiene un carácter hidrofílico debido a sus compuestos derivados de hidratos de carbono.

También se realizó el análisis espectral de AlgFe antes y después de la sorción de As(V), figura 22, donde se muestra un decremento, en la intensidad de transmitancia de ciertos grupos funcionales. Un decremento en la intensidad de los espectros después del contacto, se asocia a la capacidad de adsorción del sistema (Vázquez, 2014). Las longitudes asociadas a esta disminución corresponde a los grupos funcionales: hidroxilos y grupos carboxilos, por lo cual se establece que dichos grupos funcionales están involucrados en la remoción de As (V).

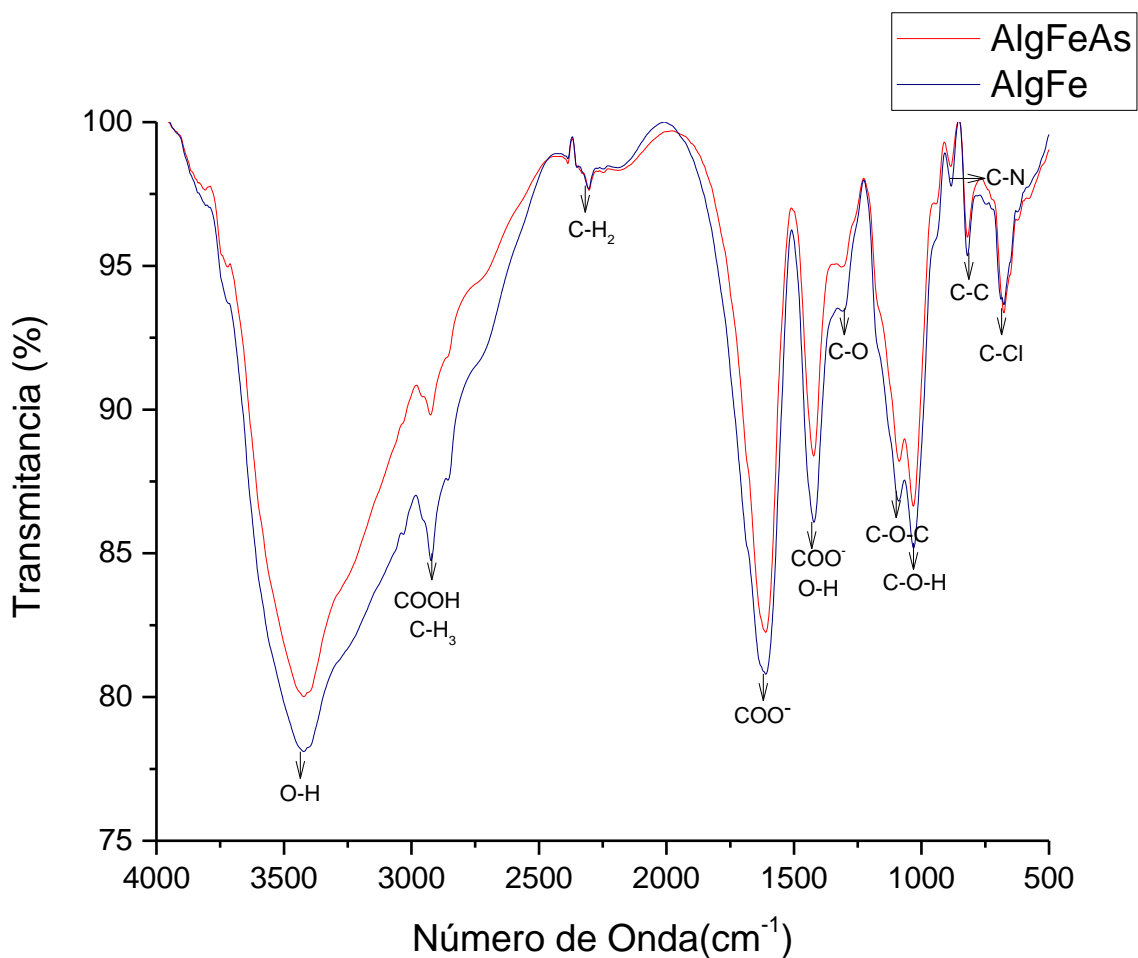


Figura 22. Espectrograma de AlgFe antes y después del proceso de biosorción.

Tabla 8. Longitudes de onda en FTIR para AlgFe y sus grupos funcionales.

Alginato Natural				
No. de Onda cm ⁻¹	Rango de Onda cm ⁻¹	Enlace	Grupo Funcional	Compuesto Químico
513.12	685-440	C-Cl	Cloro alcano	Dióxido de carbono
422.52		C-N	Amino	Amida
883.71	990-690		Esqueleto	Esqueleto
820.06		C-C	Carbonado	Carbonado
676.93		C-O	Anhídridos	Aldehído

1089.29 1031.07	1095-1025	C-O-H C-O-C	Éster y éter	Grupos aromáticos
1422.01 1309.05	1460-1340	O-H COO ⁻	Hidroxilo Ion Carboxilato	Alifáticos Ácido Carboxílico
1610.65	1765-1613	COO ⁻	Ion Carboxilato	Ácido Carboxílico
2304.44 2146.42	2357-2340	CH ₂	Metil	Metileno alifáticos
2923.14	2935-2850	COOH C-H ₃	Carboxilo Metileno	Aldehídos Metileno alifáticos
3422.64 3031.96	3748-2947	O-H	Hidroxilo	Alcoholes y fenoles

La biosorción del material demostró que el tratamiento con (FeSO₄) en la adsorción de As(V) indica la disminución en la intensidad de la banda 3422.64 cm⁻¹ formada por los enlaces (O-H), esto se explica fácilmente ya que el (O-H) y los iones arsenato tienen dimensiones muy similares y pueden sustituirse unos por otros (Nazari y Halladj, 2014). El otro tipo de enlace puede ser de forma electrostática por puentes de hidrógeno.

También se observó una disminución en las longitudes de onda 2923.14, 1610.65 y 1422.01 cm⁻¹, que correspondientes a grupos (COOH). Así mismo se encontró una disminución en la longitud de onda 1087.52 cm⁻¹ correspondientes a grupos éter C-O-C y en 676.93 cm⁻¹ de C-C en donde es posible encontrar el enlace C-As (Xi y Chen, 2014). Una banda de absorción asignada a un grupo funcional incrementa proporcionalmente con el número de veces que existe dicho grupo funcional dentro de la molécula (Cortes, 2010). Los resultados obtenidos del FTIR concuerdan con Salah y Moussa (2011) mencionan a los grupos O-H y COOH como los principales responsables de la captación en la biosorción.

En la figura 23 se muestra los posibles mecanismos de biosorción de hierro y los iones de arsénico en materiales enriquecidos con hierro (Iliná *et al.*, 2009). Dicha biosorción puede ser asociada con el intercambio iónico de los grupos carboxilo u otros iones presentes en el material oxidado que se encuentran en interacción con iones Fe(III).

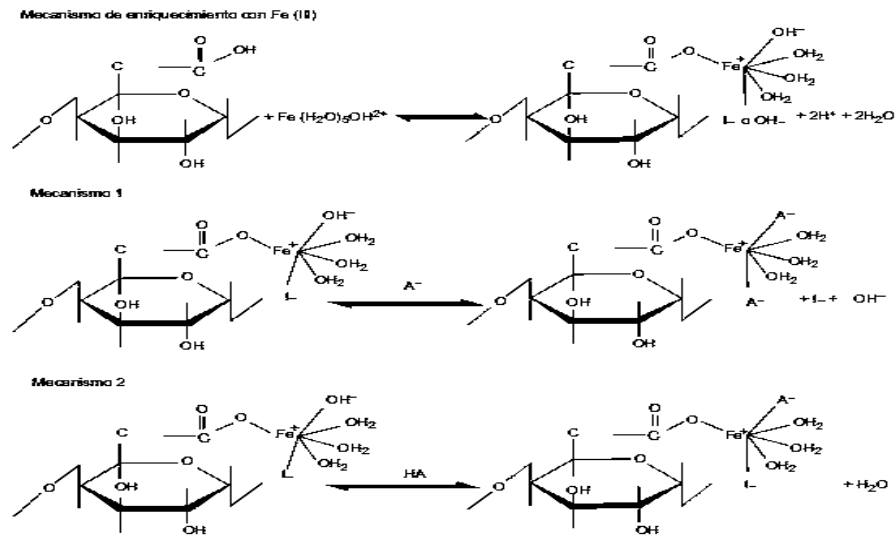
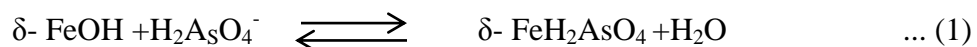


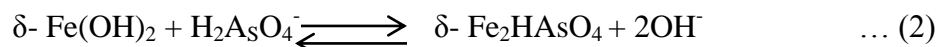
Figura 23. Posibles mecanismos de biosorción de hierro y los iones de arsénico en materiales enriquecidos con hierro (Tomado de Iliná *et al.*, 2009).

Como se muestra en la figura 23, la interacción de los iones de arsénico comprende la simple sustitución del anión, (mecanismo 1), en este caso se libera el grupo hidroxilo y es sustituido por el ion arsénico, como resultado de la reacción se obtiene una solución básica por la liberación de iones hidroxilos. (El mecanismo 2) demuestra que también puede tener lugar la interacción entre grupos carboxilo y la forma ácida del ion de arsénico dicha reacción no cambia la solución se mantiene constante.

En los sistemas de AlgN y AlgFe posiblemente se estén llevando acabo los dos mecanismos, bajo las siguientes reacciones, por la forma ácida del ion arsénico:



Y por la liberación de iones hidroxilo:



Iliná *et al.*, (2009) realizaron estudios relacionados con la eficiencia que presentan diferentes materiales tratados con Fe(III) en la remoción de arsénico en solución, señalando que en gran parte de este tipo de adsorción se trata de un intercambio iónico, en el cual se ven involucrados en su mayoría grupos COOH, es posible que la presencia de aniones a bajas concentraciones desestabilice la capa aniónica formada alrededor de los iones de hierro, lo que simplifica el intercambio entre éstos y los aniones de arsenato.

8.1.3. Potencial Zeta (ζ)

El valor del pH de la solución acuosa determina la carga de la superficie de los adsorbentes. Para las esferas de AlgN el punto isoeléctrico se encontró en 2.2 indicando que a ese punto de pH tiene una carga superficial de cero, figura 24. Valores de pH < 2.2 para la muestra AlgN determinan una carga superficial positiva, de forma contraria cuando los valores de pH > 2.2, la carga de la superficie es negativa dificultando la adsorción del anión. Por lo tanto, en este caso el biosorbente tiene carga superficial negativa atribuida principalmente por la presencia de grupos carboxilos ionizados.

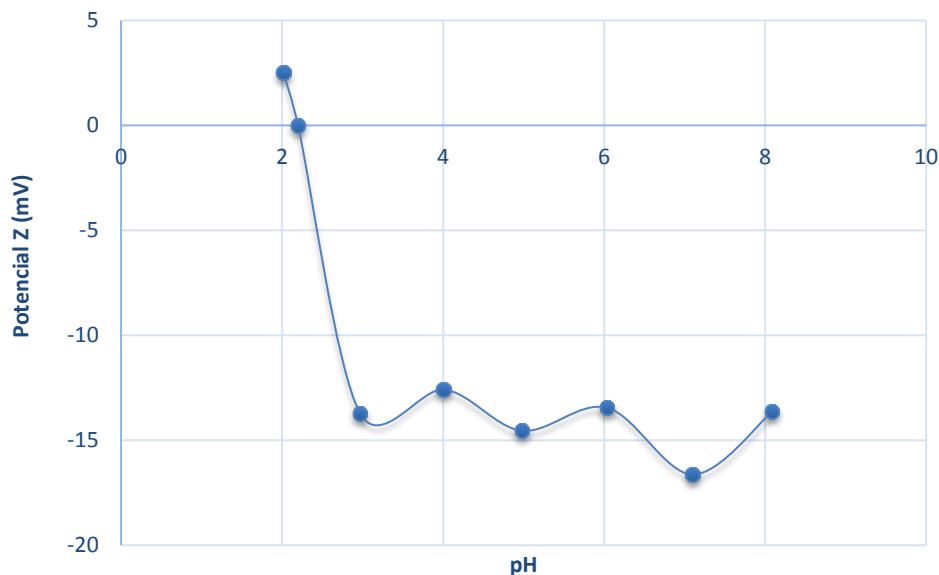


Figura 24. Potencial zeta AlgN

El valor del punto isoeléctrico para la muestra AlgFe es de 5.35 indicando que a ese punto de pH tiene una carga superficial de cero, figura 25. Los valores de pH < 5.35 en la muestra AlgFe determinan una carga superficial positiva favoreciendo la adsorción de aniones en la superficie por atracción de coulomb. De forma contraria cuando los valores de pH > 5.35, la carga de la superficie es negativa, dificultando la remoción (Dayananda-Desagani *et al.*, 2014). Al utilizar una sal de hierro (FeSO_4) para modificar las esferas de alginato, ésta neutraliza y cambia las cargas negativas de la superficie del biosorbente, dando así un lugar en la superficie más activo para la adsorción de As(V).

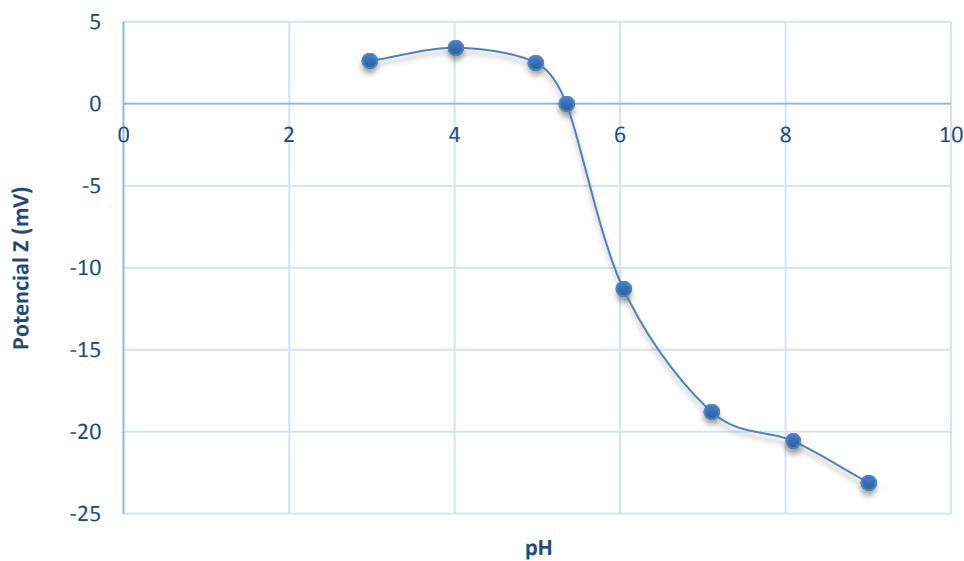


Figura 25. Potencial zeta AlgFe

8.2. Cinética de biosorción de As(V)

Los resultados obtenidos en la cinética de biosorción para las esferas de AlgN, a una temperatura de 25 °C a diferentes tiempos de contacto se muestran en la figura 26. Se puede observar que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es a los 180 minutos, donde se obtiene una remoción de hasta el 49.44% de As(V); posterior a este tiempo la remoción de As(V) no es

significativamente mayor. En comparación con procesos convencionales, la cinética con biosorbentes es bastante rápida, generalmente en minutos.

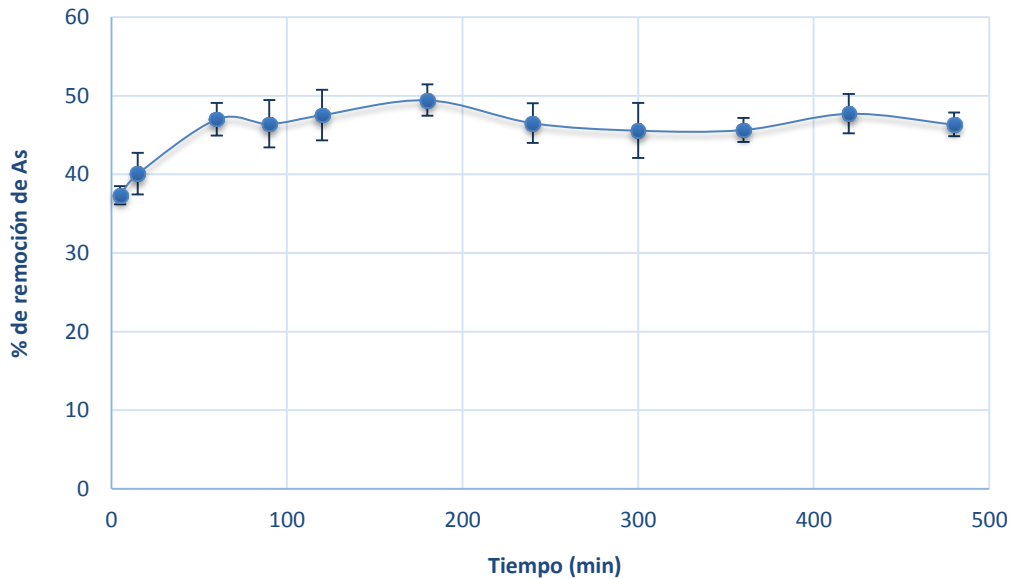


Figura 26. Cinética de biosorción de As(V) con AlgN a 25°C.

8.2.1 Modelos cinéticos que describen el proceso de biosorción

Los estudios de cinética de biosorción permiten determinar la velocidad en la que el contaminante es retirado del medio acuoso; el cual sirve de referencia para conocer los mecanismos de remoción y es fundamental para seleccionar los parámetros óptimos de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Babaeiveli y Khodadoust, 2013).

Los datos obtenidos en las cinéticas de As(V) se ajustaron a modelos empíricos de Elovich, Lagergren (Pseudo-primer orden) y Pseudo-segundo orden (PSO) como se muestra en la figura 27, mediante un análisis de regresión no lineal, utilizando el programa STATISTICA 7.0.

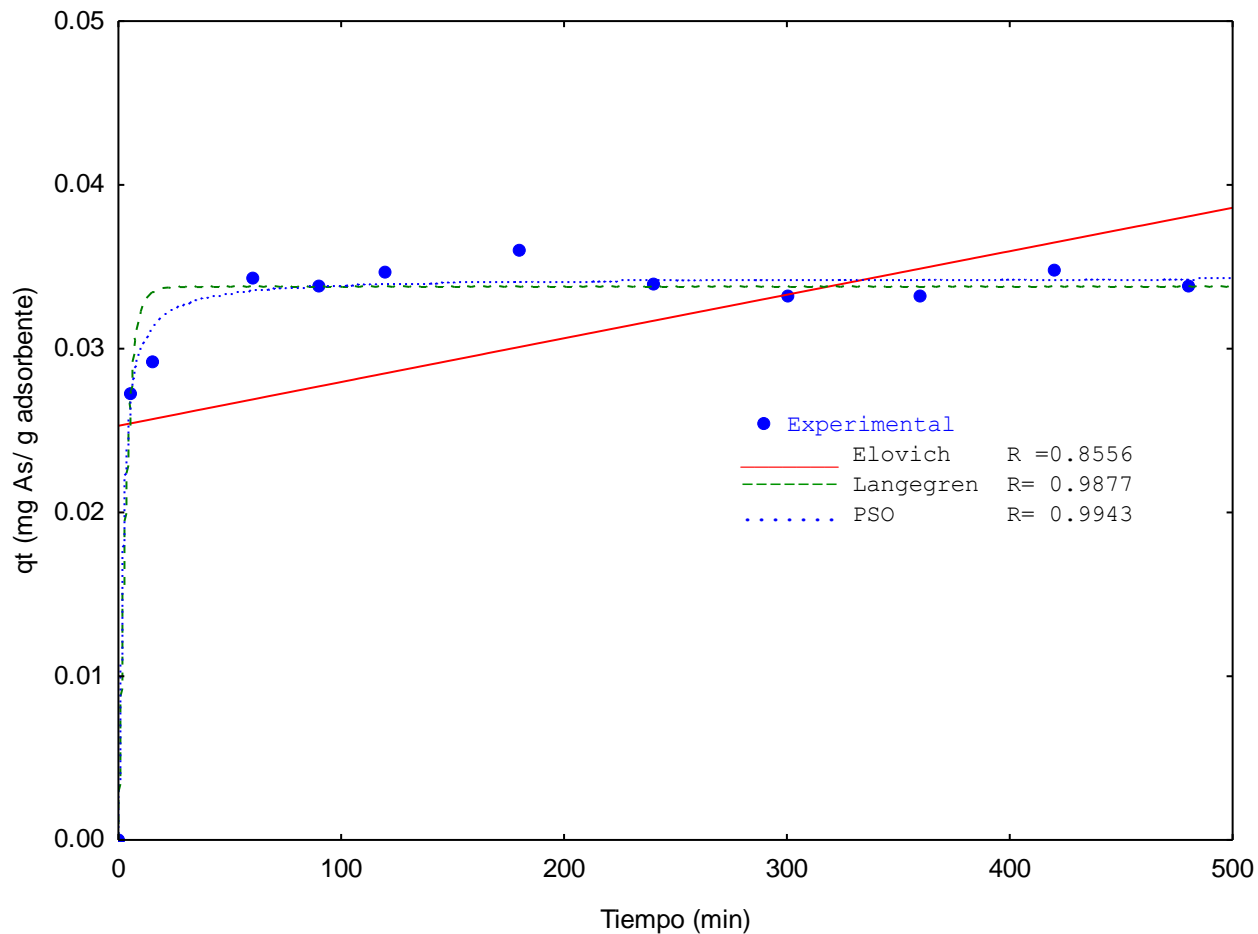


Figura 27. Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción de As(V) con AlgN.

La figura 27, muestra el ajuste de los datos experimentales a la cinética de sorción de As(V) que contiene la influencia del tiempo sobre la biosorción. Como se observa en la figura el modelo de Pseudo segundo orden (PSO) presentó un coeficiente de correlación $R^2= 0.9943$; por lo que se establece que es el modelo que más se ajusta a los datos de la cinética, lo que indica que las esferas de AlgN remueve el arsénico mediante una sorción de tipo químico (Ortiz, 2014). Este modelo sugiere 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 (Ho y McKay, 2002).

La quimisorción consiste en una producción explosiva de sitios activos al contacto con el adsorbato, seguido de un decaimiento casi espontáneo de los sitios; resultando en una concentración de sitios en estado estable inicial cuya etapa es marcada por una cantidad de soluto que se adsorbe “instantáneamente”. A partir de este punto, ocurre una adsorción lenta, con una desaparición de sitios y el correspondiente declive exponencial en la velocidad de adsorción (Low, 1960). Teóricamente es un sistema heterogéneo con varios sitios de adsorción, lo cual se comprueba con el análisis de IR.

El modelo de PSO es representado por las variables q_e y K_2 ; donde el valor de q_e , representa la concentración de As(V) removido por el biosorbente (mg/g) y el K_2 la constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción (g/mg·min). En este estudio para las perlas de AlgN se adsorben 0.0343 mg/g de As(V) por 0.1g de adsorbente a una velocidad de 19.4274 g/mg·min.

8.2.2. Parámetros de modelos cinéticos

A continuación, en la tabla 9, se muestran los valores de las constantes de los modelos cinéticos probados en este estudio.

Tabla 9. Valores de los parámetros y/o constantes cinéticas para AlgN.

CONSTANTES CINÉTICAS			
Modelo	Elovich	Lagergren (Pseudo-primero Orden)	Pseudo-segundo Orden (PSO)
Parámetros	α (mg/g·min) = 0.000028 β (g/mg) = 1.0128	K_L (min ⁻¹) = 0.3108 q_e (mg/g) = 0.0337	K_2 (g/mg·min) = 19.4274 q_e (mg/g) = 0.0343
R^2	0.8556	0.9877	0.9943

Como se observa en la figura 27, el modelo a que más ajuste tiene la cinética de Al₃N fue el modelo de Pseudo segundo orden (PSO) con una correlación de $R^2=0.9943$, para el modelo de Lagergren se alcanzó una correlación de $R^2=0.9877$ y para el modelo de Elovich de $R^2=0.8556$.

El modelo de PSO es representado por las variables q_e y K_2 ; donde el valor de q_e , representa la cantidad de As(V) removido por el biosorbente (mg/g) y el K_2 la constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción (g/mg·min).

El modelo de Lagergren presenta dos constantes K_L que es una constante de velocidad de adsorción y q_e que es la concentración de As(V) adsorbido al equilibrio, medido (mg/g).

El modelo de Elovich presenta dos constantes de velocidad α y β , donde α es la velocidad de sorción inicial y esta es expresada en mg/g·min y β es la constante de desorción expresada en g/mg.

De acuerdo a los datos reportados por Ranjan *et al.*, (2009); al realizar experimentos de isotermas y cinéticas, utilizando pulimento de arroz (un residuo agrícola) para la remoción de As(V). Mencionan que para los modelos de cinética el valor es similar al obtenido en este trabajo, encontrando un mejor ajuste al modelo de Pseudo segundo orden, se encontró que inicialmente la adsorción de arsénico se rige por difusión de película seguida de difusión intrapartícula a través de mecanismos de quimisorción.

8.3. Efecto de la concentración de biosorbente

A continuación, en la figura 28, se puede observar la concentración de biosorbente que es de 20 g/L donde se alcanza una remoción de 62% en un tiempo de equilibrio de 180 min. A una dosis mayor de 20 g/L en puntos intermedios se observa un ligero decremento en la remoción del anión. A dosis altas de absorbente (> 0.3 g) la eficiencia decrece debido a que existe mayor cantidad del mismo, por lo tanto, hay una mayor cantidad de sitios activos disponibles. Sin embargo, puede llegar a formarse aglomerados impidiendo que los iones arsénico ocupen los

sitios activos tanto en el interior del poro como en la superficie (Goswami y Purkait, 2012; Balouch *et al.*, 2013). Sin embargo, se eligió la dosis de 20 g/L para trabajar los experimentos siguientes, ya que al igual que la dosis de 70 y 100 g/L tiende a remover el mismo porcentaje.

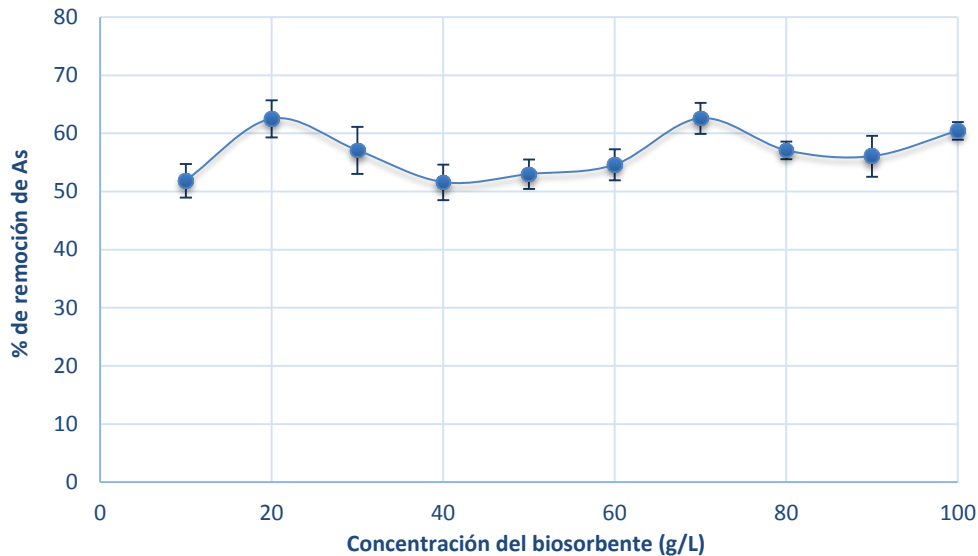


Figura 28. Concentración de biosorbente con AlgN.

8.4. Influencia del pH en la biosorción de As(V)

El valor de pH de la solución es uno de los parámetros más importantes a controlar en el proceso de biosorción. Así como la carga superficial de un adsorbente se puede modificar cambiando el pH de la solución, también un cambio en el valor de pH afecta el grado de ionización y la especiación del adsorbato (Cortés Martínez, *et al.*, 2010). 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, como se muestra en figura 28 (Martin-Lara, 2008).

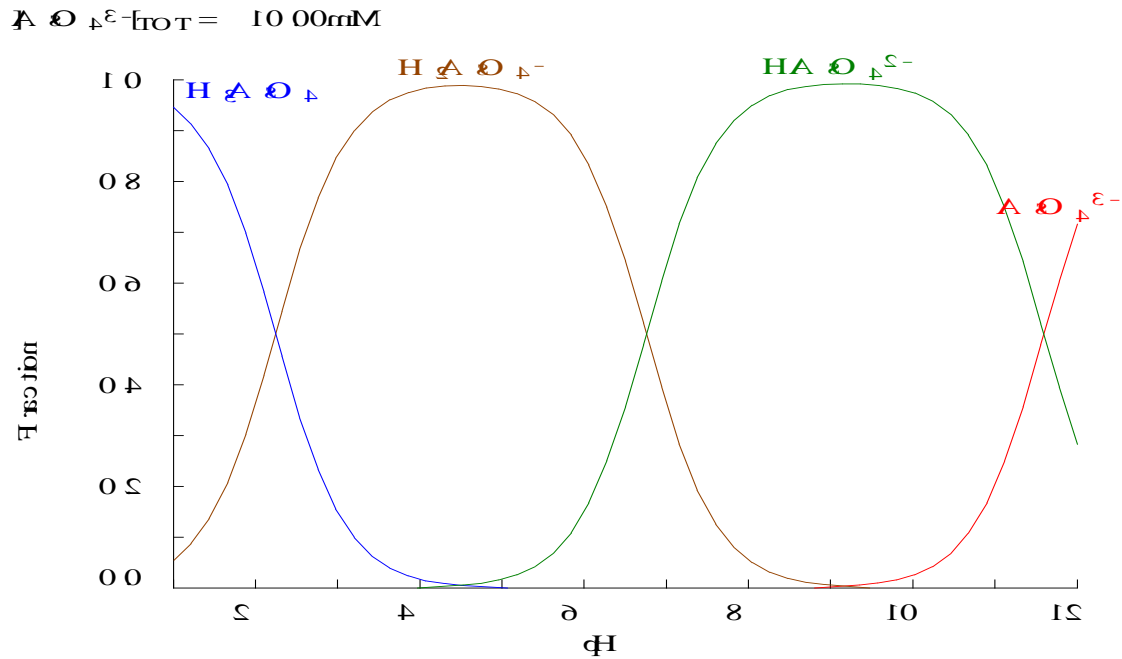


Figura 29. Diagrama de distribución de especies de As(V) en solución acuosa.

En la figura 30, se muestra el efecto del pH de la solución sobre la remoción de As(V) con esferas de AlgN, en un rango de pH de 3 a 9, donde se observa una mayor remoción de hasta un 68.86% a pH ácido de 5 a 6, por otro lado, al incrementar el pH se observa un decremento en la remoción.

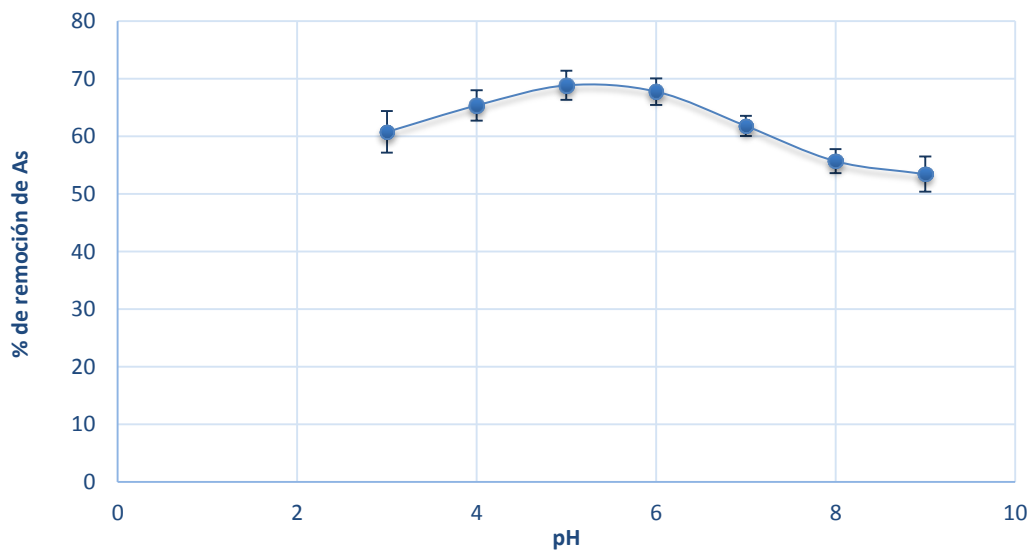


Figura 30. Efecto de pH en la remoción de As(V) con AlgN.

Como se observa en la figura 30, la remoción de As(V) incrementa a pH ácidos. Esto se atribuye a la mayor concentración de iones H^+ cuando se modificó para bajar el pH, las cargas negativas de la superficie del adsorbente se neutralizaron. Esto a su vez reduce el obstáculo a la difusión de iones arsénico cargados negativamente y da lugar a una superficie más activa para la adsorción. El efecto competitivo se minimiza y la solubilidad del As(V) disminuye y favorece la formación de especies hidrolizadas que facilita el contacto entre los grupos funcionales y el anión. A medida que se eleva el pH de la solución pH 7, los grupos funcionales quedan cargados negativamente dando como resultado la repulsión de la carga negativa de las especies aniónicas predominantes en solución de As(V) (H_3AsO_4 y H_2AsO_4) y la carga superficial negativa del sorbente lo que inevitablemente resulta en una baja eficiencia (Saeed *et al.*, 2005; Gong *et al.*, 2005; Tenorio-Rivas, 2006; Martin, 2008; Dutta *et al.*, 2012). El pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disoluciones, como el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido. Por lo que se eligió un pH de 6 para futuros experimentos.

De acuerdo a los resultados de IR y pH para el sistema AlgN se está llevando a cabo el intercambio de iones como el principal proceso de sorción. Donde se libera el grupo hidroxilo y es sustituido por el ion arsénico, como resultado se obtuvo la liberación de iones hidroxilos, y pudo comprobarse con el aumento de pH que inicialmente la solución se encontraba a pH de 6 y después del proceso del biosorción alcanzo un pH de hasta 7.25.

En trabajos similares, donde se adsorbe As(V) presenta un comportamiento similar, donde se presenta una mayor adsorción a pH ácidos, utilizando como adsorbente biomasa de *Opuntia Leptocaulis* (Branislava *et al.*, 2013); con semilla de guayaba (López-Leal, 2012), se encontró de igual forma, que al trabajar con valores de pH ácidos la remoción de arsénico es mejor, obteniéndose hasta el 74.4% de remoción.

8.5. Isotermas de biosorción de As(V)

Las isotermas de biosorción de As(V) con AlgN se presentan en la figura 31, donde q_e es la concentración de arsénico retenido en el biosorbente (mg/g); y C_e es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Ésta se presenta como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

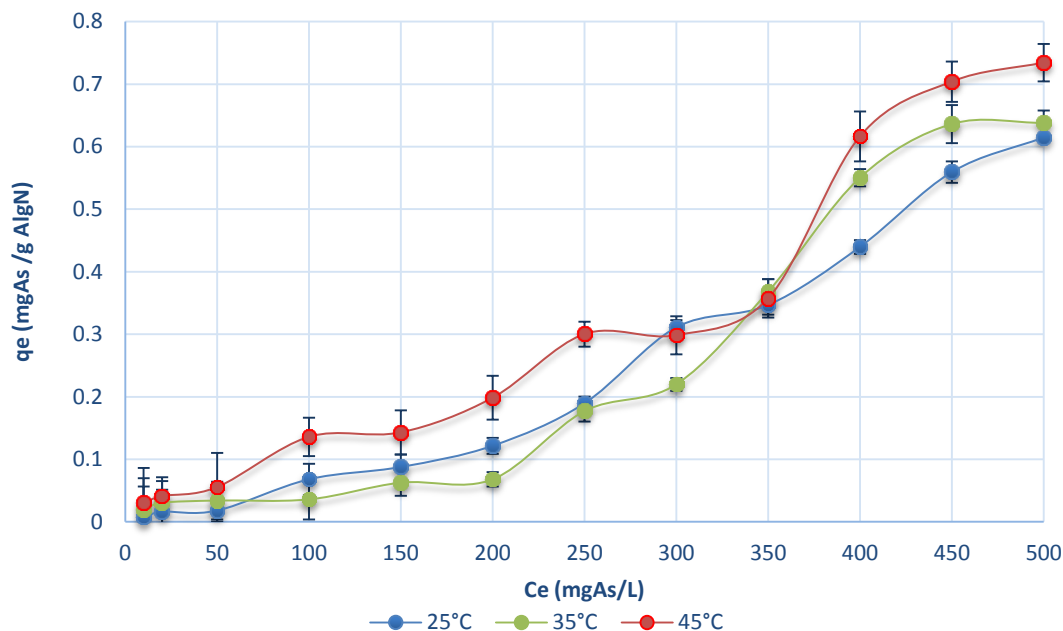


Figura 31. Capacidad de biosorción de As(V) con AlgN a diferentes temperaturas.

La figura 31, muestra el estudio del efecto de la temperatura sobre la biosorción de arsénico, se observa que la capacidad de biosorción de las muestras aumenta a medida que la temperatura y la solución crece. Esto se puede atribuir al hecho de que la temperatura provoca un aumento de la energía cinética del movimiento de los iones de As(V), incrementando la interacción química entre los iones de As(V) y de los centros de la superficie del adsorbente (Herrera, 2015).

Geethamani *et al.*, en 2013 señalan que al aumentar la temperatura, la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato aumenta a través de las capas límite externas y los poros internos de las partículas adsorbentes. El aumento en la eficiencia de remoción con el incremento de la temperatura sugiere que el proceso está cinéticamente controlado por un proceso endotérmico.

Las isotermas pueden ser agrupadas en seis clases según la clasificación de la IUPAC, propuesta por Brunauer *et al*, 1940. Esta clasificación es conocida como BDDT, de acuerdo a los resultados de este estudio correspondientes al sistema de AlgN las isotermas son del Tipo VI y se le conoce como isoterma escalonada. La isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas y se asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto al adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema. Sin embargo esta clasificación pertenece a las isotermas de formas complejas, por lo que es habitual subdividir las en clases o sub-tipos.

Para ello se consultó la clasificación de Giles *et al*, 1973, figura 32, de acuerdo a la forma de la curva de la isoterma pertenece a la clase S sub grupo 4. En la curva S, al comienzo de la isoterma la pendiente aumenta con la concentración, porque en la adsorción aumentan los sitios capaces de retener una molécula de soluto. Eventualmente, la pendiente cae y conforme aumenta la concentración del soluto la pendiente vuelve a incrementar hasta alcanzar el punto de saturación.

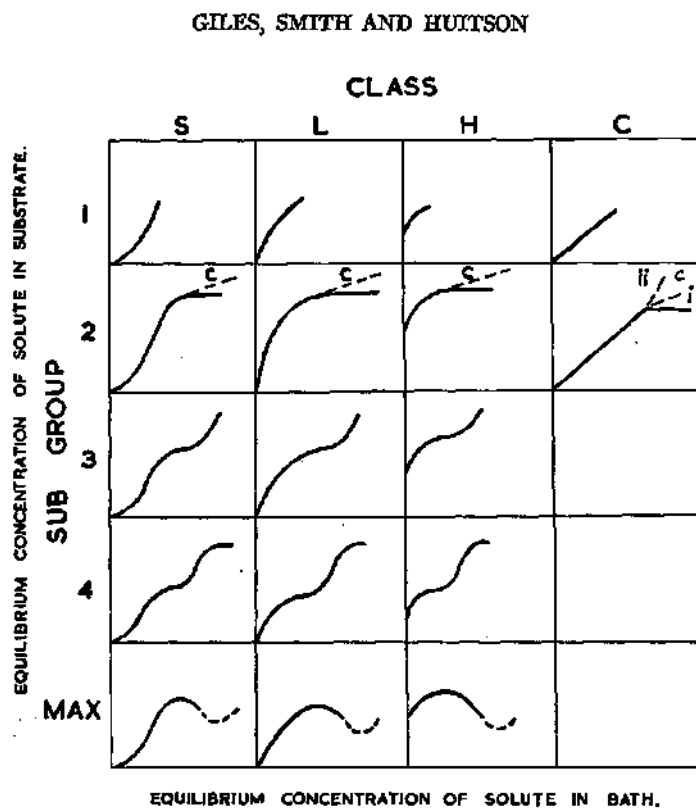


Figura 32. Sistema de clasificación de isotermas según Giles *et al*, 1973.

Para el sistema AlgN presenta una isoterma en forma de S, característica de los adsorbentes mesoporosos e implica una adsorción cooperativa con varias energías de activación (Giles *et al*, 1973). En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor. Este comportamiento justifica un adsorbente rugoso en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos, que terminan por saturarse de adsorbato, hasta alcanzar la condensación capilar o aparición del ciclo de histéresis (proceso de llenado de los mesoporos) El origen de la histéresis se debe a diversos factores, cómo la geometría del poro o también puede provocar que el ciclo de adsorción-desorción sea o no reversible.

8.6. Modelos de isothermas

De acuerdo con los resultados obtenidos de las tres isothermas, éstos se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción de As(V) con AlgN.

8.6.1. Modelos de Isotherma 25 °C

La figura 33 presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de As(V) con esferas AlgN a una temperatura de 25 °C. Se observa que el modelo que mejor ajuste presenta es el modelo de Freundlich, con un factor de correlación de $R^2 = 0.9688$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

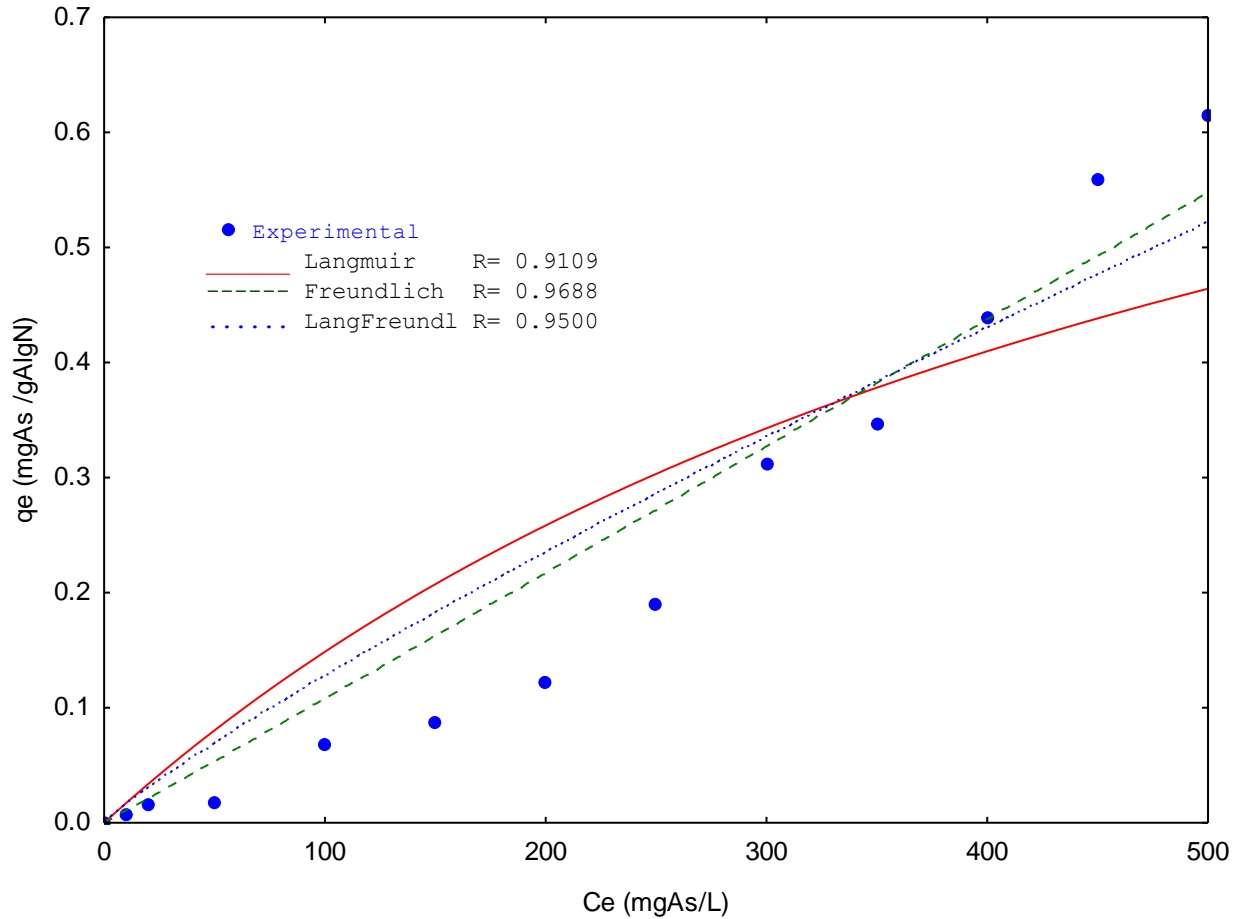


Figura 33. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN a 25 °C.

El modelo de Freundlich es un modelo no lineal, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas. Debido a lo anterior, es posible decir que, teóricamente, la retención As(V) por esferas de AlgN a temperaturas de 25 °C se da de forma heterogénea, debido a la presencia de distintos sitios de adsorción con distintas energías de adsorción.

8.6.2. Modelos de Isoterma 35 °C

La figura 34 representa la forma ajustada de la isoterma de biosorción del sistema de As(V) con esferas de AlgN a una temperatura de 35°C. Se puede observar que presenta mayor ajuste al modelo empírico de Freundlich con un factor de correlación de $R^2 = 0.9142$. Por lo que, teóricamente el sistema Isoterma 35°C presenta una adsorción heterogénea, donde existen diferentes tipos de sitios donde el As(V) puede ser retenido.

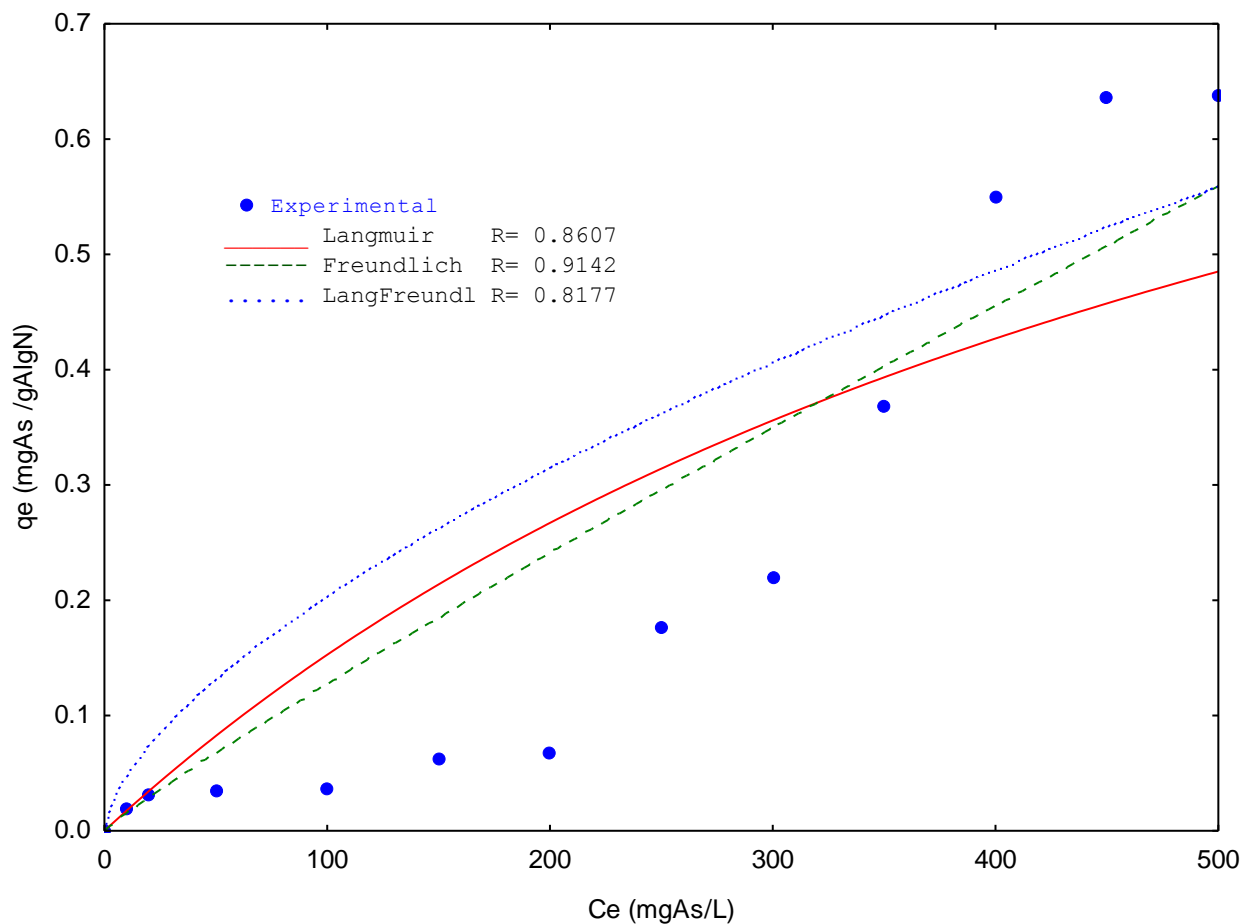


Figura 34. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN a 35 °C.

8.6.3. Modelos de Isoterma 45 °C

La figura 35 muestra los datos de la isoterma de biosorción del sistema de As(V) con esferas AlgN a una temperatura de 45°C. Se observa que los modelos con mejor ajuste son los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R^2= 0.9650$ y $R^2= 0.9623$ respectivamente, lo que indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

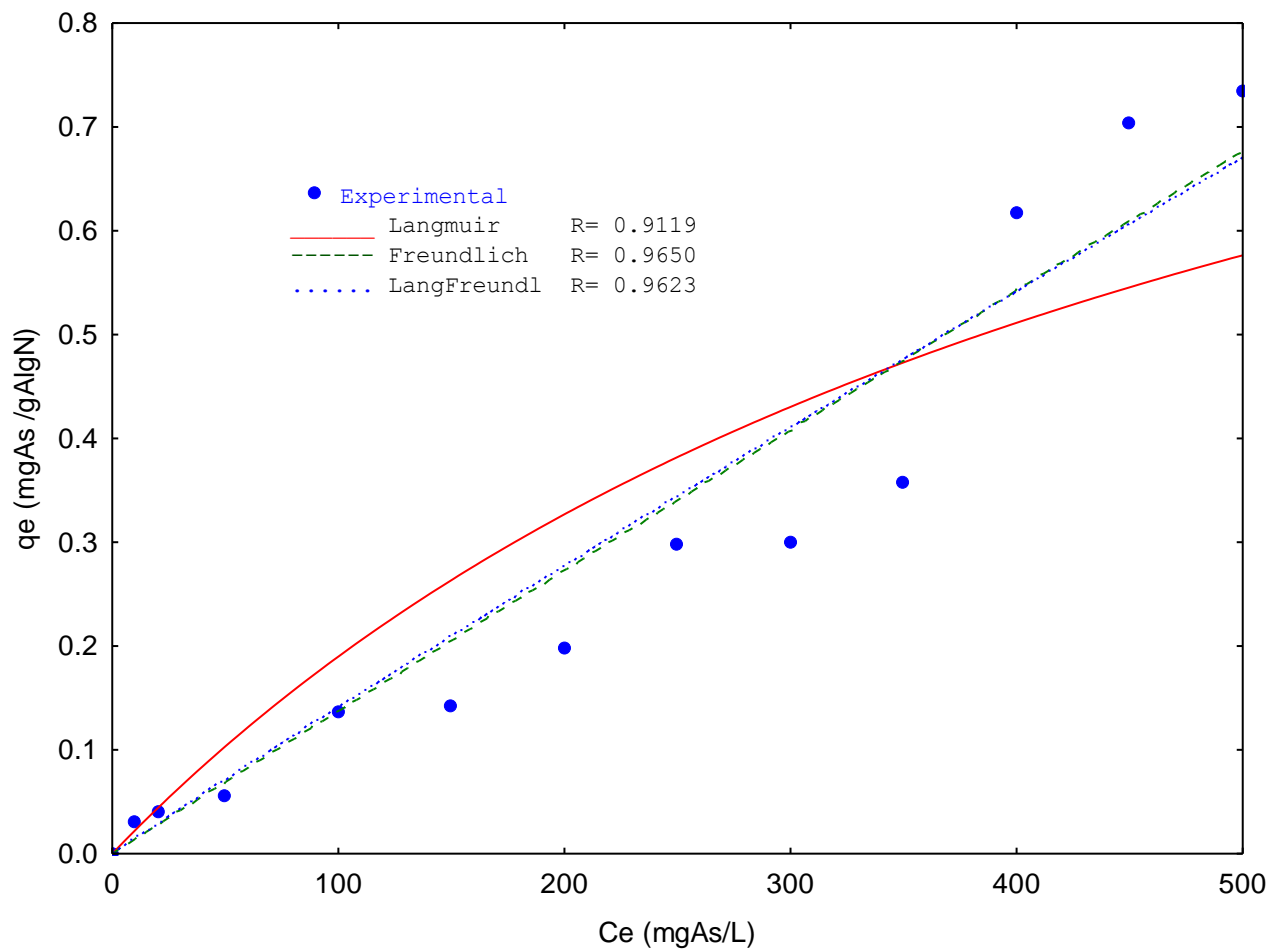


Figura 35. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgN a 45°C.

8.6.4. Parámetros de modelos isotérmicos

En la Tabla 10 se muestran los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de As(V) con esferas de AlgN a tres temperaturas (25, 35 y 45 °C) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie es de tipo heterogénea, es decir, que las esferas de AlgN tienen diversos sitios de unión para As(V). Se observa también que la capacidad máxima de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura.

Tabla 10. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para As(V) con AlgN.

T (°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Qo (mg/g)	B (L/mg)	R	K	N	R	KL	aL	N	R
25	0.9895	0.0017	0.9109	0.0010	0.99058	0.9688	0.00216	0.00004	0.88830	0.9500
35	1.0647	0.0016	0.8607	0.0018	1.08835	0.9142	0.01095	0.00000 3	0.63548	0.8177
45	1.1739	0.0019	0.9119	0.0014	1.00819	0.9650	0.00153	0.00005	0.98281	0.9623

En la Tabla 10 se colocan los parámetros de cada uno de los modelos analizados. El modelo de Lagmuir presenta dos constantes “*qo*” y “*b*”, donde *qo* se refiere a la capacidad máxima de adsorción y se mide en mg de adsorbato por g de adsorbente (mg/g), y *b* indica la afinidad por los sitios activos de unión. En la Tabla 7 se observa una mayor capacidad de adsorción para la Isoterma 45°C comparado con las otras dos isotermas, presentando un valor de 1.1739 mg/g, mientras que para la Isoterma 25 °C y la Isoterma 35 °C se obtiene una capacidad máxima de 0.9895 y 1.0647 mg/g, respectivamente. Correspondiendo lo anterior, con lo observado en la figura 21, donde se observa que la capacidad de retención de As(V) (*qe*) aumenta conforme se aumenta la temperatura.

El modelo de Freundlich presenta dos constantes, “*K*” ((mg/g)·(L/mg)^{1/n}) y “*n*” que mide la intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente. El cual explica una adsorción heterogénea. Comparando ésta última constante se observa que en la Isoterma 25°C se obtiene

una intensidad de adsorción de 0.9905, mientras que para la Isoterma 35°C y la Isoterma 45°C se obtiene una capacidad máxima de 1.0883 y 1.0081 respectivamente.

El modelo de Lagmuir-Freundlich, presenta tres parámetros “*K*”, “*n*” y “*a*”, las cuales son constantes empíricas del modelo. Se observa una mayor capacidad de adsorción para la Isoterma 45°C, presentando un valor de 0.8883, mientras que para la Isoterma 25 °C y la Isoterma 35 °C se obtiene una capacidad máxima de 0.6354 y 0.9828 respectivamente.

8.7. Cinética de biosorción de As(V) con AlgFe

La figura 36, muestra los resultados de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C a diferentes tiempos de contacto. Se observa que para las esferas AlgFe se presenta una remoción de As(V) mayor que la obtenida con AlgN, obteniendo una remoción del 65.32% en un tiempo de equilibrio de los 120 min.

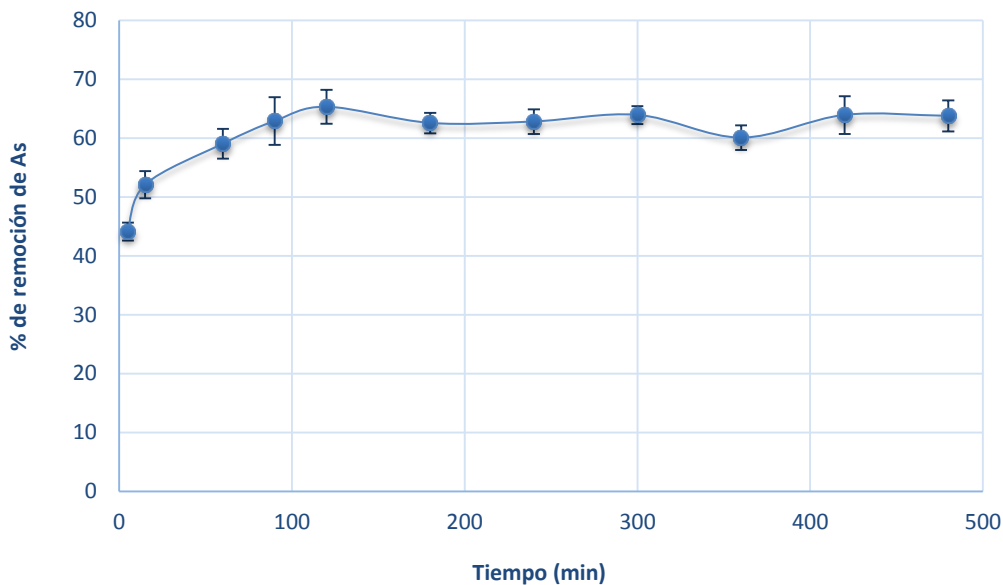


Figura 36. Cinética de biosorción de As(V) con AlgFe a 25°C.

8.7.1. Modelos cinéticos que describen el proceso de biosorción

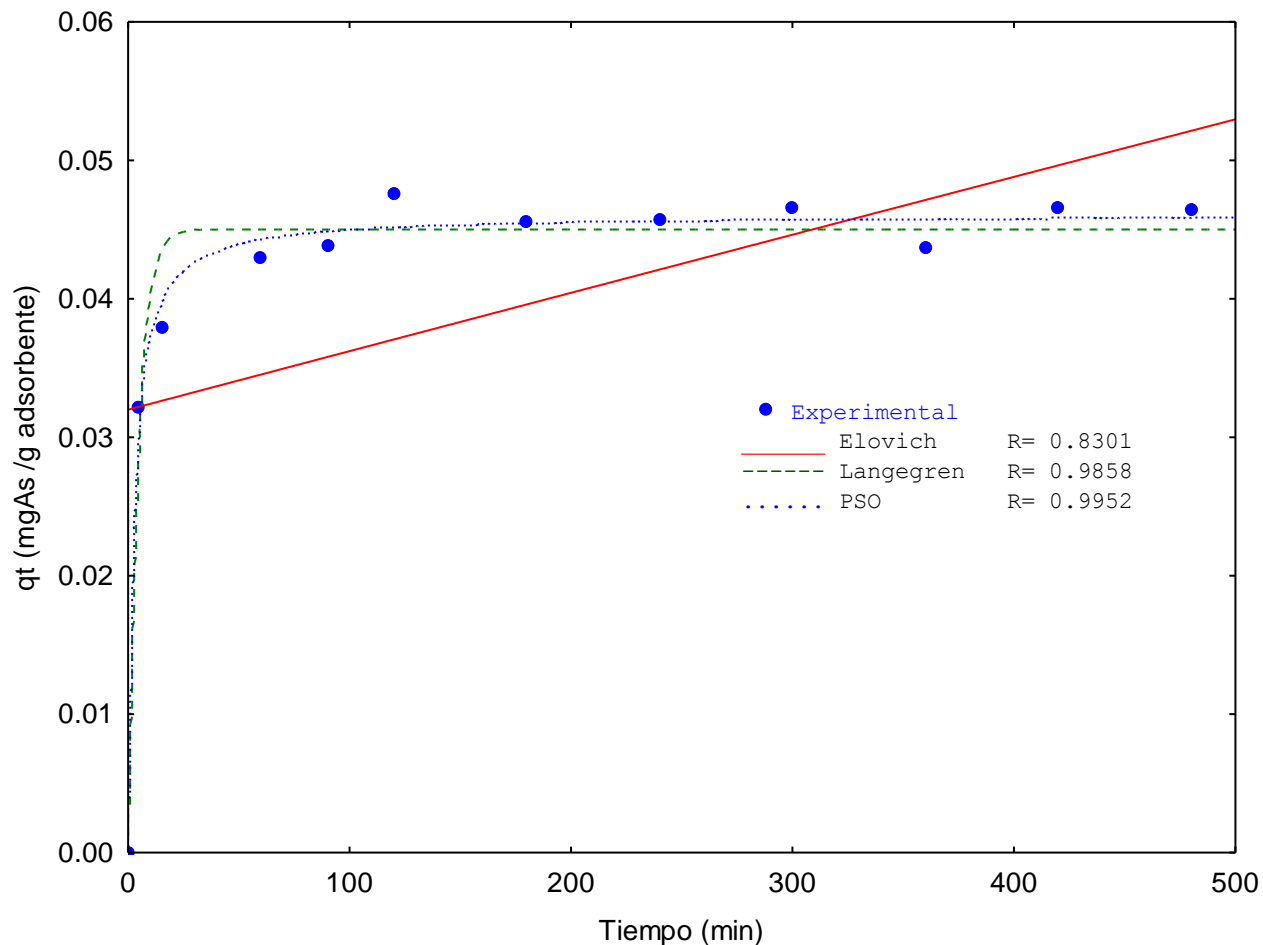


Figura 37. Modelos cinéticos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe.

Como se observa en la figura 37, el modelo de Pseudo segundo orden (PSO) presentó un coeficiente de correlación $R^2=0.9952$; por lo que se establece que es el modelo que más ajuste tiene, lo que indica que las esferas de AlgFe remueve el arsénico mediante una sorción de tipo químico al igual que las esferas de AlgN, lo que sugiere que en ambos sistemas se mantiene dicho mecanismo (Ortiz, 2014), involucrando fuerzas de valencia a través de intercambio iónico o compartiendo electrones el adsorbente con el adsorbato, como fuerzas covalentes (Ho y McKay, 2002).

El modelo de PSO es representado por las variables q_e y K_2 ; donde el valor de q_e , representa la concentración de As(V) removido por el biosorbente (mg/g) y el K_2 la constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción (g/mg· min). En este estudio para las esferas de AlgFe se adsorben 0.0460 mg/g de As(V) por 0.1g de adsorbente a una velocidad de 9.0308 g/mg· min.

8.7.2 Parámetros de modelos cinéticos

Tabla 11. Valores de los parámetros y/o constantes cinéticas para AlgFe.

CONSTANTES CINÉTICAS			
Modelo	Elovich	Lagergren (Pseudo-primero Orden)	Pseudo-segundo Orden (PSO)
Parámetros	α (mg/g·min) = 0.000044 β (g/mg) = 1.0163	K_L (min ⁻¹) = 0.2250 q_e (mg/g) = 0.0450	K_2 (g/mg·min) = 9.0308 q_e (mg/g) = 0.0460
R ²	0.8301	0.9858	0.9952

En la Tabla 11, se muestran los valores de las constantes de los modelos cinéticos probados en este estudio. Los cuales muestran un ajuste de los datos en los tres modelos. Siendo el modelo de Pseudo-segundo orden (PSO) el que más se ajustó con una correlación de $R^2=0.9952$, para el modelo de Lagergren se alcanzó una correlación de $R^2=0.9858$ y con un menor ajuste el modelo de Elovich con $R^2=0.8301$.

Comparando los parámetros para la biosorción de As(V) en los sistemas AlgN y AlgFe (Tabla 10 y 12). El sistema AlgN mostró una mayor velocidad cinética (K^2) sobre todo en la primera etapa del proceso, lo que indica que la interacción entre los iones arsénico y las esferas de AlgN fue más rápida en comparación con la interacción con los iones arsénico y las esferas de AlgFe.

Herrera (2015); realizó un estudio sobre la eliminación de As(V) de soluciones acuosas por adsorción con semillas de guayaba (*psidium guayava*) modificadas con hierro, utilizando una

dosis de biosorbente de 1g, tiempo de equilibrio de 120 min y un pH óptimo de 7 con temperatura de 25 °C. Y al igual encontró que para los modelos cinéticos tuvo un mejor ajuste al modelo de Pseudo segundo orden con valores de $K_2 = 0.059 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ y $q_e = 0.00751 \text{ mg/g}$ con $R^2 = 0.977$

8.8. Efecto de la concentración de biosorbente

En la figura 38, se puede observar la concentración de biosorbente que es de 70 y 100 g/L donde se alcanza una remoción de hasta el 90% en tiempo de equilibrio a los 120 min. El porcentaje de As(V) removido tiende a incrementar a dosis mayores de AlgFe, lo anterior se atribuye a que existe una mayor cantidad de sitios activos donde el As(V) puede ser retenido. Sin embargo, se eligió la dosis de 70 g/L para trabajar los experimentos siguientes.

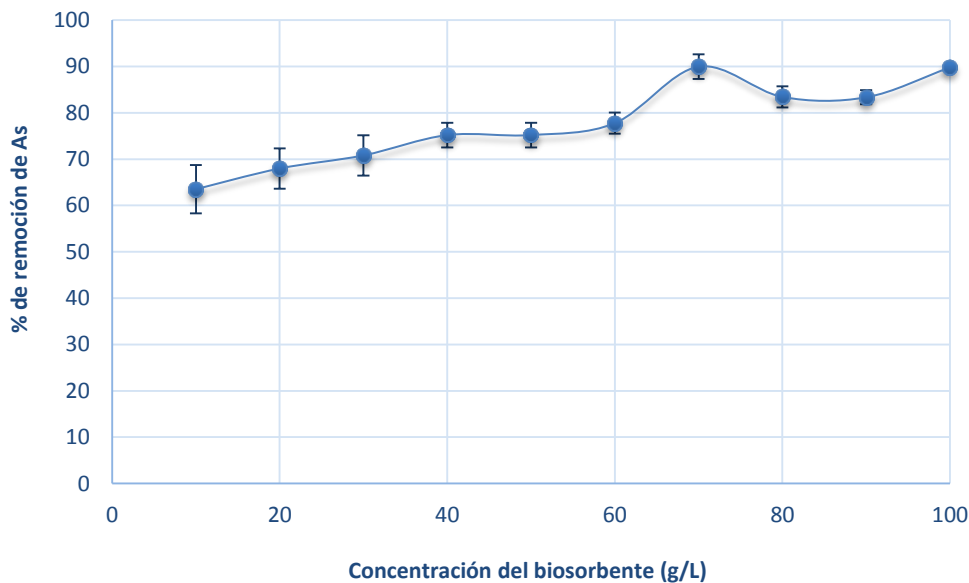


Figura 38. Concentración de biosorbente con AlgFe.

8.9. Influencia del pH en la biosorción de As(V)

El valor de pH de la solución es uno de los parámetros más importantes a controlar en el proceso de biosorción. El efecto del pH de la solución sobre la remoción de As(V) con AlgFe, en un rango de pH de 3 a 9, se muestra en la figura 39.

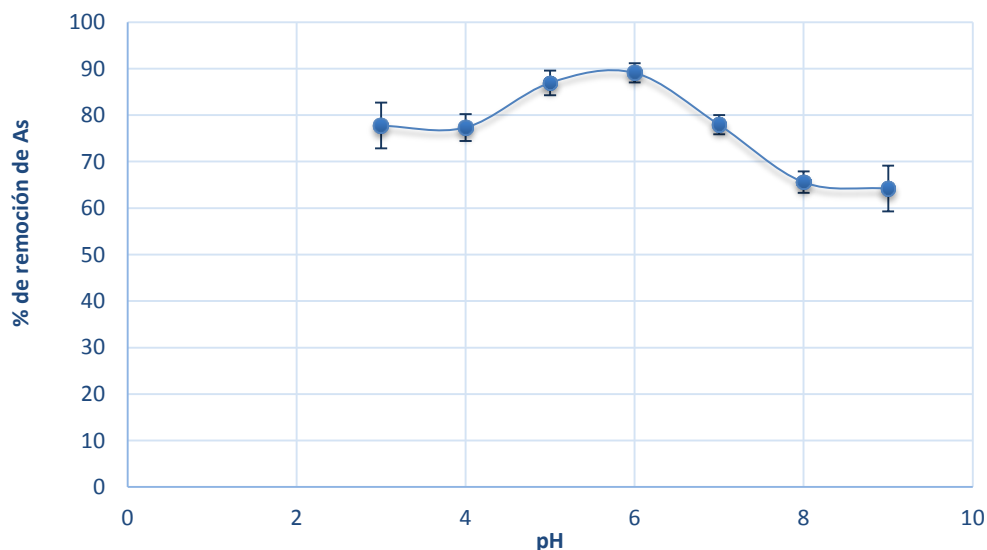


Figura 39. Efecto de pH en la remoción de As(V) con AlgFe.

En la figura 39, se observa una remoción de aproximadamente de 90% de As(V) que permanece constante a pH de 5 y 6, por otro lado, al incrementar el pH se observa un decremento en la remoción. El As(V) se adsorberse a pH bajos por la formación de complejos entre arsenatos y hierro, dicho proceso depende de la relación de la concentración de arsenatos y la concentración de OH⁻, ya que ambos aniones compiten con Fe(III) por los mismos sitios de adsorción. Por lo tanto, al disminuir el pH, el efecto competitivo se minimiza y la solubilidad del As(V) disminuye favoreciendo la formación de especies hidrolizadas que facilita el contacto entre los grupos funcionales y el anión (Escudero *et al.* 2008; Branislava *et al.* 2013). Además aumenta la tendencia de los iones de arsenato a entrar en coordinación con los iones Fe (III) favoreciendo la adsorción.

Típicamente los valores de pH para As(V) en agua natural se encuentran en el rango de 5-8 y está presente en sus formas aniónicas de H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . Por lo tanto, puede adsorberse fácilmente sobre óxidos de hierro, que en este rango de pH están presentes principalmente en su forma Fe_2O_3 (Raming *et al*, 2002; Safarik y Safarikova 2014) obtenida mediante el proceso de modificación.

La eliminación de As(V) incrementó al utilizar esferas de AlgFe en comparación con las esferas de AlgN, debido a la deposición de las nanopartículas de óxidos de hierro en la superficie del material, ya que contribuyó a una utilización más eficiente sobre los sitios activos.

De acuerdo a los resultados de IR y pH el principal mecanismo responsable de la eliminación del arsénico con esferas de AlgFe está dado por la reacción química del hierro y la forma ácida del As(V) mecanismo representado por la reacción... (1). Como producto de la reacción se obtuvo arsenato férrico más agua, que a menudo se considera el más estable porque tiene un producto de muy baja solubilidad (10-20 mol / L) (Zouboulis y Katsoyiannis, 2002). Estos resultados pueden considerarse satisfactorios con respecto a la aplicabilidad del método, ya que al hacer el análisis de hierro los valores encontrados fueron por abajo del límite de detección, por lo que no se encontró disociación de éstos, lo que resulta favorable en medio acuoso.

Así mismo, también surgió el segundo mecanismo representado por la reacción... (2). Como resultado se obtuvo arsenato férrico más iones hidroxilo, en este caso el mecanismo es a través de intercambio iónico, se liberó el grupo hidroxilo y fue sustituido por el ion arsénico, lo cual pudo comprobarse con el aumento de pH de la solución ya que inicialmente se encontraba a pH de 6 y después del proceso del biosorción alcanzó un pH de hasta 7.18.

En trabajos anteriores, donde se adsorben arsenatos se presenta un comportamiento similar, utilizando como adsorbente semilla de guayaba modificada con aluminio (*SG-Al*) donde se presenta una mayor adsorción a pH ácido de 6 (Ramos, 2014); con semilla de guayaba modificadas con hierro en el 2015 se encontró de igual forma, que al trabajar con valores de pH ácidos la remoción de As(V) era mejor, obteniéndose hasta el 92.53% de remoción (Herrera, 2015); 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 estructuras de lignina (Marín Rangel *et al.*, 2011).

8.10. Isotermas de biosorción de As(V)

Las isotermas de biosorción de As(V) con AlgFe se presentan en la figura 40 donde q_e = es la cantidad de As(V) retenido en el biosorbente (mg/g) y C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Ésta se presenta como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

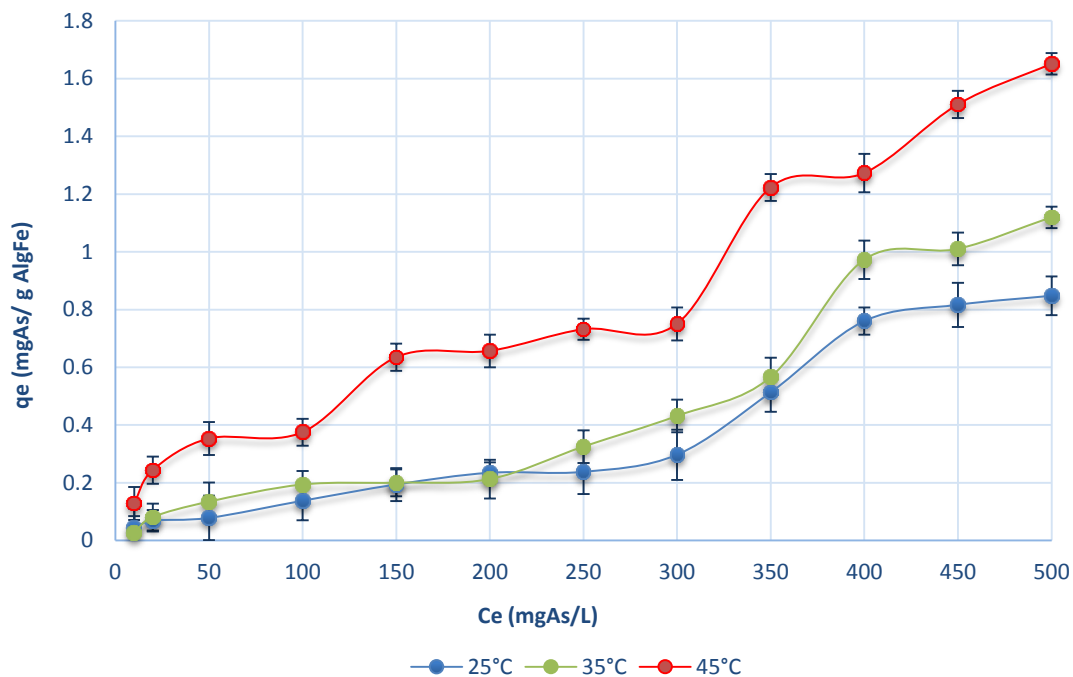


Figura 40. Capacidad de biosorción de As(V) con AlgFe a diferentes temperaturas.

La figura 40, muestra el estudio del efecto de la temperatura sobre la biosorción del As(V), se observa que la capacidad de biosorción de las muestras aumenta a medida que la temperatura de la solución crece. Esto se puede atribuir al hecho de que la temperatura provoca un aumento de la energía cinética del movimiento de los iones de As(V) a la superficie del

adsorbente. La temperatura es un factor altamente influyente en los procesos de adsorción, cuando la adsorción es de tipo físico, se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, tal es el caso de este sistema, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por las altas temperaturas (Tenorio-Rivas, 2006).

De acuerdo a la clasificación de Giles *et al*, 1973, al igual que el sistema AlgN el sistema AlgFe presenta una isoterma en forma de S, por lo que ambos sistemas poseen adsorbentes mesoporosos e implica una adsorción cooperativa con varias energías de activación para la remoción de As(V). En este estudio se encontró que utilizando una concentración de 500 mg/L se obtiene una capacidad de biosorción de 1.651 mg de As/g de adsorbente; Iliná *et al.*, (2009) reportan una capacidad de remoción de 0.6 mg As/g de biosorbente a las 27 h utilizando cáscara de maracuyá a una concentración de 19.82 mg/L de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se observó que en general al aumentar la concentración en la solución aumenta la biosorción; Herrera 2015, reporta una remoción de 1.184 mg de As/g de adsorbente utilizando semilla de guayaba- FeCl_3 a una concentración de 500 mg/L de As(V).

8.11. Modelos de isotermas

De acuerdo con los resultados obtenidos de las tres isotermas, éstos se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción de As(V) con AlgFe.

8.11.1. Modelos de Isotherma 25 °C

La figura 41 presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de As(V) con esferas de AlgFe a una temperatura de 25 °C. Se observa que el modelo que mejor se ajustan es Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R^2 = 0.9576$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

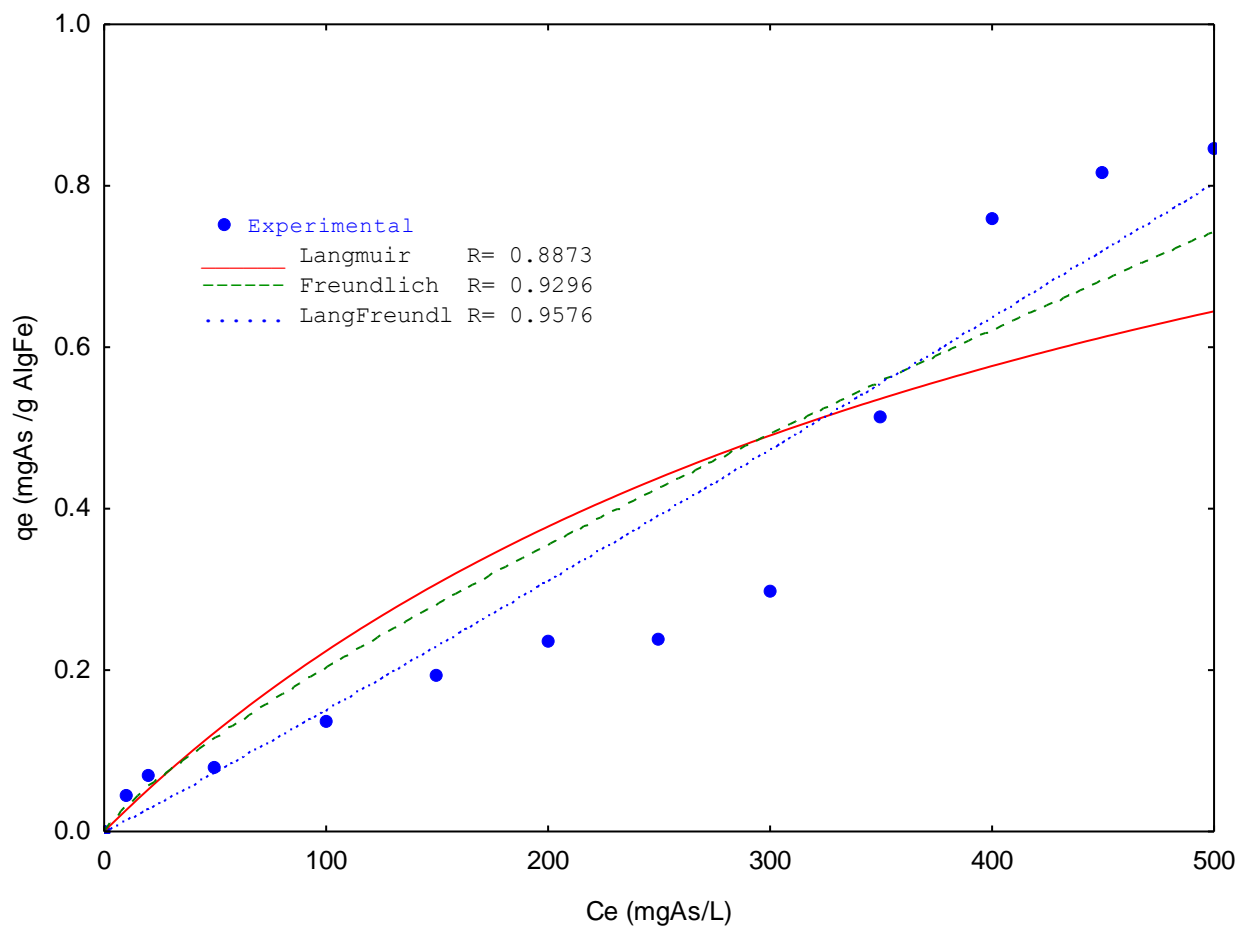


Figura 41. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe a 25 °C.

8.11.2. Modelos de Isotherma 35 °C

La figura 42 representa la forma ajustada de la isoterma de biosorción del sistema de As(V) con esferas de AlgFe a una temperatura de 35 °C. Se puede observar que se ajusta mejor al modelo empírico de Freundlich con un factor de correlación de $R^2 = 0.9268$, presentándose una biosorción de tipo heterogénea en la superficie con diversos tipos de sitios activos.

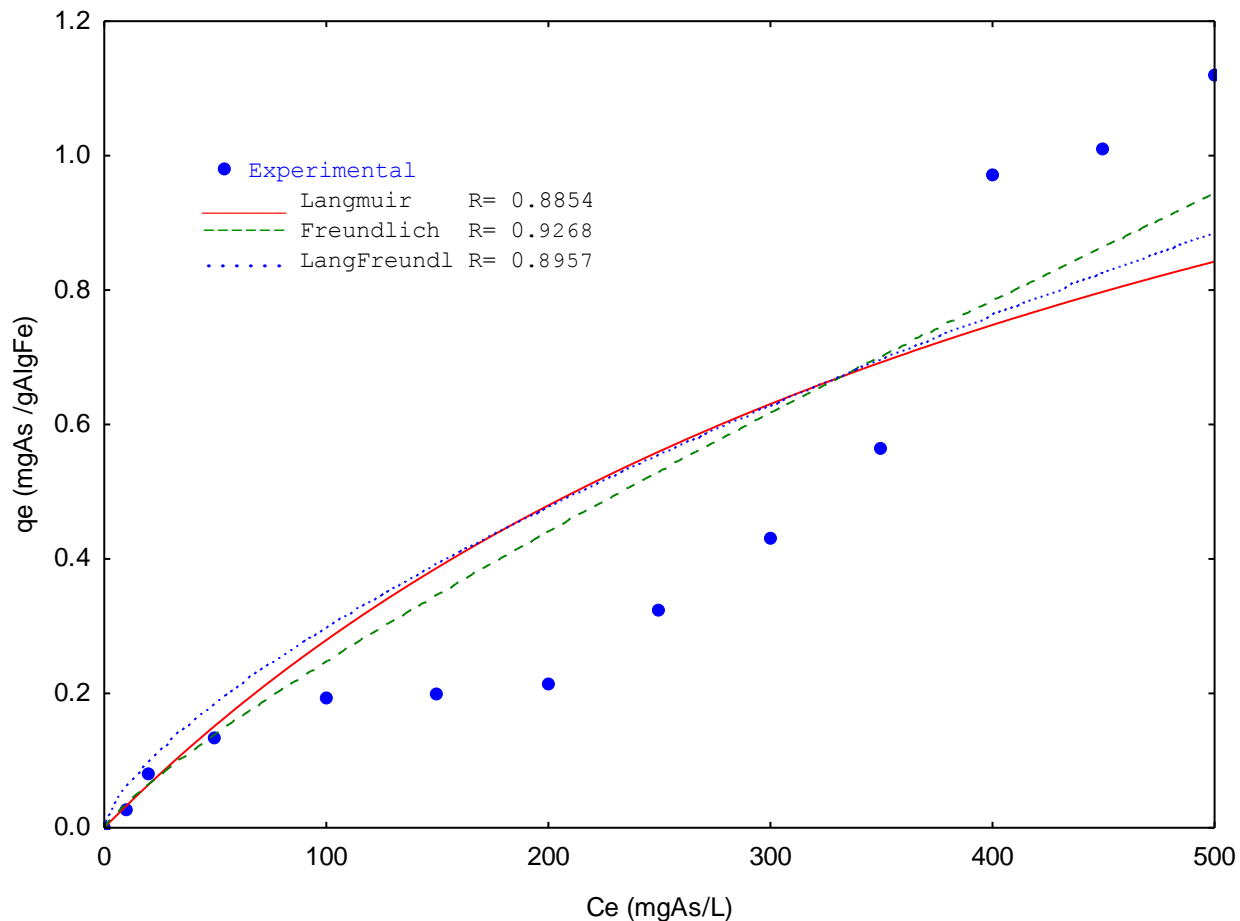


Figura 42. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe a 35 °C.

8.11.3. Modelos de Isotherma 45 °C

La figura 43 muestra los datos de la isoterma de biosorción del sistema de As(V) con esferas de AlgFe a una temperatura de 45 °C. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, sin embargo, se observa una mayor correlación con el modelo de Freundlich y Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R^2= 0.9713$ y $R^2= 0.9743$ respectivamente, modelos que indican que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

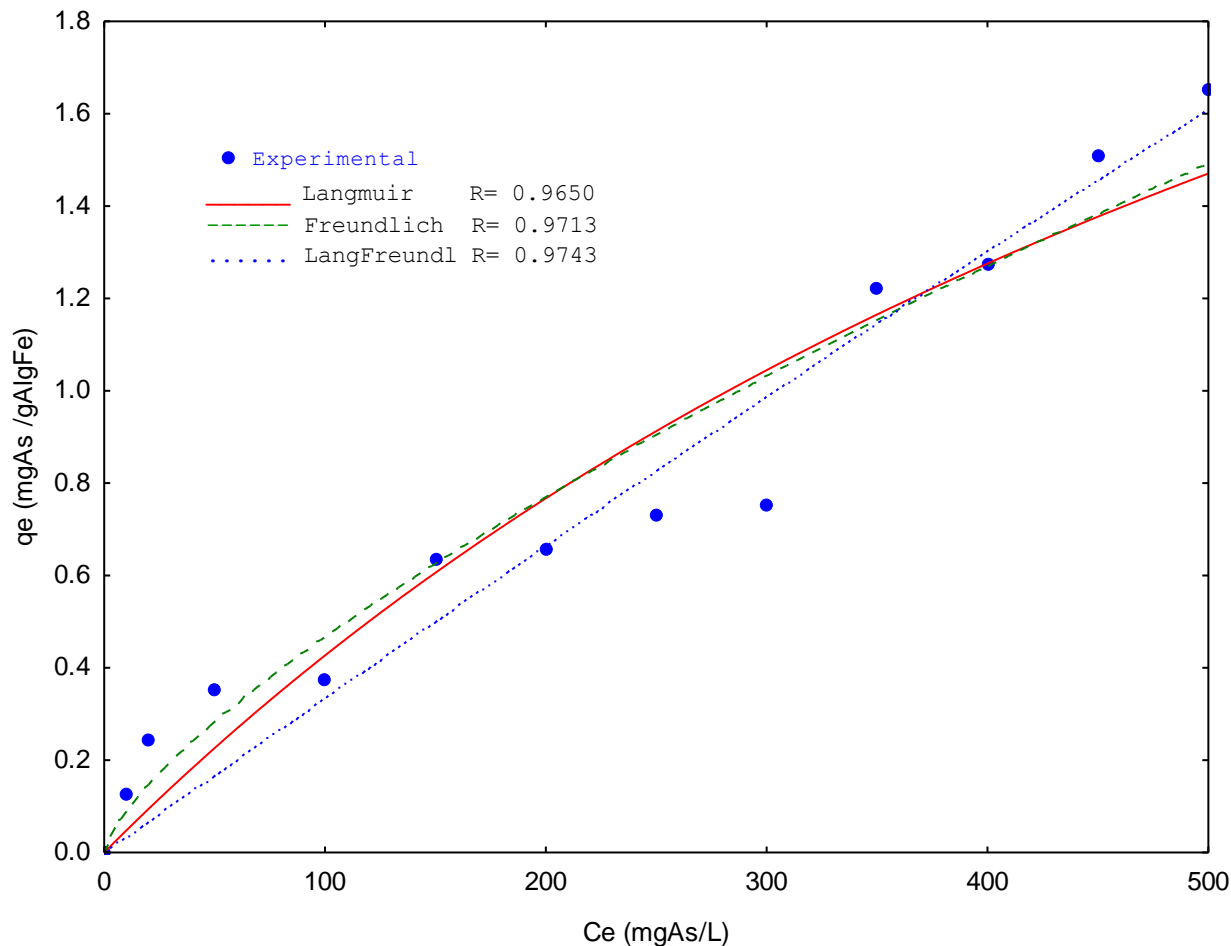


Figura 43. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As(V) con AlgFe a 45 °C.

8.11.4. Parámetros de modelos isotérmicos

En la Tabla 12 se muestran los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de As(V) con esferas de AlgFe a tres temperaturas (25, 35 y 45 °C) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie del material es de tipo heterogénea con diferentes sitios con afinidad para remover As(V) y por lo tanto, es una biosorción de tipo heterogénea. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción incrementa con la temperatura.

Tabla 12. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para As(V) con AlgFe.

T (°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q0 (mg/g)	B (L/mg)	R	K	N	R	KL	aL	N	R
25	1.2173	0.0022	0.8873	0.0049	1.2416	0.9296	0.0012	0.0000	1.0459	0.9576
35	1.6983	0.0019	0.8854	0.0053	1.2030	0.9268	0.0125	0.00001	0.6899	0.8957
45	3.7843	0.0012	0.9650	0.0167	1.3847	0.9713	0.0031	0.0001	1.0161	0.9743

En la Tabla 12 se colocan los parámetros de cada uno de los modelos analizados. El modelo de Lagmuir presenta dos constantes “*qo*” y “*b*”, donde *qo* se refiere a la capacidad máxima de adsorción y se mide en mg de adsorbato por g de adsorbente (mg/g), y *b* indica la afinidad por los sitios activos de unión. En la Tabla 9 se observa una mayor capacidad de adsorción para la Isoterma 45°C comparado con las otras dos isotermas, presentando un valor de 3.7843 mg/g, mientras que para la Isoterma 25 °C y la Isoterma 35 °C se obtiene una capacidad máxima de 1.2173 y 1.6983 mg/g, respectivamente.

El modelo de Freundlich presenta dos constantes, “*K*” ((mg/g)·(L/mg)^{1/n}) y “*n*” que mide la intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente. El cual explica una adsorción heterogénea. Comparando ésta última constante se observa que en la Isoterma 25 °C se obtiene una intensidad de adsorción de 1.2416, mientras que para la Isoterma 35 °C y la Isoterma 45 °C se obtiene una capacidad máxima de 1.2030 y 1.3847 respectivamente.

El modelo de Lagmuir-Freundlich, presenta tres parámetros “*K*”, “*n*” y “*a*”, las cuales son constantes empíricas del modelo. Se observa una mayor capacidad de adsorción para las Isotermas de 25 y 45 °C, presentando un valor de 1.0459 y 1.0161 respectivamente, mientras que para la Isoterma 35 °C se obtiene una capacidad máxima de 0.6899.

A continuación en la tabla 13 se muestra una comparación de las capacidades de adsorción entre distintos biosorbentes en sistemas tipo lote. Se puede observar que, para el caso de las esferas de AlgFe presenta una capacidad relativamente alta de biosorción en comparación con otros biosorbentes.

Tabla 13. Capacidades de biosorción de diferentes biosorbentes en sistemas tipo lote.

<i>Adsorbente</i>	<i>Contaminante</i>	<i>Q_{max}(mg/g)</i>	<i>pH</i>	<i>Referencia</i>
<i>AlgFe</i>	As(V)	1.651	6	Este trabajo
<i>AlgN</i>	As(V)	0.734	6	Este trabajo
<i>TiO₂ en esferas de quitosano</i>	As(V)	2.05	7.25	Miller y Zimmernan 2010
<i>Trichoderma atroviride</i>	As(V)	0.285	6	Marín, 2011
<i>Trigo</i>	As(V)	0.99	7.8	Akhtar y Shoaib 2012
<i>Arroz</i>	As(V)	0.99	7.8	Akhtar y Shoaib 2012
<i>Escoria horno</i>	As(V)	4.04	---	Branislava <i>et al.</i> , 2013
<i>SG-Al</i>	As(V)	4.0	6	Ramos, 2014
<i>Semillas de guayaba-FeCl₃</i>	As(V)	1.184	7	Herrera, 2015

8.12. Determinación de los parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros permitieron estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, en el caso de este trabajo se estimaron a 25, 35 y 45 °C: El cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°).

En la Figura 44 y 45 se graficó el $\ln K_c$ vs. $1/T$ con los resultados de las isothermas de AlgN y AlgFe respectivamente para obtener la ecuación de la recta que nos ayudara a calcular los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° . Que se muestran en las Tablas 14 y 15.

AlgNat

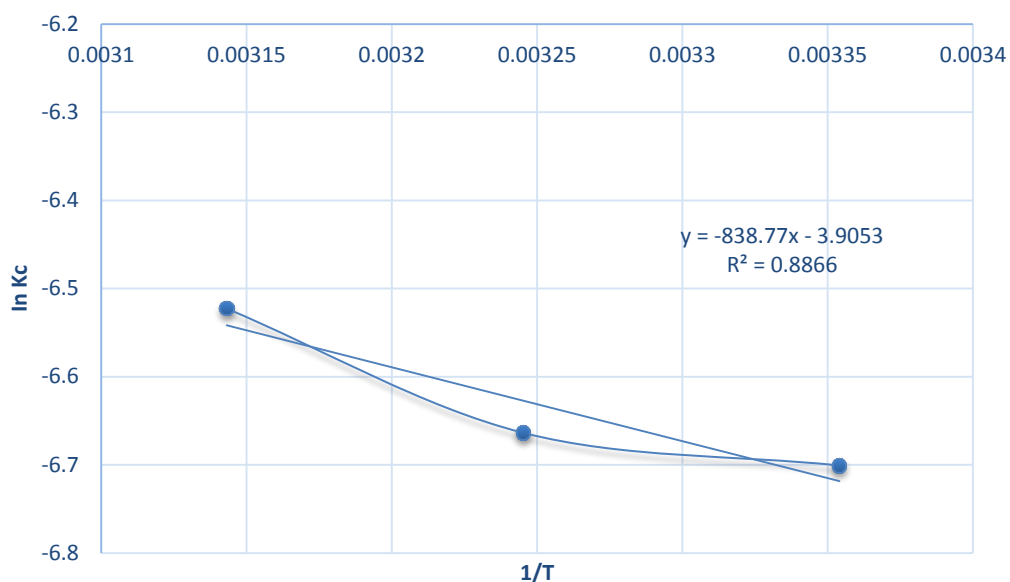


Figura 44. Gráfica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la biosorción de $As(V)$ en AlgN.

Tabla 14. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de $As(V)$ en AlgN.

T ($^{\circ}C$)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol K)
25	7785.2503	6973.5337	-32.4686
35	8109.9370		
45	8434.6236		

Los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo.

El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y a valores altos indica biosorción de tipo químico.

El valor ΔS° , negativo indica una baja posibilidad de reversibilidad.

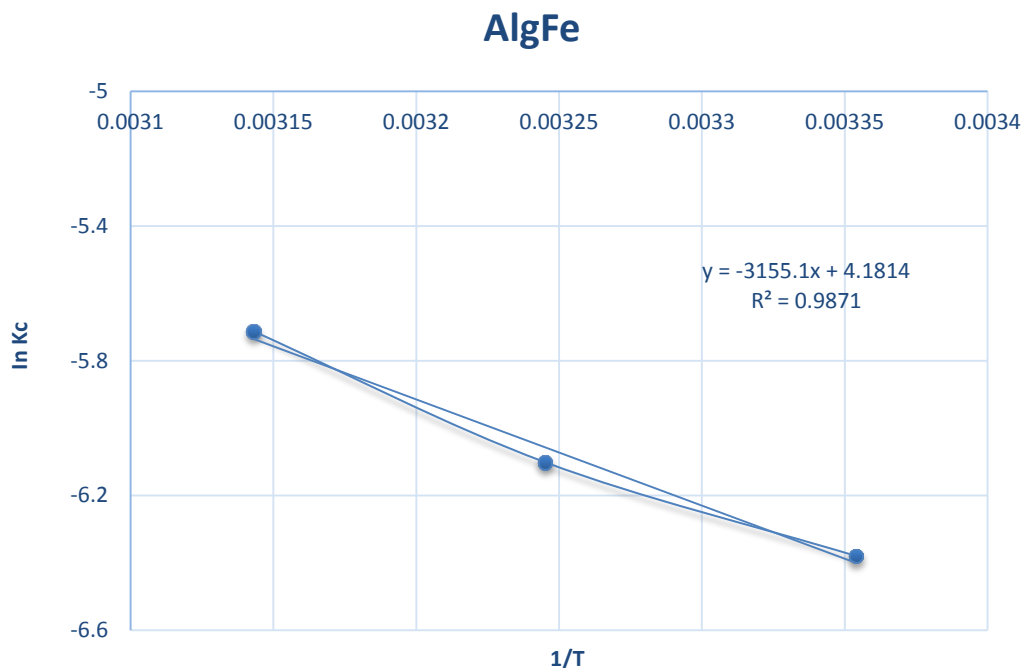


Figura 45. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la biosorción de As(V) en AlgFe.

Tabla 15. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de As(V) en AlgFe.

T ($^{\circ}\text{C}$)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol K)
25	24667.1142	26231.5014	34.7641
35	25014.7558		
45	25362.3974		

Los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo.

El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y a valores altos indica biosorción de tipo químico.

El valor ΔS° , indica una alta posibilidad de reversibilidad.

De acuerdo a los parámetros termodinámicos de la tabla 14 y 15 como se mencionó anteriormente, muestran que para los dos sistemas el proceso de adsorción es endotérmico. Este resultado también respalda la sugerencia de que la capacidad de adsorción de AlgN y AlgFe para As(V) incrementa con el aumento de la temperatura, lo que sugiere que las fuerzas químicas a todas las temperaturas estudiadas dominaron el proceso de adsorción y que estas fuerzas son importantes en el intercambio de iones y la difusión de partículas.

Además, los valores de ΔS° fueron positivos para AlgFe, lo que significa que la entropía aumenta como resultado de la adsorción. Esto ocurre como resultado de una redistribución de energía entre el adsorbato y el adsorbente (Valencia Leal, 2017). Antes de que ocurra la adsorción, los iones de arsénico cerca de la superficie del adsorbente estarán más ordenados y la relación de iones de arsénico libres a iones que interactúan con el adsorbente será mayor en comparación con el estado adsorbido. Además valores positivos en ΔS° sugieren que la interacción puede llegar a ser un proceso reversible, lo cual favorece para un proceso de regeneración del material. Sin embargo, para AlgN como el valor de ΔS° fue negativo indica que la interacción adsorbato-adsorbente presenta una baja posibilidad de reversibilidad.

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos en éste trabajo las esferas de alginato natural presentan capacidad de biosorción de As(V), sin embargo, al modificarlas con nanopartículas de FeO incrementan dicha capacidad.
- Se encontró que los principales grupos involucrados en la remoción de As(V) son los grupos hidroxilo y carboxilo.
- El sistema AlgFe muestra que las nanopartículas de hierro se adhieren a la superficie del adsorbente, por lo que se demuestra que la modificación realizada a las esferas sí incorpora dicho elemento.
- Para el sistema AlgN el equilibrio de biosorción se alcanza más rápido que AlgFe. Ya que ocurre a un tiempo relativamente bajo, en comparación con otros biosorbentes utilizados para la remoción de As(V). El modelo matemático que mejor describe las cinéticas de remoción de As(V) es el de Pseudo segundo orden, lo cual en conjunto con la caracterización de IR indican un mecanismo de quimisorción en estos sistemas.
- El efecto de pH en la biosorción juega un papel importante, ya que a pH ligeramente ácidos incrementa el porcentaje de remoción.
- Los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich describen el proceso de biosorción de As(V) para los dos materiales, lo cual indica que la biosorción es un fenómeno de superficie y se relaciona con una biosorción heterogénea, donde tiene sitios disponibles con diferentes energías de adsorción, relacionados con grupos funcionales.
- De acuerdo a los procesos termodinámicos los dos materiales están controlados por un proceso endotérmico. Sin embargo, al utilizar AlgFe el proceso puede ser reversible que al utilizar AlgN, lo cual favorece la regeneración del material.

RECOMENDACIONES

- Ampliar los experimentos variando la concentración de hierro para conocer la capacidad de adsorción, si afecta en mayor medida la eficiencia.
- Analizar la viabilidad de este método en aguas naturales y su competencia con otros iones.
- Probar algún otro método de modificación química a las esferas de alginato para determinar cuál es el más eficiente.
- Proporcionar algún tratamiento para la recuperación del material principalmente a las esferas sin modificar.

LITERATURA CITADA

- Aguilar Ávila Dalia Samanta. (2010). **Uso de Residuos de Naranja (*Citrus sinensis*) y Tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de aguas contaminadas.** Tesis Licenciatura. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 69 pp.
- Akhtar y Shoaib A. 2012. **Biosorption, solution to As(V) pollution.** The Journal of Animal & Plantsciences, 22(3) 659-654 pp.
- Alfaro-Cuevas-V. R., M.A. Herrera, R. Cortés, N. Segovia, V. Martínez y B. Villalobos. (2007). **Evaluación del contenido de arsénico en el lago de Cuitzeo, México.** VI Congreso Internacional y XII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, Memorias de Congreso. Chihuahua, México.
- Alfaro-Cuevas-V. R., Hidalgo-V. A. Cortés R. and Cortés. M. R. (2014). **Thermodynamic, Kinetic, and Equilibrium Parameters for the Removal of Lead and Cadmium from Aqueous Solutions with Calcium Alginate Beads.** Hindawi Publishing Corporation. Article ID 647512, 10 pp.
- Alam, M. S., Y. Wu, y T. Cheng. (2014). **Silicate minerals as a source of arsenic contamination in groundwater.** Water, Air, Soil Pollut. 225: 2201-2215.
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K. y Mango, H. (2001). **The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico.** Environmental Geology, 40: 571-581.
- Ayarza León J. L. (2015). **Extracción y caracterización de alginato de sodio procedente del alga parda *Macrocystis sp.*** Tesis: Facultad de Ciencias e Ingeniería. Pontificia Universidad Católica de Perú.
- Babaeiveli K. y Khodadoust A. P. (2013). **Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic Strength and Co-existing ions.** Journal of Colloid and Interface Science, (394):419-427.
- Balouch Aamna, Kolachi Mazhar (2013). **Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents.** American Journal of Analytical Chemistry, 4: 221-228.

- Birkle, P. y Merkel, B. (2000). **Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field Los Azufres, Michoacán, Mexico.** Water, Air, and Soil Pollution, 124:371-410.
- Bhatnagar A. y Sillanpaa M. (2009). **Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater.** A short review. Advances in colloid and interface science. Elsevier. 152, 26-38.
- Branislava M. Lekić, Dana D. Marković, Vladana N. Rajaković, T. Ognjanović, Aleksandar R. Yukić, and Ljubinka V. Rajaković T. (2013). **Arsenic Removal from Water Using Industrial By-Products.** Journal of Chemistry. ArticleID121024.
- Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., J. (1940). **Isotherm classification system.** Am. Chem. Soc. 62, 1723.
- Carro P., M. E. and F. M. Francisca. (2013). **Arsenic entrapment in reactive columns of residual soils.** J. Environ. Eng. 139: 788-795.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). **Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana.** Revista Latinoamericana de Microbiología. 42:131-143.
- Campos, V., C. Valenzuela, M. Alcorta, G. Escalante, and M. Mondaca. 2007. **Isolation of arsenic resistance bacteria from volcanic rocks of Quebrada Camarones, Parina Region, Chile.** Gayana 71: 150-155.
- Casal Beiroa P. (2015). **Síntesis de nanoparticulas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible.** Memoria de trabajo de grado.
- Castro de Esparza M.L. (2006). **Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública.** International Congress Mexico City, 20-24 June 2006 .Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.
- CONAGUA e IMTA. (1992). **Estudio hidroquímico e isotópico del acuífero granular de la Comarca Lagunera.** Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- CONAGUA. (1997). **Estudio hidrogeológico, hidrogeoquímico y de la incidencia de arsénico, flúor y hierro en las zonas acuíferas de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo en el Estado de Chihuahua.** Comisión Nacional del Agua.

- CONAGUA y JMAS-JUAREZ. (2000). **Prospección hidrogeológica e hidrogeoquímica en el bolsón de la Mesilla, Chihuahua, Zona de Conejos-Médanos.** Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Juárez.
- CONAGUA. (2005). **Estudio hidrogeoquímico del acuífero del Valle del Guadiana, Durango.** Comisión Nacional del Agua.
- Cortés-Martínez Raúl. (2007). **Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol.** Tesis Doctorado en Ingeniería en Ciencias del Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México Centro Interamericano de Recursos del Agua. Toluca, Estado de México, México. 182 pp.
- 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.
- Chiban M. Lehtu G. Sinan F. Carja G. (2009). **Arsenate removal by *Withania frutescens* plant from the south-western Morocco.** Environ. Eng. Manage. J., 8, 1377-1383.
- Daemi H. y Barikani M. (2012). **Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles.** Iran Polymers and Petrochemicals Institute. Tehran, P.O. Box 14965/115.
- Dayananda D. Sarva V. R., Prasad S. V., Arunachalam J. y Ghosh N. N. (2014). **Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water.** Chemical Engineering Journal 248: 430-439.
- Díaz-Barriga, F., Santos, M. A., Mejía, J. D., Batres, L., Yáñez, L., Carrizales, L., Vera, E., Del Razo, L. M. y Cebrián, M. E. (1993). **Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis Potosi, Mexico.** Environmental Research, 62: 242-250.
- Donati I., Draget K.I., Borgogna M., Paoletti S. y Skjak-Braek G. (2005). **Tailor-made alginate bearing galactose moieties on mannuronic residues: selective modification achieved by a chemoenzymatic strategy.** Biomacromolecules 6: 88–98.
- Dutta, M., Ray, T., y J. K. Basu. (2012). **Batch adsorption of fluoride ions onto microwave assisted activated carbon derived from Acacia Auriculiformis scrap Wood.** Archives of Applied Science Research, 4 (1):536-550.

- EPA (Environmental Protection Agency). (2008). **Edition of the drinking water standards and health advisories**. Environmental Protection Agency (EPA/822-R-06-013). Washington, DC, USA.
- Escudero C., Fiol N., Villaescusa I. y Bollinger J. C. (2008). **Arsenic removal by a waste metal (hydr) oxide entrapped into calcium alginate beads**. *Journal of Hazardous Materials* 164, 533–541 pp.
- Estrada, O.P.A. (2009). **Evaluación de las alternativas para la remoción de arsénico en el agua potable**. *Aquaforum* 13: 10-13.
- Fernández-d. A. B., Castro C., y Eceiza A. (2014). **Obtención de fibras de alginato mediante hilado por coagulación con sulfatos de metales multivalentes**. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Chile.
- FUSDA. (2008). **El agua en México. Medio ambiente y desarrollo: hacia un manejo sustentable del agua**. <http://www.fusda.org/revista11pdf/Revista11%20-5ELAGUAENMEXICO%20.pdf>. 11 (5): 43-55. Consultado Agosto 2017.
- Flores-Garay., K. A. Martínez-Luévanos A., Cruz-Ortiz., B. R., García-Cerdab., L. A. y López-Badillo., C. M. (2016). **Síntesis de silicatos de calcio por el método Pechini e intercambio iónico de alginato de sodio-cloruro de calcio**. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. México. 55, 239–245 pp.
- Flores Vásquez, J. L., et al. (2001). **Biorremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción**. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*. (7):4.
- Geethamani, C. K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., y Nidheesh, P. V. (2013). **Fluoride sorption by treated fly ash: kinetic and isotherm studies**. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(3), 381-392.
- Giles. C. H. Smith D. y Huitson A. (1973). **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm**. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 47, No. 3.
- Gillispie, E. C., T. D. Sowers, O. W. Duckworth, and M. L. Polizzotto. (2015). **Soil pollution due to irrigation with arsenic contaminated groundwater: Current state of science**. *Curr. Pollut. Rep.* 1: 1-12.

- Gong R., Y. Ding, H. Liu, Q. Chen y Z. Liu. (2005). **Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomas.** Chemosphere 58(1): 125-130.
- González-Partida, E., Hinojosa, T.E. & Verma, M.P. (2001). **Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geo-térmico de Los Humeros, Puebla, México.** Ingeniería Hidráulica en México. XVI: 185-194.
- Goswami Aparajita y Purkait Mihir K. (2012). **The defluoridation of water by acidic alumina.** Chemical Engineering Research and Design, 90: 2316-2324.
- Ghani, M., Rezaei. B., Ghare, A. A., Arami, M. (2015). **Novel Cross-linked Superfine Alginate-Based Nanofibers: Fabrication, Characterization and Their Use in the Adsorption of Cationic and Anionic Dyes.** Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. DOI: 10.1002/adv.21569.
- Grágeda Z. Mario y Montesinos Susana. (2011). **Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido y análisis de fractura de una aleación de Cu-Al.** Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería de los Materiales, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile. <http://cabierta.uchile.cl/revista>. Consulta Enero 2013.
- Heinrich-Salmeron, A., A. Cordi, C. Brochier-Armanet, D. Halter, C. Pagnout, E. Abbaszadeh-Fard, D. Montaut, F. Seby, P. Bertin, P. Bauda, and F. Arsène-Ploetze. (2011). **Unsuspected diversity of arsenite oxidizing bacteria As revealed by widespread distribution of the *aoxB* gene in prokaryotes.** Appl. Environ. Microbiol. 77: 4685-4692.
- Herrera R. M. Á. (2015). **Eliminación de As (V) de soluciones acuosas por adsorción con semillas de guayaba (*psidium guajava*) modificadas con hierro.** Tesis Maestría. UMSNH.
- 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 Licenciatura. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 80 pp.
- Ho, Y. S. y McKay, G. (2002). **Application of kinetics models to the sorption of copper (II) on to peat.** Adsorption Science and Technology. 20 (8), 797- 815.

- Iliná, A., J. Martínez-Hernández, E. Segura-Ceniceros, J. Villarreal- Sánchez y K. Gregorio-Jáuregui. (2009). **Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá**. Rev. Int. Contam. Ambient. 25: 201-216.
- Jiménez, C, B.E. (2002). **Contaminación Ambiental en México**. Editorial LIMUSA. México. 33- 42 pp.
- Kadokawa J., Saitou S., Shoda S. (2005). **Preparation of alginate-polymethacrylate hybrid material by radical polymerisation of cationic methacrylate monomer in the presence of sodium alginate**. Carbohydr Polym 60: 253 – 258.
- Khan M. M. T, Yamamoto K. y Ahmed M. F. (2002). **A low cost technique of arsenic removal from drinking water by coagulation using ferric chloride salt and alum**. Water Sci Technol Water Supply. 2, 281–288 pp.
- Lars Järup. (2003). **Hazard of heavy metal contamination**. British Medical Bolletin 68: 167-182.
- Lata S. y Samadder S. R. (2015). **Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review**. Department of Environmental Science y Engineering, Dhanbad 826004, India 387-406 pp.
- Lito P. F., Aniceto J. P. S. y Silva C. M. (2012). **Removal of anionic pollutants from waters and wastewaters and materials perspective for their selective sorption**. Water Air Soil Pollution. DOI 10.1007/s11270-012-1346-7.
- Lim, S.F., Zheng, Y.M. y Chen, J.P. (2015). **Organic arsenic adsorption onto a magnetic sorbent**. Langmuir. 25 4973–4978.
- Liu R., Gong W., Lan H., Yang T., Liu H. y Qu J. (2012). **Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects**. Separation and Purification Technology, 92:100-105.
- Luo, X.G., Zhang, L.N. (2013). **High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon**. J. Hazard. Mater. 171 340–347.
- López-Leal M. A. (2009). **Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la Madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico**. Tesis Licenciatura. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 64 pp.

- López-Leal M. A. Cortés R., Alfaro-Cuevas-V. R., Martínez Flores H.E, and Cortés Penagos C.J. (2012). **“Arsenate sorption by iron-modified pine sawdust in batch systems: kinetics and equilibrium studies.** *Bio Resources* 7(2), 1389-1404.
- Low M. J. D. (1960). **Kinetics of chemisorption of gases on solids.** Texaco Research Center. Beacon, New York.
- Lv X., Jiang G., Xiaoqin X., Wu D., Sheng T., Sun C. y Xu X. (2013). **Fe-Fe₃O₄ nanocomposites embedded polyvinyl alcohol/sodiumalginate beads for chromium (VI) removal.** Department of Environmental Engineering. Zhejiang University Hangzhou, China, 310058.
- Navarro A. E., K. P. Ramos, R. Agapito y N. A. Cuizano. 2006. **Propiedades ácido-básicas de Lentinusedodesy cinética de biosorción de Cadmio (II).** *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 2 (2): 47-54.
- Nazari M. y Halladj R. (2014). **Adsorptive removal of fluoride ions from aqueous solution by using sonochemically synthesized nanomagnesia/alumina adsorbents: An experimental and modeling study.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.020>. Consulta enero 2018.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-1994 (modificada en 2000). **Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.** 2000 México, D. F.
- Manahan, Stanley E. (2007). **Introducción a la Química Ambiental. Reimpresión.** Editorial Reverté. España. 725 pp.
- Marín Rangel. V.M. (2011). **Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia* var. *swingle*).** Tesis de maestría. Facultad de Químico-Farmacobiología. U.M.S.N.H. Morelia, Michoacán, México. 86 pp.
- Martín Lara y María A. (2008). **Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados.** Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 424 pp.
- Miller S. M, Zimmerman J. B. (2010). **Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent: TiO₂-impregnated chitosan bead.** *Water Res* 44:5722–5729.

- Min J. H. y Hering J. G. (1997). **Hering Arsenate Sorption by Fe (III) - Doped Alginate Gels**. Environmental Engineering Science, Pasadena, C.A 91125, U.S.A. Vol. 32., No. 5, 1544 – 1552 pp.
- Mohammad M. N. (2012) **Magnetic ferrite nanoparticle–alginate composite: Synthesis, characterization and binary system dye removal**. Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 44, 322–330 pp.
- Morch Y. A. Donati I. Strand B. L. y Skjak-Braek G. (2007). **Molecular engineering as an approach to design new functional properties of alginate**. Biomacromolecules 8, 2809 – 2814.
- Moon-Park, J. Donghee Park, Y. Yeoung-Sang, Y. (2010). **The past, present, and future trends of biosorption**. Biotechnology and bioprocess engineering, (15): 86-102.
- Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen y H. M. Ang. (2012). **Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves**. Water Air Soil Pollution, 223:5267–5282.
- Ortiz, M. (2014). **Efecto de la modificación de las semillas de guayaba en la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas en procesos tipo batch**. Tesis. UMSNH, Morelia, Michoacán, México. 111 pp.
- Özer A, D. Özer. (2004). **The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters**. Process Biochem. (39): 2183– 2191.
- Pandey A. K, Pandey S.D, Misra V. (2002). **Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid**. Ecotoxicol Environ Saf 52: 92 – 96.
- Pagnanelli. F. (2011). **Microbial Biosorption of Metals: Equilibrium, Kinetic and Dynamic Modelling of Biosorption Processes**. Springer Netherlands, 1a ed., 59-120.
- Pasparakis G. y Bouropoulos N. (2006). **Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate–chitosan beads**. Int J Pharm 323: 34 – 42.
- Peng Wang, Qianyun Ma, Dongying Hu, Lijuan Wang. (2015). **Removal of Reactive Blue 21 onto magnetic chitosan microparticles functionalized with polyamidoamine dendrimers**. El Sevier Reactive and Functional Polymers 91–92 43–50.

- Pinzón, B.M.L., y Vera, V.L.E. (2009). **Modelamiento de la cinética de biosorción de Cr (III) usando cáscara de naranja**. Dyna, 76(160):95-106.
- Qiu, H., Lv, L., Pan B-C. Zhang, Q-J., Zhang, W-M., Zhang, Q-X. (2009). **Critical review in adsorption kinetic models**. Journal of Zhejiang University Science A, 10(5): 716-724.
- Raj K. P., Sandip M., Manaj K. S. (2013). **Adsorption studies of arsenic (III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43)**. Water Resources and Industry 4 51-67.
- Rakib, M. A. y M. Bhuiyan. (2014). **Arsenic contamination: Food toxicity and local perception**. Int. J. Sci. Res. Environ. Sci. 2: 1-7.
- Ramallo R.S. (1996). **Tratamiento de Aguas Residuales**. Reimpresión 2003. Editorial Reverté. España 705 pp.
- Raming T.P. Winnubst A.J.A. van Kats C.M y Philipse A.P. **The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite (α -Fe₂O₃) Particles**. (2002). Journal of Colloid and Interface Science. Volumen 249. Issue 2, 15. 346-350 pp.
- Ramos V. S. (2014). **Remoción simultánea de arsénico y fluoruros de soluciones acuosas mediante semillas de guayaba modificadas**. Tesis Maestría. UMSNH.
- Ranjan D. Talat M. y Hasan S. H. (2009). **Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish.'** J. Hazard. Mater, 166: 1050-1059.
- Rangel M. E. A., Montañez H. L. E. Luévanos E. M. P. y Nagamani B. (2015). **Impact of arsenic on the environment and its microbial transformation**. Chapingo Tierra Latinoamericana vol.33 no.2. ISSN 0187-5779
- Rao C. Nagendra R. y Karthikeyan J. (2012). **Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide**. Water Air Soil Pollution, 223:1101-1114.
- Ríos Q y Paulina B. (2011). **Exposición al arsénico en el agua potable y riesgo de mortalidad fetal tardía e infantil: análisis comparativo en seis comunas de Chile durante el período 1952 - 2005**. Tesis de maestría. Universidad pontificia de Chile.

- Safarik, I Safarikova, M. (2014). **One-step magnetic modification of non-magnetic solid materials**. Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacky University, Olomouc, Czech Republic.
- Saeed A., M. Iqbal y K. Wahedd. (2005). **Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn). Solutions by crop milling waste (black gram husk)**. Journal of Hazardous Materials. 117(1): 65-73.
- Salah B. y Moussa A. (2011). **Removal of phosphorus from aqueous solutions using chemically modified sawdust of Aleppo pine (*Pinus halepensis* Miller): Kinetics and isotherm studies**. Environmentalist. 31: 200-207.
- Salinas H. C. (2011). **Evaluación de la sorción de un colorante de uso alimenticio con un material zeolítica acondicionado con sales de hierro**. Tesis para obtener el título Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Investigación. Instituto Tecnológico de Toluca. Edo. México, México.
- Sarkar S., Guibal E., Quignard F y SenGupta A. K. (2012). **Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications**. Springer Science Business. J Nanopart Res. 14, 715. DOI 10.1007/s11051-011-0715-2.
- Segovia, N., Armienta, M.A. 2008. **Arsenic and fluoride in the groundwater**. Environmental Geochemistry and Health, 30:345-353.
- Solak E.K., Asman G., Camurlu P., y Sanli O. (2008). **Sorption, diffusion, and pervaporation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate/polyvinyl pyrrolidone blend membranes**. Vacuum 82: 579 – 587.
- Soumen Dey, Saswati Goswami y Uday Chand Ghosh. (2004). **Hydrous ferric oxide (HFO) a scavenger for fluoride from contaminated water**. Water, Air, and Soil Pollution. (158): 311–323.
- Sousa F. L., Daniel-da-Silva A. L., Silva N. J.O. y Trindade T. (2015). **Bionanocomposites for Magnetic Removal of Water Pollutants. Eco-friendly Polymer Nanocomposites**, 74. DOI 10.1007/978-81-322-2473-09.
- Sussman G. (2006). **Management of the wound environment with dressings and topical agents**. In: Sussman C, Bates-Jensen BM (eds) Wound care: a collaborative practice manual. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia. 250 – 267 pp.

- Sharpe, M. 2003. **Deadly waters run deep: the global arsenic crisis.** Journal of Environmental Monitoring, 5:81-85.
- Shu X.Z y Zhu K.J. (2002). **The release behavior of brilliant blue from calcium–alginate gel beads coated by chitosan: the preparation method effect.** Eur J Pharm Biopharm 53: 193 – 201.
- Smedley, P. L. y D. G. Kinniburgh. (2002). **A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters.** Appl. Geochem. 17: 517-568.
- Smedley, P.L. (2003). **Arsenic occurrence in Mexican groundwater: towards a better understanding and mitigation.** Report OMM/PROMA No. 17 for the World Meteorological Organization y CONAGUA.
- Stolz, J. F., Basu P., y Oremland. R. S. (2010). **Microbial arsenic metabolism: New twists on an old poison.** Microbe 5: 53-59.
- Swain S.K., Patnaik T., Patnaik P.C., Jha U. y Dey R.K. (2012). **Development of new alginate entrapped Fe (III) –Zr (IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies.** Birla Institute of Technology, Ranchi, India. Chemical Engineering Journal. 763 –771 pp.
- Tenorio. R. G. (2006). **Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna.** Tesis de doctoral. Facultad de ciencias. Universidad de Granada.
- Torres-Pérez J. (2007). **Regeneración de Zeolita Modificada y Material Carbonoso después de su saturación con un colorante azoico tóxico (Remazol Amarillo).**
- Valencia Leal. S. A. (2017). **Remoción de fluoruros de soluciones acuosas mediante micropartículas de semillas de guayaba magnetizadas y funcionalizadas.** Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, UMSNH. Morelia, México.
- Vázquez Guerrero, A. (2014). **Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con aserrín de pino (*Pinus michoacana*) modificado con cloruro de aluminio.** Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, UMSNH. Morelia, México.
- Vázquez V. M. J., Cortés-Martínez R., Alfaro-Cuevas-V. R. (2015). **Arsenic occurrence and water quality in recreational thermal springs at Araro, Mexico.** International Journal of Science and Technology. Mexico.

- Vega G.S. (2001). **Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México.** México.
- Vieira R. y B. Volesky. (2000). **Biosorption: a solution to pollution.** International Microbiology, 3: 17-24.
- Wyatt, C.J., Fimbres, C., Romo, L., Méndez, R.O. & Grijalva, M. (1998). **Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico.** Environmental Research, 76: 114-119.
- Xi Zemin y Chen Baoliang. (2014). **Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue material as biosorbents.** Sciencedirect. Journal of Environmental Sciences, 26: 737-748.
- Xiang Wei, Zhang Gaoke, Zhang Yalei, Tang Dandan y Wang Junting (2014). **Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal.** Chemical Engineering Journal, 250: 423-430.
- Yamamura, S. y Amachi. S. (2014). **Microbiology of inorganic arsenic: From metabolism to bioremediation.** J. Biosci. Bioengineer. 118: 1-9.
- Ye Tian, Min Wu, Xiaobo Lin, Pei Huang, Yong Huang. (2011). **Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption.** Journal of Hazardous Materials 193 10–16.
- Zhao Y., Carvajal M.T., Won Y-Y y Harris M.T. (2007). **Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles.** Langmuir 23: 12489 – 12496.
- Zouboulis A. I. y Katsoyiannis I. A. (2002). **Arsenic Removal Using Iron Oxide Loaded Alginate Beads.** Division of Chemical Technology, GR-54124, Greece Ind. Eng. Chem. 41, 6149-6155 pp.