



CIATEC

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO SOBRE GEH PARA
EL DISEÑO DE UN PROTOTIPO DE FILTRACIÓN QUE DISMINUYA
LA CONCENTRACIÓN DE As EN AGUA PARA USO AGRÍCOLA

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

Doctor en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de
Ingeniería Ambiental

PRESENTA

Adriana Saldaña Robles

DIRECTOR DE TESIS

DR. RICARDO JAIME GUERRA SÁNCHEZ

CO-DIRECTOR

DR. JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ



CIENCIA Y TECNOLOGIA

León, Guanajuato, Noviembre del 2014

DEDICATORIAS

A Dios, gracias señor por ser la luz que ilumina cada paso que doy en mi sendero y por hacerme ver las buenas cosas de los malos momentos.

Le dedico especialmente este trabajo de tesis a mi esposo Cesar Eduardo y al pequeñín que crece en mi y que sin conocer amo con todo mi corazón por formar una parte tan importante de mi vida, por enseñarme a ver lo mejor de la vida y de las circunstancias día a día, a mi esposo por todo el apoyo y comprensión incondicional que siempre me ha mostrado y por forjar conmigo los sueños futuros, gracias.

A mis padres, Sra. Ma. Joaquina Bernarda Robles Ortega y Sr. Luis Moisés Saldaña Sierra les dedico este gran logro con todo mi amor, agradecimiento y respeto por todos los consejos, apoyo incondicional, cariño, fe y confianza que me han brindado a lo largo de mi vida y que con estos he enfrentado a los problemas por difíciles que parecieran.

A mis hermanos Mónica, Noé, Rosalba, Diana y Alberto, porque siempre encontraron la forma de alentarme y apoyarme en todo momentos.

A mis Abuelos, Sr. Santiago Robles Villegas y Sra. Luciana Ortega Contreras, Sr. Nicolás Saldaña Vázquez y Sra. María Sierra Vázquez, gracias por mostrarme la nobleza y bondad de sus corazones.

A mis tíos, José Praxedis, Lourdes, Juani, Trini, Marti y Lupita por sus sabios consejos que día a día me han dado, y ese cariño y apoyo tan sincero que siempre he recibido.

A mis sobrinos, Ame, Fer, Citla, Dany y Cris, que con su cariño y presencia me contagian de un enorme entusiasmo por la vida.

AGRADECIMIENTOS

A todos mis maestros en especial a:

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández por impulsarme en el inicio de una nueva etapa de mi vida.

Dr. Javier Yáñez Mendiola ya que sin sus sabios consejos el camino hubiera sido más arduo.

Dra. María Maldonado Santoyo por sus consejos y valiosa ayuda.

M.C. Emma Acevedo Moreno por el apoyo mostrado en esta etapa.

Un sincero agradecimiento al M.D.O. Antonio Quijas Cervantes por su apoyo incondicional a lo largo de esta etapa.

Y un especial agradecimiento al **Dr. Ricardo Guerra Sánchez**, por apoyarme e impulsarme en este trabajo de tesis.

A mis amigos:

Caty de la Rosa, Claudia Serrano, Vianey Buz, Javier Páramo, Alex por su incondicional apoyo en esta etapa de mi vida y por todas las risas y ratos amenos que pasamos juntos en los laboratorios, Blanca Becerra, Veronica Jiménez, Fatima Cordoba, Orlando García, Jorge Estrada por que han formado parte importante de mi vida, les agradezco haber pasado conmigo buenos y malos momentos en nuestras vidas.

A CONACYT:

Por todo el apoyo brindado así como el seguimiento continuo para lograr desarrollar este trabajo.

A MI ALMA MATER:

A CIATEC, Centro de Innovación Aplicado a Tecnologías Competitivas A QUIEN TANTO LE DEBO POR IMPULSARME Y ABRIRME LAS PUERTAS HACÍA UN MEJOR FUTURO.

Contenido

1	Introducción	13
1.1	Efectos a la salud por contaminación de arsénico	13
1.2	Estado actual del problema	14
1.3	Planteamiento y delimitación del problema.....	14
1.4	Justificación	15
1.5	Objetivos generales y específicos.....	16
1.5.1	Objetivos específicos.....	16
2	Antecedentes.....	17
2.1	Problemática del arsénico.....	17
2.1.1	Toxicología del arsénico	18
2.1.2	Legislación	19
2.1.3	Niveles de arsénico en el mundo.....	20
2.1.4	Niveles de arsénico en México	20
2.2	Arsénico en el ambiente	20
2.2.1	Efecto de la materia orgánica en el transporte de arsénico en agua.....	21
2.3	Química del arsénico	22
3	Caracterización del GEH	24
3.1	Introducción.....	24
3.1.1	Difracción de rayos-X	24
3.1.2	SEM	25
3.1.3	Propiedades del GEH.....	25
3.2	Procedimiento experimental	26
3.2.1	Contenido de sólidos secos	26

3.2.2	Distribución de tamaño de partícula.....	27
3.2.3	Difracción de rayos-X (DRX) y SEM	28
3.3	Resultados de la caracterización del GEH.....	29
3.3.1	Contenido de sólidos secos	29
3.3.2	Distribución de tamaño de partícula.....	29
3.3.3	Difracción de rayos-X (DRX) y SEM	30
3.3.4	Micrografías de GEH	30
3.4	Conclusiones	31
4	Características de las sustancias húmicas.....	32
4.1	Introducción	32
4.1.1	Fracción de las sustancias húmicas	32
4.1.2	Estructuras químicas de las sustancias húmicas	33
4.1.3	Interacción de las sustancias húmicas con iones metálicos.....	34
4.2	Procedimiento experimental	34
4.2.1	Fracción de las sustancias húmicas	34
4.2.2	Espectroscopia FTIRI	36
4.3	Resultados	36
4.3.1	Fracciones de la materia orgánica.....	36
4.3.2	Espectroscopia FTIRI	36
4.4	Conclusiones	38
5	Isotermas de adsorción.....	39
5.1	Introducción	39
5.1.1	Modelo de Langmuir.....	39
5.1.2	Modelo de Freundlich	40

5.1.3	Isoterma de Dubinin–Radushkevich	41
5.2	Procedimiento experimental	42
5.2.1	Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción.....	42
5.2.2	Efecto de la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos sobre la capacidad de adsorción.....	43
5.3	Resultados	44
5.3.1	Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción.....	44
5.3.2	Efecto de la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos sobre la capacidad de adsorción.....	48
5.4	Conclusiones.....	51
6	Cinéticas de adsorción.....	53
6.1	Introducción.....	53
6.2	Procedimiento experimental	55
6.2.1	Efecto de la cantidad de GEH sobre la cinética de adsorción de As (V)	55
6.2.2	Efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH	56
6.2.3	Efecto de ácidos fúlvicos y húmicos en la cinética de adsorción de arsénico (V) sobre GEH.....	57
6.3	Resultados	57
6.3.1	Efecto de la cantidad de GEH sobre la cinética de adsorción	57
6.3.2	Efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH	61
6.3.3	Efecto de ácidos fúlvicos y húmicos en la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH.....	66
6.4	Conclusiones.....	71

7	Mecanismos de adsorción	73
7.1	Adsorción de arsénico sobre la superficie del hierro	73
7.2	Adsorción de As (V) sobre oxihidróxidos de hierro.....	73
7.3	Efecto de la materia orgánica sobre la adsorción de arsénico	76
8	Mini-columnas	82
8.1	Introducción	82
8.2	Efectos de iones presentes en agua sobre la adsorción en columna.....	84
8.3	Parámetros del filtro.....	86
8.4	Modelación de la curva de rompimiento.....	88
8.4.1	Modelo de Clark	88
8.4.2	Modelo de Belter	89
8.4.3	Modelo de Thomas.....	89
8.5	Materiales y Métodos.....	91
8.5.1	Efecto de las sustancias húmicas	91
8.5.2	Efecto de la concentración.....	92
8.5.3	Efecto de la profundidad de la cama del adsorbente	92
8.5.4	Mini-columna con agua de pozo	93
8.6	Resultados y discusiones	95
8.6.1	Resultados del efecto de la materia orgánica	95
8.6.2	Resultados del efecto de la concentración inicial.....	100
8.6.3	Resultados del efecto de la profundidad cama	105
8.6.4	Perfil del pH en el efluente.....	110
8.6.5	Resultados de mini-columnas con agua de pozo.....	112
8.7	Conclusiones	118

9	Regeneración	120
9.1	Introducción	120
9.2	Procedimiento experimental	121
9.3	Resultados	122
9.4	Conclusiones	124
10	Análisis de similaridad	126
10.1	Introducción	126
10.1.1	Método de escalamiento de mini-columnas de adsorción	126
10.2	Grupos adimensionales	128
10.3	Escalamiento	134
10.4	Conclusiones	138
11	Conclusiones generales.....	139
Anexo 1	143
12	Referencias	145

Índice de Figuras

Figura 1.1. Usos del agua reportados por CNA.....	15
Figura 2.1. Ciclo del arsénico.....	21
Figura 2.2. Diagrama de especiación de arsénico en función del pH.....	23
Figura 3.1. Difracción de rayos-X entre planos de átomos.....	25
Figura 3.2. Conjunto de tamices utilizados para obtener la distribución de tamaño de partícula.....	27
Figura 3.3. Gráfica de distribución del tamaño de partícula (TP) de GEH.	29
Figura 3.4. Imágenes SEM para GEH a a) 30x, b) 100x, c) 500x y d) 5000x.	31
Figura 4.1. Grupos funcionales con oxígeno de las sustancias húmicas, a) grupo carboxilo, b) grupo fenol, c) grupo hidroxil, d) grupo carbonilo y e) grupo metoxilo.	33
Figura 4.2. Proceso para fraccionar las sustancias húmicas.....	35
Figura 4.3. Espectros de absorción infrarroja de a) ácidos fúlvicos y b) ácidos húmicos..	37
Figura 5.1. Esquema del conjunto empleado en el laboratorio para las isothermas.....	43
Figura 5.2. Curvas de adsorción para arsénico (V) a un pH 7.4 para los modelos de las isothermas de a) Freundlich, b) Langmuir y c) Dubinin-Radushkevich.....	47
Figura 5.3. Isothermas de adsorción de As (V) usando los modelos de Freundlich y Langmuir en presencia de SMO, AF, AH y SH.....	50
Figure 5.4. Isothermas de adsorción para el modelo D-R para As (V) en presencia de SMO, AF, AH y SH.	51
Figura 6.1. Conjunto experimental para la realización de la cinética de adsorción.....	56
Figura 6.2. Cinética de adsorción de As (V) sobre GEH a; a) 0.450 mg de As L ⁻¹ y b) 0.800 mg de As L ⁻¹	59
Figura 6.3. Efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH a) 0.450 mg L ⁻¹ y b) 0.800 mg L ⁻¹	62
Figura 6.4 Gráfica de Arrhenius, ln K vs 1/T.	65
Figura 6.5. Cinética de adsorción de As (V) sobre GEH con sustancias húmicas y sin ellas, a) 0.450 mg L ⁻¹ y b) 0.800 mg L ⁻¹	68
Figura 7.1. Diagrama de configuraciones de arsénico adsorbido sobre la superficie de un oxihidróxido de Fe (Cornell et al., 1996).....	74

Figura 7.2. Diagrama de la configuración molecular de arsénico adsorbido sobre la superficie de oxihidróxidos de Fe (Sherman et al., 2003).....	75
Figura 7.3. Estructura química de los ácidos húmicos de acuerdo a Schulten et al., 1993.	77
Figura 7.4. Reacción de arsénico (V) y fenolato.....	79
Figura 7.5. Interacción entre la materia orgánica y el oxihidróxido de hierro.	80
Figura 8.1. Zona de transferencia de masa y curva de rompimiento en diferentes etapas de operación de la columna de cama fija.	83
Figura 8.2. Diagrama experimental de las mini-columnas.	92
Figura 7.3. Efecto de las sustancias húmicas sobre la curva de rompimiento de la adsorción de As (V) sobre GEH.....	97
Figura 8.4. Curvas de ajuste para SMO, AH y AF con 2 modelos a) Belter b) Thomas....	99
Figura 8.5. Efecto de la concentración del influente sobre la curva de rompimiento.	102
Figura 8.6. Curvas de ajuste para SMO y SMO-HC con a) Belter b) Thomas.	104
Figura 8.7. Efecto de la profundidad de cama sobre las curvas de rompimiento.....	106
Figura 8.8. Curvas de ajuste para SMO-HC y SMO-HBC con a) Belter y b) Thomas....	109
Figura 8.9. Perfil de pH para a) SMO, b) AH y c) AF.....	111
Figura 8.10. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y fosfatos.	114
Figura 8.11. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y sulfatos.....	115
Figura 8.12. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y bicarbonatos.....	116
Figura 8.13. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y cloruros.	117
Figura 9.1. Curvas de desorción de arsénico para las columnas SMO, AF y AH.	123

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Propiedades de GEH.	26
Tabla 3.2. Tamiz con apertura estandarizada en U.S.	28
Tabla 3.3. Análisis químico elemental por espectrometría de rayos X para GEH.....	30
Tabla 5.1. Parámetros de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich para las isotermas a 12, 25 y 45 °C.....	45
Tabla 5.2. Parámetros de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich para las pruebas de As (V) a un pH 7.4 en presencia de SMO, AF, AH y SH.	49
Tabla 6.1. Coeficiente de correlación (R^2) y error estándar (SE) para los modelos cinéticos probados.....	60
Tabla 6.2. Constantes de velocidad de adsorción para 0.450 mg L ⁻¹ y 0.800 mg L ⁻¹ de As (V) a diferentes cantidades de GEH.....	61
Tabla 6.3. Coeficiente de correlación (R^2) y error estándar (SE) para los modelos cinéticos probados.....	63
Tabla 6.4. Constantes de velocidad de adsorción para 0.450 y 0.800 mg L ⁻¹ de As (V) a diferentes temperaturas.	64
Tabla 6.5. Valores de energía de activación.	66
Tabla 6.6. Coeficiente de correlación (R^2) y error estándar (SE) para los modelos cinéticos probados en presencia de sustancias húmicas y sin éstas.	69
Tabla 6.7. Constantes de velocidad de adsorción para 0.450 y 0.800 mg L ⁻¹ de As (V) en presencia de sustancias húmicas y sin éstas.....	71
Tabla 8.1. Parámetros de operación de la columna.	95
Tabla 8.2. Características de la curva de rompimiento.....	96
Tabla 8.3. Parámetros de los modelos analizados para SMO, AH y AF.....	98
Tabla 8.4. Parámetros de operación de la columna	100
Tabla 8.5. Características de la curva de rompimiento.....	101
Tabla 8.6. Parámetros de los modelos analizados para SMO y SMO-HC.....	103
Tabla 8.7. Parámetros de operación de la columna	105
Tabla 8.8. Características de la curva de rompimiento.....	107

Tabla 8.9. Parámetros de los modelos analizados para SMO-HC y SMO-HBC.	108
Tabla 8.10. Resultados del análisis de agua de pozo.	113
Tabla 9.1. Eficiencias de desorción en mini-columnas experimentales.	122
Tabla 10.1. Grupos adimensionales importantes en el escalamiento de la columna.	129
Tabla 10.2. Parámetros físicos y de operación usados en la determinación de los números adimensionales.	131
Tabla 10.3. Números adimensionales para las mini-columnas.	133
Tabla 10.4. Parámetros encontrados usando RSSCT para los diferentes tratamientos.	137

1 Introducción

El agua es necesaria para sustentar la vida humana, animal y vegetal. El agua contiene diversos contaminantes traza tanto con cargas positivas (aniónico) como negativas (catiónico) (Henke, 2009). Las fuentes de contaminación de Arsénico (As) en el agua pueden ser tanto naturales como antropogénicas.

1.1 Efectos a la salud por contaminación de arsénico

El As es un elemento tóxico que se encuentra en el medio-ambiente en diversas formas, siendo el As inorgánico el más tóxico. La exposición con altos niveles de As en agua de consumo resulta en hiper-pigmentación, gangrena y diversos tipos de cáncer (Smith 1992; Davis et al., 1996; O'Connor 2002; Banerjee et al., 2008), por lo que el As inorgánico (III y V) ha sido incluido en el grupo 1 de compuestos carcinogénicos para los humanos por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC). Esta clasificación se ha basado en la vinculación de la ingesta del As inorgánico con cáncer de piel así como cáncer de pulmón y de vejiga urinaria (Chen et al., 2011; Nguyen et al., 2011; Lamm et al., 2013; Lin et al., 2013). La agencia de protección ambiental de los estados Unidos (USEPA) da a conocer que más de 3000 sistemas de agua de comunidades alrededor del mundo necesitan medidas para disminuir la concentración de As en el agua potable (USEPA, 2012). La intoxicación por As ha afectado a millones de personas en el mundo, algunos de los países que se han visto afectados son; México, Estados Unidos, Nueva Zelanda, Italia y Bangladesh entre otros.

1.2 Estado actual del problema

El problema del As en el estado de Guanajuato es muy complejo. Por un lado encontramos la problemática de altas concentraciones de As en el agua, así como los diversos usos que se le dan al agua, entre ellos encontramos el riego agrícola, aunque en la actualidad, la mayoría de los estudios sobre As se dirigen a aguas potables. Esta diferenciación se debe al mayor volumen necesario para las aguas de riego, por lo que diversas tecnologías de tratamiento no son válidas o aplicables para estos elevados caudales.

El uso agrícola del agua conteniendo arsénico es una actividad potencialmente peligrosa debido a la acumulación del metal en la estructura de la planta, por lo que surge la necesidad de caracterizar el agua de uso agrícola en la zona del bajío así como buscar tratamientos que disminuyan la concentración de As presente en estas aguas.

1.3 Planteamiento y delimitación del problema

El conjunto de pozos hasta ahora analizados, muestra que el arsenicismo en la zona del bajío es alto, sobrepasa el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana 127-SSA1-1994 (2000) (Saldaña-Robles, 2010; Saldaña-Robles, 2008; Fabiola, 2007). El agua extraída de estos pozos tiene básicamente dos usos, el uso agrícola, y el uso potable como se muestra en la Figura 1.1.

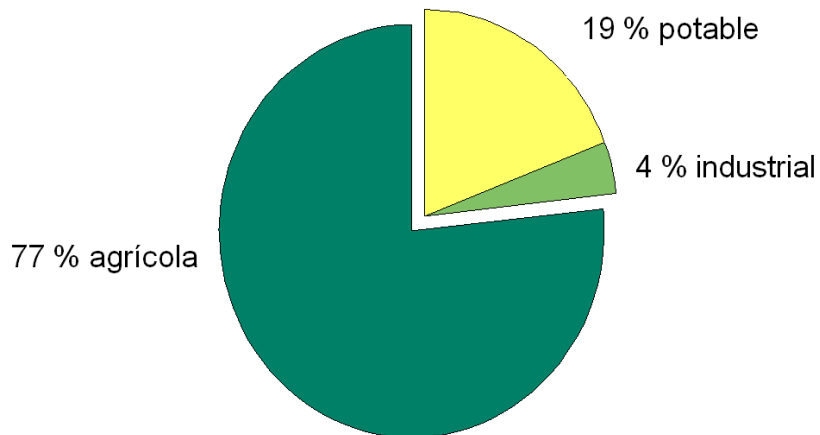


Figura 1.1. Usos del agua reportados por CNA.

El uso agrícola del agua con elevado contenido de As ha traído como resultado la acumulación de este elemento en el suelo y la transferencia de este a la cadena alimenticia (Lu et al., 2010).

En cuanto al uso agrícola, algunos estudios han recomendado qué tipo de cultivos deberían o no ser plantados en zonas de riego con agua conteniendo cantidades de As que rebasan la norma. Esto último debido a la complejidad de tratamiento de grandes volúmenes de agua (Saldaña-Robles, 2010).

Por tal motivo el trabajo aquí presentado consistirá en mostrar sí es posible filtrar agua para riego conteniendo As de manera práctica y en grandes volúmenes, utilizando un medio adsorbente relativamente de bajo costo y recomendado en la literatura internacional (Degremont, 2005).

1.4 Justificación

La contaminación por arsénico es cada vez más preocupante, tanto a nivel mundial, nacional y, en particular, en el estado de Guanajuato. El As presente en el agua de uso agrícola puede pasar a través la cadena alimenticia, acumulándose en cultivos agrícolas,

animales y seres humanos, afectando no solo la producción agrícola, si no a la salud de los seres humanos (Carbonell-Barrachina et al., 1995; Prieto et al., 2005; Saldaña-Robles et al., 2007; Warren et al., 2003; Carbonell-Barrachina et al., 2009; Saldaña-Robles, 2010).

Este estudio pretende mostrar sí es posible filtrar grandes volúmenes de agua para riego conteniendo As, mediante el proceso de adsorción sobre GEH para lograr una disminución de la concentración por debajo de los $50 \mu\text{g As L}^{-1}$, debido a que diversos estudios han encontrado que alrededor de esta concentración de arsénico, la mayor cantidad de arsénico queda acumulado en la raíz (Prieto et al., 2005; Saldaña-Robles et al., 2007; Carbonell-Barrachina et al., 2009).

1.5 Objetivos generales y específicos

Diseñar un prototipo de filtración de alta velocidad para el estudio del proceso de adsorción de As sobre el GEH, que sea capaz de disminuir la concentración de As por debajo de los $50 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua de uso agrícola para el municipio de Irapuato.

1.5.1 Objetivos específicos

- Estudio del adsorbente (GEH).
- Estudio de las isotermas y cinética de la adsorción de As sobre el GEH.
- Estudio en continuo de la capacidad de adsorción del GEH (mini-columnas).
- Diseñar un prototipo que contenga GEH para la filtración de grandes volúmenes de agua para riego conteniendo As.

2 Antecedentes

El arsénico es un elemento común en la naturaleza, ya que se encuentra en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrósfera y en la biósfera. Es movilizado en el ambiente a través de diversas reacciones que pueden ser provocadas por procesos naturales, tales como actividad volcánica, meteorización, actividad microbológica y biológica entre otros, así como por procesos antropogénicos, tales como la actividad minera, el uso de combustibles fósiles, aditivos para la madera entre otros (Albert, 2004).

2.1 Problemática del arsénico

La contaminación por arsénico es un problema global que está siendo estudiado en muchas partes del mundo, algunas de las zonas en donde se han reportado concentraciones que sobrepasan el límite de arsénico permitido en agua por la Organización Mundial de la Salud son; Taiwan (1.82 mg L^{-1}), Hungría (0.1 mg L^{-1}), India (0.05 mg L^{-1}), México (0.6 mg L^{-1}), Argentina (0.140 mg L^{-1}) y el suroeste de Estados Unidos (0.1 mg L^{-1}), por lo que es considerado un problema mundial (Smedley et al., 2005; Guan et al., 2008).

2.1.1 Toxicología del arsénico

En la mayoría de los casos y para propósitos toxicológicos, los estados de oxidación más importantes del arsénico son el As (III) y As (V), el As (III) es más tóxico que el As (V) tanto en sus formas orgánicas como inorgánicas (Henke, 2009). Tanto el ser humano como los animales tienen 3 formas de exposición al As, respiratoria, gastrointestinal y vía cutánea.

El arsénico en el aire existe en forma de materia particulada por lo que la absorción vía respiratoria del As depende de dos procesos, el primero que es la deposición de las partículas sobre las vías respiratorias y sobre la superficie del pulmón, el segundo proceso de la absorción de As se realiza en el área en que éste fue depositado. La cantidad de As inhalado dependerá tanto del As adherido a las partículas totales suspendidas, así como del tamaño de las partículas inhaladas, por otro lado, la absorción también dependerá en gran medida de la solubilidad de la forma química del As (Henke, 2009).

El arsénico puede ser absorbido por el tracto gastrointestinal después de la ingesta de comida, agua y/o medicinas con contenido de As, la biodisponibilidad de la ingesta con contenido de As depende de la concentración y forma del arsénico, así como de la matriz en la cual fue ingerido, es decir líquido, sólido, etc. La exposición a arsénico por largos periodos en agua de bebida implica una variedad de problemas concernientes a la salud, tales como diferentes tipos de cáncer, problemas cardiovasculares y efectos neurológicos.

Generalmente la absorción de arsénico vía dérmica es muy baja, siendo su principal forma de contacto con el arsénico, el agua o suelo con altas concentraciones de As.

Una vez en el sistema circulatorio, el arsénico es rápidamente distribuido en los órganos del cuerpo (Kenyon et al., 2005a; Kenyon et al., 2005b). Los efectos de la exposición al arsénico se clasifican en 2 tipos, los de exposición aguda y los de exposición crónica.

El envenenamiento agudo por arsénico ocurre principalmente de forma no intencional, en 2006 la Asociación Americana de Centros de Control de Venenos reportó 338 casos de envenenamientos por pesticidas (Bronstein et al., 2006).

La dosis letal de arsénico inorgánico ingerido es de 1 - 3 mg kg⁻¹ (Ellenhorn, 1997). Por otro lado, el arsénico tiende a acumularse en el organismo por exposición crónica y cuando éste llega a ciertas concentraciones ocasiona alteraciones, tales como lesiones cutáneas, alteraciones en el sistema cardiovascular, efectos neurológicos, entre algunas otras alteraciones (Albert, 2004).

Las personas que han ingerido durante periodos prolongados, altas concentraciones de As, sufren de hiperqueratosis palmo plantar. Esta enfermedad se manifiesta en el cambio de pigmentación de la piel y callosidad en las palmas de manos y pies.

La toxicidad del arsénico (V) es debido a que el arseniato tiene una forma muy similar al fosfato (Hughes, 2002), y este sustituye al fosfato en las reacciones con la glucosa y el gluconato interfiriendo con el intercambio de iones de glóbulos rojos en el sistema, quizá el efecto más importante sea que sustituye al fosfato en el tri-fosfato adenosin (ATP), el cual es fundamental en la liberación y almacenamiento de energía en los músculos. Por otro lado, el arsénico (III) reacciona con moléculas que contienen grupos tiol o sulfhidrógeno tales como las enzimas o coenzimas por lo que afecta una amplia variedad de procesos bioquímicos, tales como la alteración de la despolarización del miocardio provocando arritmias (Hughes, 2002).

2.1.2 Legislación

La preocupación sobre los daños potenciales a la salud asociados con los altos niveles de arsénico en el agua potable ha ido en aumento debido a que han sido identificadas altas concentraciones de arsénico alrededor del mundo. Consecuentemente la Organización Mundial de la Salud (WHO) ha disminuido la concentración de arsénico permitida en agua de bebida de 50 a 10 µg L⁻¹ (WHO, 1993). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos adoptó en enero de 2006 un nivel de contaminante máximo para el As de

10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA,2006). La unión Europea adoptó el límite máximo permitido de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ mientras que Australia adoptó como nivel máximo permitido de As 7 $\mu\text{g L}^{-1}$.

La secretaría de salud en México ha disminuido la concentración máxima permitida de arsénico en agua de 50 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (NOM-127-SSA1 1994 (2000)). Estos nuevos estándares de arsénico conducirán a muchos cambios para modificar los sistemas de tratamiento de agua existentes así como implementar nuevos sistemas (Song et al., 2006; Baskan et al., 2011).

2.1.3 Niveles de arsénico en el mundo

Según una estimación en 2001, el agua de bebida contaminada con arsénico produjo alrededor de 9100 muertes en el mundo (WHO, 2010), por ello es necesario proponer medidas de remediación.

2.1.4 Niveles de arsénico en México

La contaminación por arsénico está ampliamente distribuida en México, desde el norte hasta el centro del país; algunos de los estados que presentan concentraciones por arriba de la norma NOM-127-SSA1-1994, modificada en el 2000, son Coahuila, Durango, Sonora, Hidalgo, San Luis Potosí (Alarcón et al., 2011). En 2004, se reportó que existe arsénico natural en el distrito minero de Guanajuato (Cano et al., 2004).

2.2 *Arsénico en el ambiente*

El arsénico es un compuesto que se encuentra en el suelo y en las capas de roca subterráneas. La principal fuente de arsénico en agua subterránea a menudo es originada por la movilización natural del arsénico de los depósitos de roca, sedimentos y suelos, debido a la disolución de los minerales de hierro que contienen este metaloide (Henke, 2009; Camacho et al., 2011), por lo que de forma natural puede pasar al agua subterránea y llegar a la cadena alimenticia a través del agua de riego. Además también

las actividades antropogénicas liberan el arsénico al medio ambiente, tales como son las descargas industriales que contienen grandes cantidades de arsénico (Welch et al., 1999). La Figura 2.1 muestra el ciclo del As en el medio ambiente.

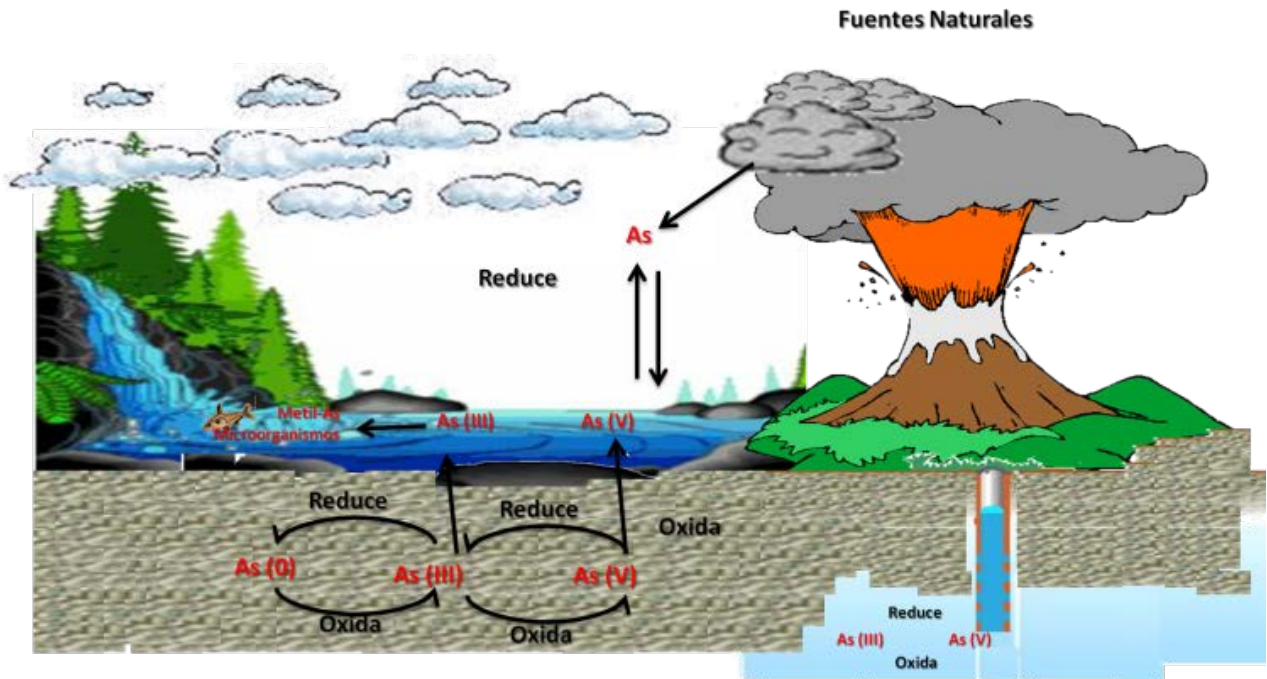


Figura 2.1. Ciclo del arsénico.

La disposición de arsénico en el ambiente es dependiente de otras especies aniónicas presentes así como la naturaleza del sedimento, materia orgánica natural y bacterias.

2.2.1 Efecto de la materia orgánica en el transporte de arsénico en agua

La materia orgánica natural es común en sedimentos, suelos y agua. Ésta consiste en una mezcla de productos de plantas y animales en varias etapas de descomposición. La materia orgánica natural está compuesta de una amplia variedad de compuestos, incluyendo proteínas, grasas, carbohidratos y sustancias húmicas. Las sustancias húmicas son especialmente importantes en la movilidad del arsénico (Wang et al., 2006).

Las sustancias húmicas están divididas principalmente en tres sustancias las cuales son; humin, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos. El humin es insoluble en agua, mientras que los ácidos húmicos son solubles en agua a un pH mayor a 2 y los ácidos fúlvicos son solubles en todo el rango de pH (Schinitzer et al., 1972).

La materia orgánica puede afectar la movilidad del arsénico en agua a través de la competición entre éste y la materia orgánica por los sitios de sorción sobre superficies minerales, así como por la formación de complejos disueltos entre el arsénico y las sustancias húmicas disueltas en agua (Sjöblom et al., 2004; Buschmann et al., 2006; Grafe et al., 2001; Ko et al., 2004; Redman et al., 2002; Lin et al., 2003; Warwick et al., 2005).

2.3 Química del arsénico

El arsénico es un metaloide con una masa atómica de 74.92 y un número atómico de 33, los estados de valencia más comunes del arsénico son -3, 0, +3 y +5.

El arsénico disuelto en aguas naturales, normalmente, se encuentra como As (III) y As (V), los cuales usualmente forma enlaces con el oxígeno para formar arsenito y arseniato, respectivamente. El As (III) en su mayoría existe en aguas subterráneas con bajas concentraciones de oxígeno (reducción), dependiendo del pH, el As (III) principalmente se encuentra como H_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$, HAsO_3^{2-} y/o AsO_3^{3-} . El As (V) es más común en aguas subterráneas bien oxigenadas y en aguas superficiales, típicamente se encuentra como H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} y/o AsO_4^{3-} . El diagrama de especiación del arseniato en función del pH es mostrado en la Figura 2.2, en la cual podemos observar que los iones de arseniato que predominan a un pH de alrededor de 7.5 son HAsO_4^- y HAsO_4^{2-} .

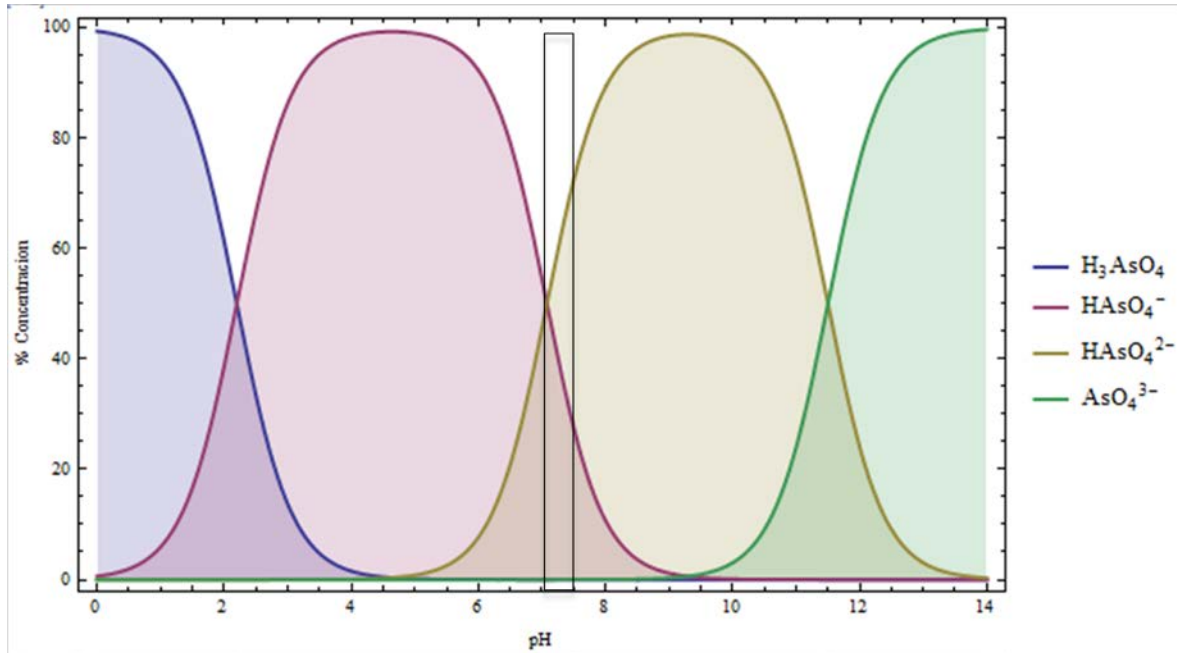


Figura 2.2. Diagrama de especiación de arsénico en función del pH.

La oxidación del arsénico se refiere a un incremento en su estado de valencia debido a reacciones químicas que causan que el arsénico pierda electrones de valencia. Durante el proceso de oxidación, la especie química oxidante recibe el electrón del arsénico y este es reducido (Price et al., 2005). La reducción del arsénico se refiere a un decremento en el estado de valencia causado por reacciones químicas en donde el arsénico gana electrones de valencia, durante este proceso, los reactantes son oxidados dado que donan electrones al arsénico. En general, el As (V) se convierte más rápido a As (III) en ambientes reducidos que el As (III) a As (V) en ambientes oxidados (Stollenwerk, 2003). Los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn frecuentemente se encuentran en la naturaleza como sorbentes, a menudo estos juegan un rol importante en la adsorción de As en el agua (Stollenwerk, 2003).

3 Caracterización del GEH

3.1 *Introducción*

A las muestras del hidróxido de hierro granular (GEH) empleadas se les realizó la medición de distribución del tamaño de partícula y contenido de sólidos secos. Además se realizaron pruebas de difracción de rayos X (DRX) así como micrografías de barrido electrónico (SEM). El análisis por SEM provee información visual acerca de la morfología de las muestras. Por otro lado, las pruebas de DRX caracterizan el material por su estructura cristalina.

3.1.1 **Difracción de rayos-X**

La estructura cristalina de cada material es única y depende de cómo los átomos son acomodados en planos y ejes. La intersección de estos planos con el eje de simetría determina la posición de los átomos dentro de la red cristalina. Los átomos interactúan con propiedades electromagnéticas de los rayos-X causando que estos se dispersen.

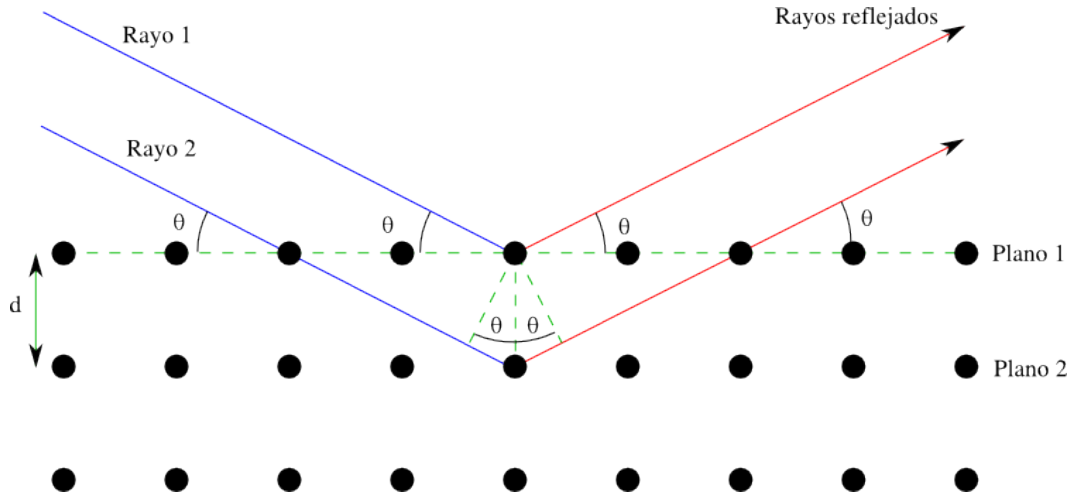


Figura 3.1. Difracción de rayos-X entre planos de átomos.

La mayoría de las ondas se destruyen a través de una interferencia destructiva, sin embargo, algunas de estas ondas son aumentadas por interferencia constructiva. La dirección de estas últimas ondas está relacionada a la distancia entre los planos atómicos, conocidos como valores- d , y el ángulo Bragg θ (ver Figura 3.1), θ es el ángulo al cual las ondas golpean los átomos de la estructura cristalina produciendo una interferencia máxima.

3.1.2 SEM

Un barrido de microscopia electrónica es un tipo de microscopia que muestra las imágenes por una exploración con un haz de electrones. Los electrones interactúan con los átomos que constituyen la muestra produciendo señales que contienen información de la topografía de la superficie, composición y algunas otras propiedades.

3.1.3 Propiedades del GEH

El GEH fue obtenido de Wasserchemie GmbH and Co KG Germany. Durante el proceso de manufacturación, el GEH es producido a partir de una solución de cloruro férrico por

neutralización y precipitación con NaOH. El GEH consiste en un oxi-hidróxido férrico con una humedad del 43 al 48 % y una porosidad del 72 al 77 %. El tamaño de grano de GEH es de 0.32 a 3 mm según la hoja técnica del fabricante. Las propiedades de GEH son especificadas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades de GEH.

Propiedades	
Composición química	β - FeOOH Fe(OH) ₃
Contenido de sólidos secos	57 % (± 10 %)
Tamaño de partícula	0.32 – 3.0 mm
Contenido de hierro	610 g kg ⁻¹ ± 10 %
Densidad	1150 kg m ⁻³
Superficie específica	300 m ² g ⁻¹

3.2 Procedimiento experimental

Para caracterizar adecuadamente el adsorbente, se realizaron las siguientes pruebas.

3.2.1 Contenido de sólidos secos

El porcentaje de humedad es determinado poniendo 10 g de GEH en un crisol a peso constante en el horno a 90 °C por 24 h. El GEH es pesado después de enfriarse a temperatura de cuarto en un desecador. El peso de GEH obtenido es comparado con su peso original, calculando la diferencia del peso original del material adsorbente y el peso seco, se obtiene la humedad, con lo cual es posible determinar el contenido de sólidos secos.

3.2.2 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula es determinada colocando 100 g de GEH sobre un conjunto de tamices apilados, el cual es mecánicamente agitado por 15 minutos (método de prueba ASTM D2862), ver Figura 3.2.



Figura 3.2. Conjunto de tamices utilizados para obtener la distribución de tamaño de partícula.

Los tamices son separados, y el GEH en cada tamiz es pesado, estos pesos son entonces convertidos a porcentajes del total retenido en cada tamiz.

Tabla 3.2. Tamiz con apertura estandarizada en U.S.

Número de maya de Tamiz	Tamaño de apertura (mm)
10	2
14	1.4
18	1
35	0.5
60	0.25

Los tamaños de tamiz operados en esta prueba son mostrados en la Tabla 3.2.

3.2.3 Difracción de rayos-X (DRX) y SEM

Los resultados del análisis químico elemental de muestras fueron obtenidos con un voltaje de aceleración de 20 keV y un tiempo de 120 s, en un SEM marca JEOL modelo JSM-6390 LV LGS acoplado a espectrómetro EDS-X marca Oxford modelo inca 250 y espectrómetro XFR.

Estos estudios se realizaron para una muestra de GEH por triplicado, el tamaño de partícula de GEH al que se le realizaron las pruebas tenía un tamaño entre 1 - 0.5 mm, que fue el tamaño seleccionado para las pruebas en discontinuo y continuo.

3.3 Resultados de la caracterización del GEH

3.3.1 Contenido de sólidos secos

Los sólidos secos encontrados fue 55 %, lo cual se encuentra dentro del rango dado por el proveedor.

3.3.2 Distribución de tamaño de partícula

La Figura 3.3 muestra la distribución del tamaño de partículas encontradas en las pruebas realizadas al adsorbente.

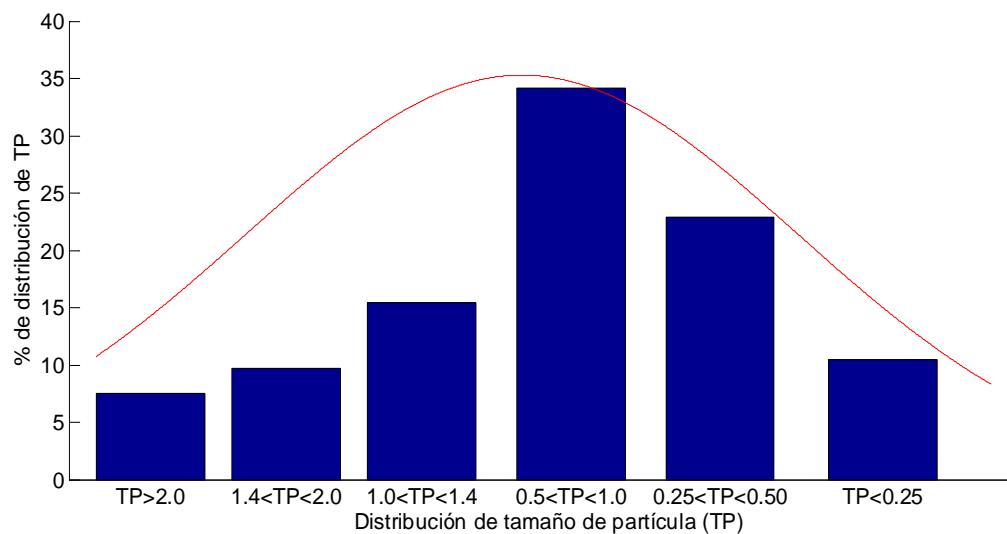


Figura 3.3. Gráfica de distribución del tamaño de partícula (TP) de GEH.

La distribución de tamaño encontrada en las muestras de GEH son consistentes con los el rango de tamaño de partícula dado por el proveedor.

3.3.3 Difracción de rayos-X (DRX) y SEM

Los resultados del análisis químico elemental de las muestras sólidas de GEH por técnica de espectrometría de rayos X son mostrados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Análisis químico elemental por espectrometría de rayos X para GEH.

Elemento	Unidad	% en Peso	% en Átomos
Fierro	Fe %	58.71	29.2
Oxígeno	O %	36.9	64.06
Cloro	Cl %	2.02	1.58
Relación	O/Fe	0.63	2.19
Relación	Fe/S	255.3	146
Densidad Partícula	de g cm ⁻³	1.67	

El análisis químico elemental muestra a un mineral de hierro amorfo, sin estructura cristalina definida con más de dos átomos de oxígeno por cada átomo de hierro.

Una descripción de los resultados encontrados de las micrografías SEM para todas las muestras es mostrada a continuación.

3.3.4 Micrografías de GEH

Como se muestra en la Figura 3.4 a) el tamaño de partícula tiene una distribución regular, además las partículas finas del mismo material fueron removidas con el lavado. La

muestra presenta una forma irregular. Finalmente la Figura 3.4 c) muestra una superficie poco granulosa y suave.

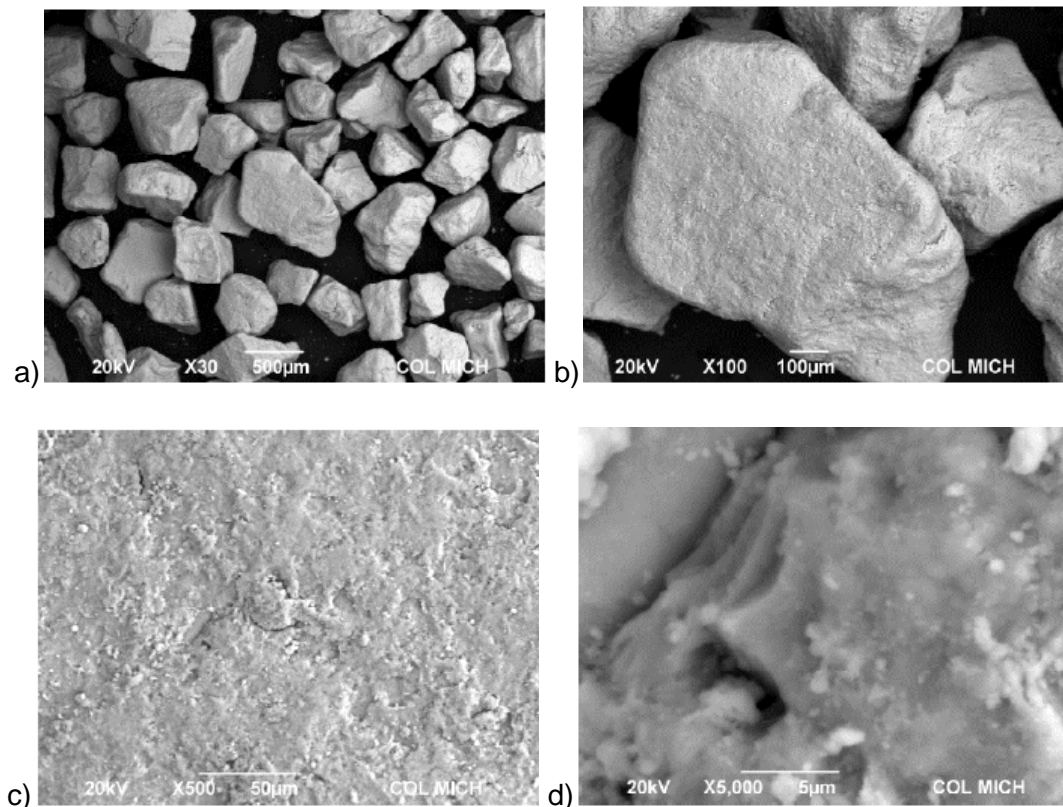


Figura 3.4. Imágenes SEM para GEH a) 30x, b) 100x, c) 500x y d) 5000x.

3.4 Conclusiones

El GEH es un mineral de hierro amorfo, sin estructura cristalina definida con más de dos átomos de oxígeno por cada átomo de hierro. El porcentaje de sólidos secos es del 55 %, con un tamaño de partícula predominante de 0.5 a 1 mm, el cual fue seleccionado para usarse en este estudio.

4 Características de las sustancias húmicas

4.1 *Introducción*

Como se mencionó en el capítulo 2 la materia orgánica está compuesta principalmente por las sustancias no húmicas y sustancias húmicas, las cuales afectan la movilidad del arsénico en el agua, tanto por competición con los oxianiones de arsénico para la sorción sobre superficies minerales como por la formación de complejos con el arsénico. Bushmann et al., (2006) encontró que las especies de As (V) forman un fuerte enlace con las sustancias húmicas.

4.1.1 **Fracción de las sustancias húmicas**

Basados sobre la solubilidad de las sustancias húmicas en álcalis y ácidos, éstas se dividen en tres fracciones principales: humin, ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. Los datos disponibles hasta ahora sugieren que estructuralmente las 3 fracciones son similares, pero con diferente peso molecular, análisis posteriores de los grupos funcionales muestran que la fracción de los ácidos fúlvicos tiene un menor peso molecular que los ácidos húmicos (Vaca et al., 2006). Una característica importante de todas las fracciones es que son resistentes a la degradación y tienen una gran capacidad de formar complejos con iones metálicos y oxihidróxidos.

4.1.2 Estructuras químicas de las sustancias húmicas

Los grupos funcionales con oxígeno contenidos en mayor cantidad en las sustancias húmicas son; carboxilos, fenoles, diversos grupos de alcoholes, carbonilos y metoxilos. Estas estructuras son mostradas en la Figura 4.1.

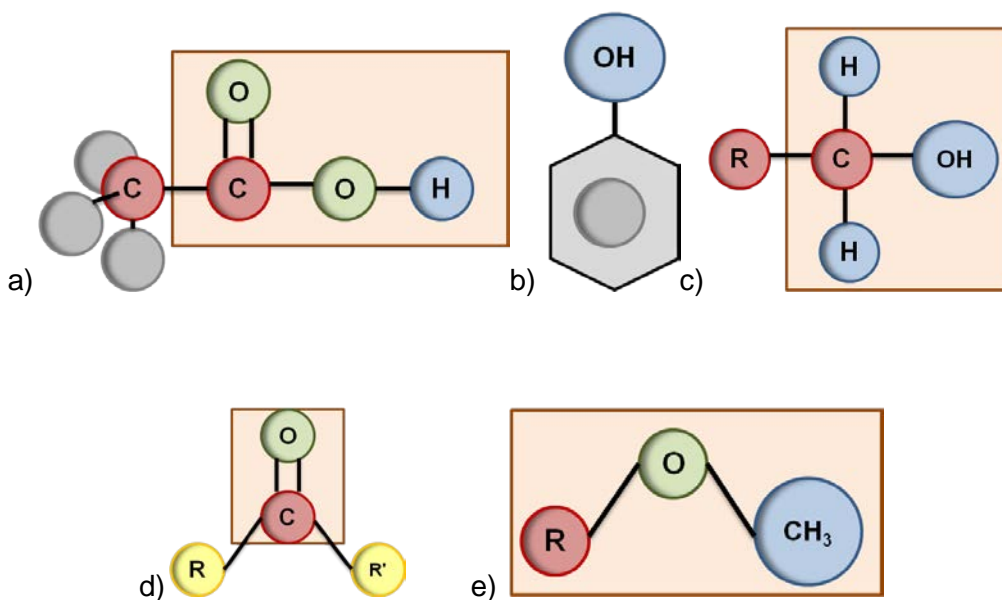


Figura 4.1. Grupos funcionales con oxígeno de las sustancias húmicas, a) grupo carboxilo, b) grupo fenol, c) grupo hidroxil, d) grupo carbonilo y e) grupo metoxilo.

Los elementos predominantes en las sustancias húmicas son carbono y oxígeno, el contenido de carbón en los ácidos húmicos va en un rango de 50 al 60 %, mientras el contenido de oxígeno va de 30 al 35 %, los porcentajes de contenido de hidrógeno y nitrógeno van de 4 al 6 % y 2 al 4 % respectivamente, el humin se encuentra en el mismo orden de magnitud que los ácidos húmicos. El carbón de los ácidos fúlvicos va en un rango de 40 al 50 %, el contenido de oxígeno del 44 al 50 %, mientras que el nitrógeno va del 1 al 4 % (Schintzer et al., 1972).

4.1.3 Interacción de las sustancias húmicas con iones metálicos

Las interacciones entre las sustancias húmicas y los iones metálicos pueden ser por intercambio iónico, adsorción sobre superficie, y por la formación de complejos-humatos y complejos-fulvatos. Casi todos los metales forman complejos, siendo los átomos donadores más comunes N, O y S (Redman et al., 2002; Haw-Tarn et al., 2004).

Los grupos formadores de complejos más importantes que tienen afinidad por iones metálicos son; R-O⁻, -NH₂, -COO⁻, -O-, -C=O, -C=OOH, -OH, -SH (Sjöblom et al., 2004; Buschmann et al., 2006; Grafe et al., 2001; Ko et al., 2004; Redman et al., 2002; Lin et al., 2003; Warwicket al., 2005).

4.2 Procedimiento experimental

En la siguiente sección se detallará el método experimental empleado para separar las sustancias húmicas así como determinar su espectro en la región del infrarrojo.

4.2.1 Fracción de las sustancias húmicas

Se usó el método clásico para separar las fracciones de las sustancias húmicas, el cual se basa en las diferencias de la solubilidad a diferentes pH's de las sustancias húmicas. La Figura 4.2 muestra el proceso.

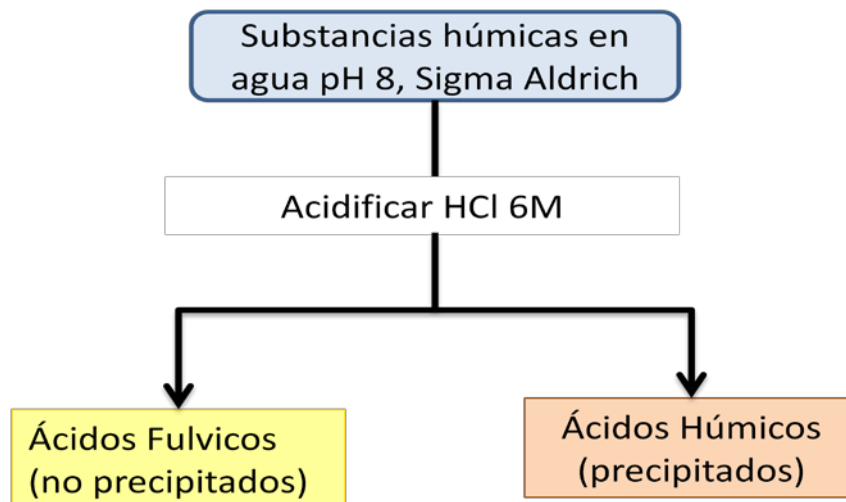


Figura 4.2. Proceso para fraccionar las sustancias húmicas.

Los reactivos químicos usados fueron HCl 6M el cual fue preparado a partir de HCl concentrado al 70 %, NaOH al 0.1 M el cual fue preparado a partir de lentejas de NaOH de sigma Aldrich con 99 % de pureza.

Se colocó 1 gramo de sustancias húmicas de Sigma Aldrich en 200 mL de agua destilada a pH de 7 y se agitó por 20 min hasta que estuvieron completamente disueltas (hubo muy poco precipitado) y se decantó.

La mezcla de agua con sustancias húmicas se acidificó a un pH menor a 2 para obtener la separación de los ácidos húmicos y fúlvicos, el cual se llevó a centrifugación a 6000 rpm por 15 minutos para separar completamente la parte insoluble de la parte soluble.

Una vez separado el precipitado (ácidos húmicos) de los ácidos fúlvicos (solubles en el agua a $\text{pH} < 2$), se re-disolvió el precipitado en 200 mL de agua destilada llevándolo a un pH de 7 con NaOH 0.1 M.

Se les determinó carbono orgánico total (TOC) a ambos ácidos.

4.2.2 Espectroscopia FTIR

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas absorben energía a frecuencias específicas que dependen de la estructura de la molécula. La frecuencia de vibración absorbida concuerda con la energía del grupo que vibra, debido a esto, se puede relacionar esta frecuencia con los tipos de grupos funcionales. Por lo que una vez fraccionadas las sustancias húmicas en ácidos fúlvicos y ácidos húmicos se analizaron mediante un espectroscopio de infrarrojos para obtener los posibles grupos funcionales contenidos en ambos ácidos. Se colocó una muestra en seco de cada uno de los ácidos sobre el porta-muestra y se analizó.

4.3 Resultados

Los resultados obtenidos de la separación de las fracciones y la espectroscopia FTIR son mostrados a continuación.

4.3.1 Fracciones de la materia orgánica

La materia orgánica fue separada en ácidos húmicos y ácidos fúlvicos a los cuales se les determinó la concentración de carbono orgánico total (TOC), obteniendo que los ácidos húmicos tienen una concentración de 1420.52 g L⁻¹ de TOC y los ácidos fúlvicos tienen una concentración de 543.76 mg L⁻¹ de TOC.

4.3.2 Espectroscopia FTIR

Los espectros mostrados en la Figura 4.3 a) y b) muestran que las bandas características tanto de los ácidos fúlvicos como de los ácidos húmicos son parecidas. Las asignaciones de las diferentes bandas observadas en los espectros IR de las muestras pueden hacerse según interpretaciones sugeridas por Fengel y Wegener (1984).

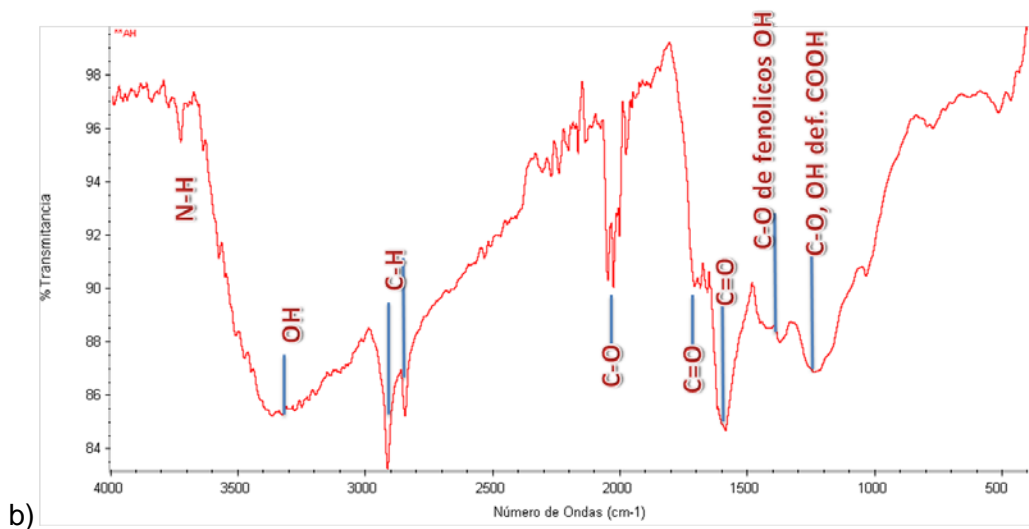
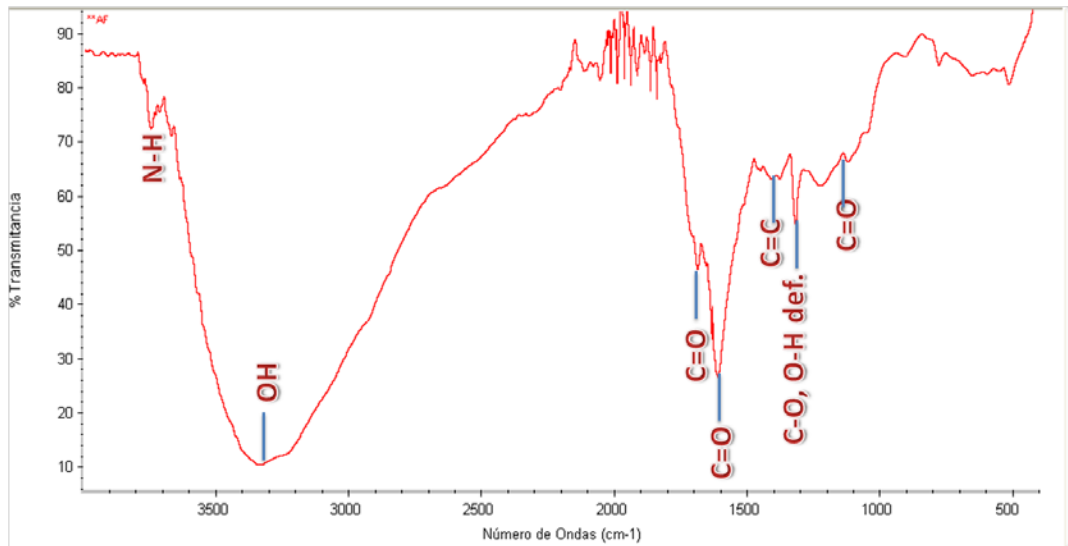


Figura 4.3. Espectros de absorción infrarroja de a) ácidos fúlvicos y b) ácidos húmicos.

Las bandas a 3300 cm^{-1} son características de los grupos funcionales O–H de grupos carboxilo e hidroxilo, en 1650 cm^{-1} pertenecen a C=O de amidas secundarias (banda amida I), vibración C=C aromático, tensión antisimétrica COO⁻, tensión de C=O de

carbonilo de ácido carboxílico; en 1230 cm^{-1} tensión C-O y deformación O-H de carboxilos, fenoles,esteres y éteres aromáticos; bandas de amidas III.

4.4 Conclusiones

Los grupos funcionales tales como carboxilos, hidroxilos y carbonilos que se encuentran presentes en los ácidos húmicos y fúlvicos podrían interactuar con el arsénico en solución o con el adsorbente, formando diversas especies de complejos.

5 Isotermas de adsorción

5.1 Introducción

Hay una gran variedad de modelos matemáticos para describir el comportamiento de la adsorción entre diferentes fases. Algunos de los modelos más conocidos serán descritos a continuación.

5.1.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue la primera isoterma de aproximación presentada. Esta se basa sobre la suposición de que la adsorción se da en una sola capa sobre la superficie, y la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción, lo cual es asumido debido a la energía de adsorción constante, implicando que la superficie es uniforme y cuando la superficie se cubre completamente (monocapa) se alcanza la saturación.

La isoterma de Langmuir para una interface líquido-sólido puede ser descrita como muestra la Ec. (5.1).

$$q = \frac{abC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (5.1)$$

donde q es la capacidad de adsorción, a es la capacidad de la monocapa, b es una constante y C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio. La ecuación linealizada está dada por la Ec. (5.2).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_{eq}} \quad (5.2)$$

La gráfica del modelo lineal puede ser interpretada de la siguiente forma, $1/ab$ es la pendiente y $1/a$ es la intercepción con el eje $1/q$ y de esta manera calcular las constantes de Langmuir. La constante a es la adsorción máxima por unidad de masa y b es una constante relacionada a la energía de adsorción, la cual se relaciona a la energía de adsorción de la forma presentada en la Ec. (5.3).

$$b \propto e^{\frac{\Delta}{RT}} \quad (5.3)$$

donde $-\Delta H$ es el calor de adsorción ($J\ kg^{-1}$), R es la constante del gas ideal ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) y T es la temperatura (K).

5.1.2 Modelo de Freundlich

De forma opuesta a la isoterma de Langmuir, el modelo de Freundlich asume que la energía de superficie no se encuentra distribuida homogéneamente.

La Ec. (5.4) muestra la ecuación de la isoterma de Freundlich.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5.4)$$

donde n es una constante, usualmente menor a uno, K_F es la constante de Freundlich y es una constante de proporcionalidad, q_e es la capacidad de adsorción expresada en gramos del soluto adsorbido por gramos de adsorbente y está dada por la Ec. (5.5).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{M_{ad}} \quad (5.5)$$

donde C_0 es la concentración inicial de arsénico, C_e es la concentración en equilibrio del arsénico y M_{ad} es la masa del adsorbente dada en gramos.

Aplicando el logaritmo natural de cada lado de la Ec. (5.4) se obtiene la Ec. (5.6). Por lo tanto una gráfica del $\log q$ contra $\log C_e$ conducirá a una línea recta con una pendiente $\frac{1}{n}$ y una intersección con la ordenada $\log K_F$. A partir de los valores de intersección y de la pendiente, se puede determinar los dos parámetros K_F y $\frac{1}{n}$ de la isoterma. La línea recta de mejor ajuste se determina usando el procedimiento de mínimos cuadrados tomando como variables $\log q$ y $\log C_e$.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.6)$$

donde q_e es la masa adsorbida en mg g^{-1} , C_e es la concentración de arsénico en equilibrio en mg L^{-1} , K_F y $\frac{1}{n}$ son constantes. K_F puede ser usada como un indicador de la capacidad de adsorción de una concentración específica en fase de solución, y $\frac{1}{n}$ refleja la intensidad de adsorción.

5.1.3 Isoterma de Dubinin–Radushkevich

Las isotermas de Freundlich y Langmuir no proveen información relacionada a los mecanismos de adsorción. La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) provee dicha información, la cual distingue entre adsorción por intercambio iónico y adsorción física. Para tener una idea acerca del tipo de mecanismo de adsorción, se aplicó esta isoterma al conjunto de datos experimentales. La ecuación de la isoterma D-R se muestra en la Ec. (5.7).

$$q_e = q_{D-R} e^{-k_{D-R} \left(RT \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2} \quad (5.7)$$

donde q_{DR} es la capacidad de adsorción teórica en $mg\ g^{-1}$, k_{DR} es una constante que está relacionada con la energía media libre de adsorción por mol de adsorbato ($mol^2 \cdot kJ^{-2}$), R es la constante ideal de los gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (K). La constante k_{DR} está relacionada a la energía libre E ($kJ \cdot mol^{-1}$) de adsorción por mol del adsorbato. El valor de E puede ser evaluado usando la relación dada en la Ec. (5.8) (Dubey y Gupta, 2005).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{D-R}}} \quad (5.8)$$

El valor de E provee información acerca del tipo de adsorción. Si la energía libre se encuentra en un rango de 8 a 16 $kJ\ mol^{-1}$, el tipo de adsorción es intercambio iónico y una energía libre menor que 8 $kJ\ mol^{-1}$ indica que la adsorción es debido a una adsorción física (Mahramanlioglu et al., 2002).

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción

La información resultante de las isotermas de adsorción es necesaria para evaluar la capacidad de adsorción e investigar las características de adsorción. Una cantidad de GEH entre 0 y 0.300 g fue puesta en un frasco de 500 mL con 400 mL de solución con As (V) a 0.800 $mg\ L^{-1}$ sin materia orgánica (**SMO**). Este conjunto de experimentos fueron agitados a 220 rpm usando un New Brunswick Scientific shaker por 24 h, a un pH de 7.4 para tres temperaturas (12, 25 y 45 °C). Para cada conjunto de datos se realizó una muestra control, es decir un blanco (sin GEH). El pH de cada muestra fue ajustado usando una solución de NaOH 0.1 M o HNO₃ al 30 % para obtener el pH deseado, la Figura 5.1 muestra el esquema del conjunto empleado en el laboratorio.

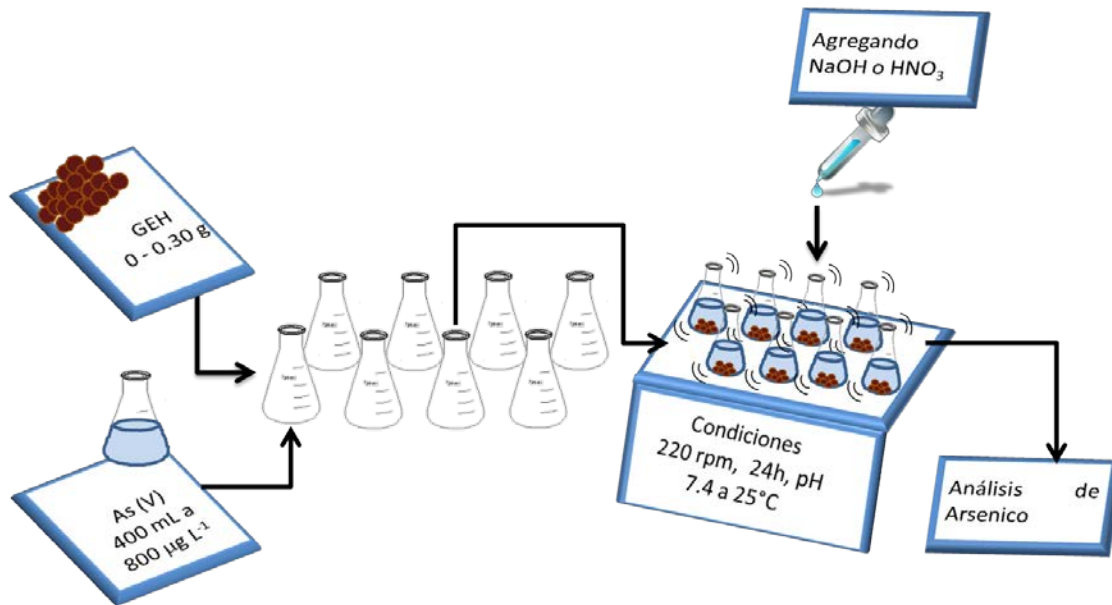


Figura 5.1. Esquema del conjunto empleado en el laboratorio para las isoterma.

El volumen total fue modificado como máximo en un 0.75 % debido a la adición de soluciones para el ajuste del pH. Las muestras fueron colectadas a las 24 h, filtradas y analizadas por el método de azul de molibdeno (Lenoble et al., 2003; Tsang et al., 2007; Hu et al., 2012).

5.2.2 Efecto de la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos sobre la capacidad de adsorción

Para observar el efecto de los ácidos fúlvicos (AF) sobre la capacidad de adsorción de As (V) sobre GEH, se añadieron 1.47 mL de ácidos fúlvicos (con una concentración de 543.76 mg L⁻¹ de TOC) para obtener una concentración de 2 mg L⁻¹ de TOC en cada muestra, se mantuvieron las mismas condiciones que en la sección anterior, este procedimiento solo se realizó para una temperatura de 25°C.

Éste mismo procedimiento se repitió para observar el efecto de los ácidos húmicos (**AH**), se agregaron 0.56 mL de ácidos húmicos (con una concentración de $1420.52 \text{ mg L}^{-1}$ de TOC) para obtener una concentración de éstos en la muestra de 2 mg L^{-1} de TOC, lo cual es un valor representativo de la materia orgánica encontrada en el agua de los pozos de la zona.

Se realizó una isoterma en presencia de la mezcla de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos (sustancias húmicas, **SH**), agregando un volumen de ácidos húmicos y fúlvicos de tal forma que la concentración de carbón orgánico total en la solución final fuera de 2 mg L^{-1} .

5.3 Resultados

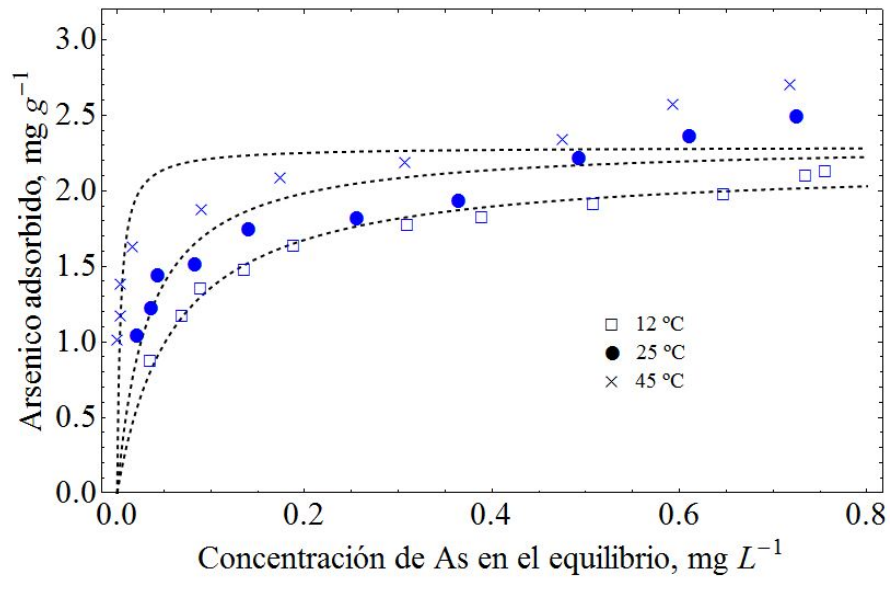
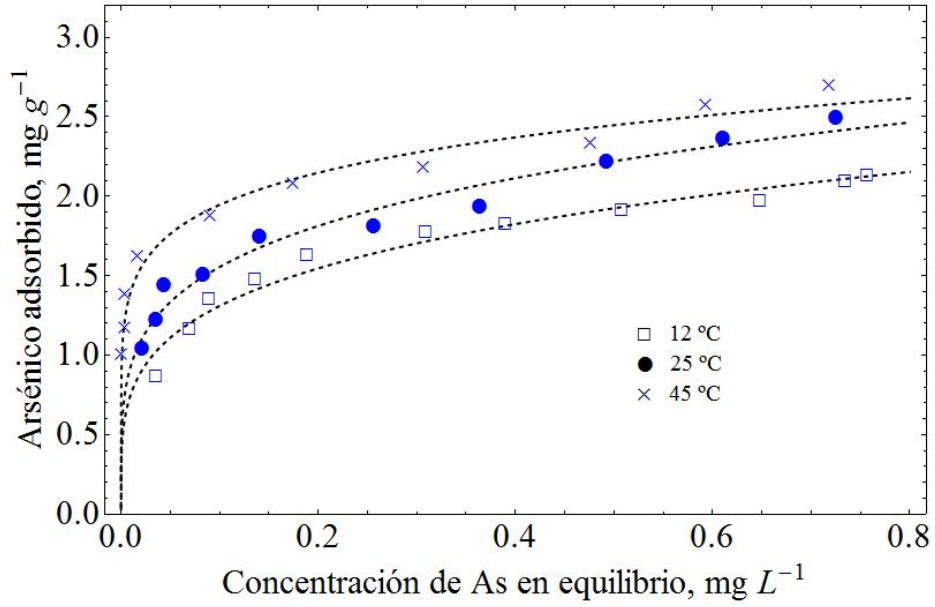
5.3.1 Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción

Los parámetros de las isotermas de adsorción para As (V) a 12, 25 y 45 °C a un pH de 7.4 son mostrados en la Tabla 5.1. El R^2 del modelo de Freundlich fue mayor a 0.95, el R^2 del modelo de Langmuir fue mayor que 0.77, mientras que el R^2 del modelo D-R fue mayor que 0.90. En general, el modelo de Freundlich ajusta mejor para todas las temperaturas que los modelos de Langmuir y D-R. La Tabla 5.1 muestra para todos los modelos que la capacidad de adsorción incrementó cuando la temperatura fue incrementada, sin embargo para el modelo de Langmuir la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente para el caso de 45 °C con respecto al caso de 25 °C, sin embargo este efecto está relacionado con el bajo coeficiente de correlación obtenido para el modelo de Langmuir. Como muestra la Tabla 5.1, el modelo de Freundlich ajusta mejor para los casos a 25 y 45 °C y el modelo D-R ajusta mejor para 12 °C. The K_F estimado por el modelo de Freundlich para 12, 25 y 45 °C fue de 2.241, 2.589 y 2.701 mg g^{-1} respectivamente, mientras el modelo de Langmuir estima una capacidad de adsorción de 2.184, 2.316 y 2.290 mg g^{-1} para 12, 25 y 45 °C respectivamente.

Tabla 5.1. Parámetros de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich para las isotermas a 12, 25 y 45 °C.

Temperatura (°C)	Modelos								
	<i>Freundlich</i>			<i>Langmuir</i>			<i>Dubinnin-Radushkevich</i>		
	K_F	$1/n$	R^2	q_L ($mg\ g^{-1}$)	B	R^2	q_{D-R} ($mg\ g^{-1}$)	E $kJ\ mol^{-1}$	R^2
12	2.241	0.239	0.965	2.184	16.470	0.979	2.145	5.901	0.98 3
25	2.589	0.221	0.967	2.316	29.940	0.874	2.310	7.480	0.90 5
45	2.701	0.142	0.976	2.290	287.27	0.786	2.374	13.04	0.90 2

Por otro lado, el $1/n$ obtenido de la isoterma de Freundlich indica una adsorción de As (V) favorable sobre el GEH (el grado de adsorción incrementa cuando $1/n$ se aproxima a cero (Gutierrez-Muñiz et al., 2013). La Figura 5.2 muestra claramente la influencia de la temperatura sobre las isotermas de adsorción de As (V) sobre GEH en todos los modelos presentados.



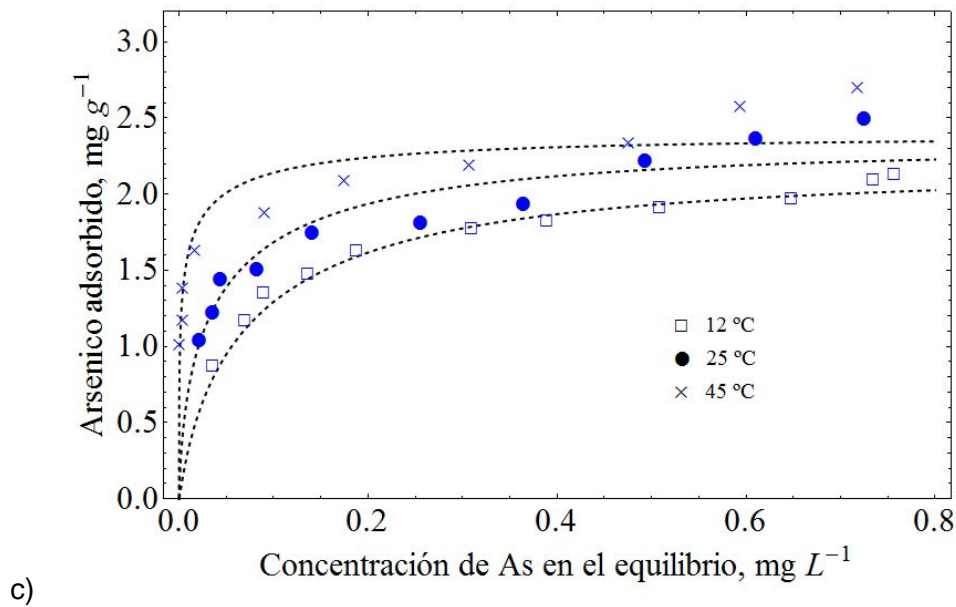


Figura 5.2. Curvas de adsorción para arsénico (V) a un pH 7.4 para los modelos de las isothermas de a) Freundlich, b) Langmuir y c) Dubinin-Radushkevich.

El modelo D-R estima una capacidad de adsorción de 2.145, 2.310 y 2.374 mg g^{-1} para 12, 25 and 45 °C respectivamente. La energía de adsorción (E) definida como el cambio de energía libre cuando una molde un ion es trasferida desde el infinito en la solución a la superficie del sólido. La energía de adsorción es calculada por la Ec. 5.8. Como se observa en la Tabla 5.1 la energía de adsorción incrementó cuando la temperatura incrementó, los valores mostrados para E son 5.901, 7.480 y 13.04 kJ mol^{-1} para 12, 25 y 45 °C respectivamente, lo cual sugiere que el mecanismo de adsorción es de naturaleza física (fuerzas de van der Waals) para 12 y 25 °C, debido a su bajo valor (8 a 16 kJ mol^{-1} , el tipo de adsorción es intercambio iónico y $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ indica que la adsorción es debido a una adsorción física), sin embargo para la isoterma a 45 °C el valor de E incrementó sobre los límites de la adsorción física, sugiriendo un mecanismo de adsorción por intercambio iónico.

Usando los parámetros de Langmuir es posible calcular el cambio de la energía libre de Gibbs usando la Ec (5.3). Los resultados obtenidos muestran que para 12, 25 y 45 °C el

cambio de energía libre de Gibbs es -6.638, -8.421 y -14.965 kJ mol⁻¹. El signo negativo del ΔG_0 indica que la adsorción procede espontáneamente.

5.3.2 Efecto de la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos sobre la capacidad de adsorción

Los parámetros de las isothermas de adsorción para As (V) a 25 °C y un pH de 7.4 son mostrados en la Tabla 5.2. El R² para el modelo de Freundlich fue mayor a 0.92, el R² para el modelo de Langmuir fue mayor que 0.87, mientras que el R² para el modelo D-R fue mayor que 0.83. El modelo de Freundlich tuvo un mejor ajuste para los casos SMO, AF y SH que los modelos de Langmuir y D-R, mientras que para el caso AH los modelos de Langmuir y D-R se ajustaron mejor que el modelo de Freundlich.

La Tabla 5.2 muestra que la capacidad de adsorción para todos los modelos disminuyó cuando se añaden AF, AH y SH, sin embargo el efecto de añadir AF ó SH reduce mayormente la capacidad de adsorción que cuando se agregan AH. La K_F predicha por el modelo de Freundlich para SMO, AF, AH y SH fue 2.589, 1.583, 1.801 y 1.428 mg g⁻¹ respectivamente, mientras que los modelos de Langmuir predicen una capacidad de adsorción para SMO, AF, AH y SH de 2.316, 1.709, 1.766 y 1.881 mg g⁻¹ respectivamente.

Tabla 5.2. Parámetros de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich para las pruebas de As (V) a un pH 7.4 en presencia de SMO, AF, AH y SH.

	Modelos								
	Freundlich			Langmuir			Dubinin-Radushkevich		
	K_F	n	R^2	q_L (mg g^{-1})	b	R^2	q_{D-R} (mg g^{-1})	E kJ mol^{-1}	R^2
SMO	2.589	0.221	0.967	2.316	29.940	0.874	2.309	7.480	0.905
AF	1.583	0.333	0.952	1.709	5.930	0.951	1.544	4.429	0.946
AH	1.801	0.193	0.928	1.766	18.516	0.987	1.748	6.421	0.986
SH	1.428	0.531	0.930	1.881	2.322	0.892	1.284	3.902	0.837

La Figura 5.3 muestra claramente la influencia de las sustancias húmicas en las isotermas de adsorción de As (V) a un pH de 7.4 para los modelos de Freundlich y Langmuir.

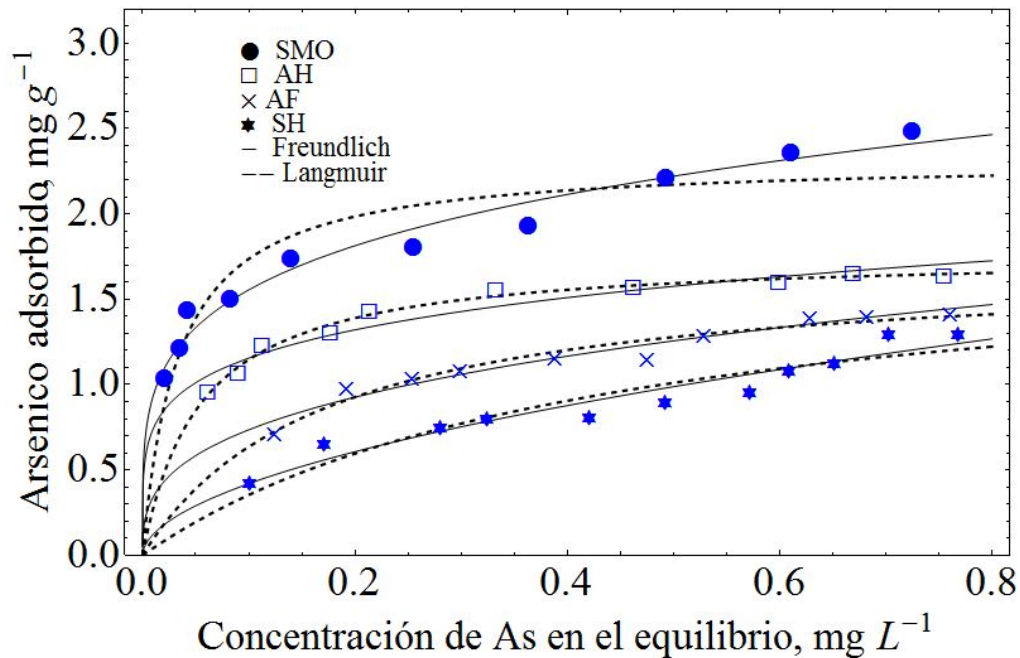


Figura 5.3. Isothermas de adsorción de As (V) usando los modelos de Freundlich y Langmuir en presencia de SMO, AF, AH y SH.

El modelo D-R muestra una capacidad de adsorción de 2.304, 1.544, 1.748 y 1.284 mg g⁻¹ para SMO, AF, AH y SH respectivamente. La energía de adsorción (E) definida como el cambio de energía libre cuando un mol de ion es transferido desde el infinito en una solución a la superficie del sólido. Los valores de E fueron calculados por la Ec. (5.8). La Tabla 2 muestra los valores de E de 7.480, 4.429, 6.421 y 3.902 kJ mol⁻¹ para SMO, AF, AH y SH respectivamente, los cuales sugieren que el mecanismo de adsorción es principalmente de naturaleza física (fuerzas débiles de van der Waals), debido a su bajo valor con respecto a los límites (si E está entre 8 y 16 kJ mol⁻¹, el tipo de adsorción es intercambio iónico y si E < 8 kJ mol⁻¹ indica que la adsorción es debido a una adsorción física). La Figura 5.4 muestra los datos experimentales y el modelo ajustado de la isoterma de D-R para SMO, AF, AH y SH.

Isotermas de adsorción de As (V) usando los modelos de Freundlich y Langmuir en presencia de SMO, AF, AH y SH.

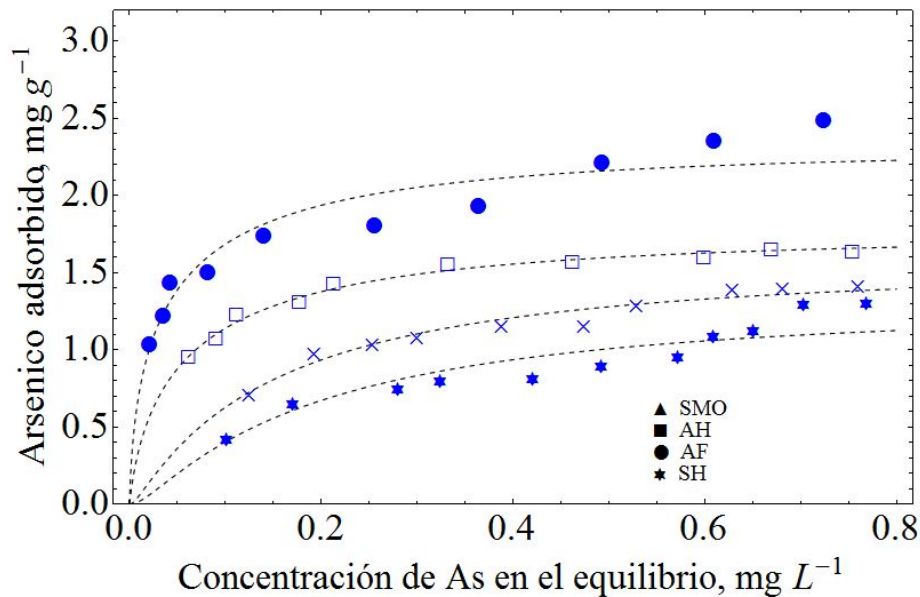


Figure 5.4. Isotermas de adsorción para el modelo D-R para As (V) en presencia de SMO, AF, AH y SH.

Usando los parámetros de Langmuir es posible calcular el cambio de la energía libre de Gibbs usando la Ec (5.3). Los resultados obtenidos muestran que para SMO, AF, AH y SH el cambio de la energía libre de Gibbs es -8.421, -4.410, -7.231 y -2.086 kJ mol⁻¹. El signo negativo de ΔG_0 indica que la adsorción procede espontáneamente.

5.4 Conclusiones

Los datos experimentales fueron ajustados razonablemente bien a los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. Los modelos de las isotermas describen razonablemente bien la adsorción de arsénico (V) sobre el GEH. La capacidad de adsorción para todos los modelos decreció cuando las sustancias húmicas

estuvieron presentes. En particular la capacidad de adsorción fue más baja en presencia de AF y SH que en presencia de AH. El ΔG_0 muestra que el proceso de adsorción fue espontáneo, la información que nos proporciona la E muestra que la adsorción es de naturaleza física ($\leq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

El modelo de Freundlich describe razonablemente bien las isotermas de adsorción de As (V), lo cual indica que la superficie del adsorbente es heterogénea. La capacidad de adsorción incrementa cuando incrementa la temperatura, es decir, K_F es mayor para 45 °C que para 25 y 12 °C.

Por otro lado se concluye que al adicionar los ácidos fúlvicos la capacidad de adsorción disminuye en un 38 % mientras que al adicionar los ácidos húmicos esta disminuye en un 30 %. De acuerdo a literatura revisada existen dos mecanismos por los cuales puede ocurrir esta disminución de la adsorción de As (V) sobre GEH. El primer mecanismo es que las sustancias húmicas compitan por los sitios de adsorción del GEH con el As (V). El segundo mecanismo consiste en que el arsénico forme complejos con las sustancias húmicas. Sin embargo, la presencia de uno de estos mecanismos no descarta la existencia del otro.

6 Cinéticas de adsorción

6.1 Introducción

La velocidad de reacción se define como el cambio de la concentración de un componente en un tiempo dado, debido a la reacción. Esto se representa mediante la Ec. (6.1).

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (6.1)$$

donde C_A es la concentración del componente **A**, dt es el cambio en el tiempo y r_A es la velocidad de reacción del compuesto **A**.

Una reacción es llamada simple cuando procede de tal forma que es posible representarla con una sola ecuación estequiométrica y con una sola ecuación cinética, mientras que una reacción múltiple es representada por más de una ecuación estequiométrica, por lo que es necesaria más de una ecuación cinética. Las reacciones múltiples pueden clasificarse en reacciones en serie, paralelo o en combinación.

Una una reacción simple con ecuación estequiométrica puede ser representada por la Ec. (6.2).



Si el mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con B es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición del componente A esta dada por la Ec. (6.3).

$$r_A = -kC_A C_B \quad (6.3)$$

Este tipo de reacciones se denominan reacciones elementales. Para las reacciones elementales la molecularidad es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que la velocidad con la que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, ..., D puede aproximarse por la Ec. (6.4).

$$r_A = -kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (6.4)$$

donde a, b, ..., d no están necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El orden de reacción es el exponente a que se encuentran elevadas las concentraciones, por lo que considerando la Ec. (6.4) se tendría un orden **a** con respecto al componente A, un orden **b** con respecto al componente B y el orden global seria **n**.

Para una reacción del tipo descrito en la Ec. (6.2) la velocidad de reacción puede ser escrita por la Ec. (6.5).

$$\frac{dA}{dt} = -kC_A^n C_B^m \quad (6.5)$$

Si los sitios disponibles para la adsorción permanecen virtualmente sin cambio durante el proceso, la Ec. (6.5) puede simplificarse como la Ec. (6.6).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k' C_A^n \quad (6.6)$$

donde $k' = k_{\text{ads}} C_B^m$. Para evaluar el orden cinético de proceso de adsorción es posible aplicar un modelo de pseudo primer orden o pseudo segundo orden los cuales están dados sí m es 1 o 2 respectivamente. En otras palabras, en el caso del pseudo primer orden la velocidad de reacción es proporcional al gradiente de concentración, mientras que en el pseudo segundo orden la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de del gradiente de concentración. Las transformaciones lineales para ambos modelos cinéticos están dadas por las Ec. (6.7) y (6.8) respectivamente;

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A,0}) - k'_1 t \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = k'_2 t \quad (6.8)$$

donde k'_1 y k'_2 son las constantes de velocidad de reacción para pseudo primer y segundo orden respectivamente. A partir de las Ec. (6.7) y (6.8) mediante un análisis de regresión lineal es posible determinar las constantes de velocidad de reacción.

6.2 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental para el desarrollo de la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH sin y con sustancias húmicas es presentado a continuación.

6.2.1 Efecto de la cantidad de GEH sobre la cinética de adsorción de As (V)

Los experimentos de la cinética de adsorción fueron llevados a cabo mediante un sistema que consiste de un reactor de 5 L agitado a 220 rpm a 25 °C con un pH de 7.4. Los estudios cinéticos se realizaron con tres cantidades de GEH (0.357, 1.000 y 2.000 g L⁻¹). Se manejaron dos concentraciones de arsénico (V) (0.450 y 0.800 g L⁻¹). Las muestras fueron tomadas a diferentes intervalos de tiempo. Estas muestras fueron colectadas durante 12 h para cada experimento. Trabajos previos revelan que la mayoría del arsénico es removido dentro de las primeras 6 h (Banerjee et al., 2008). Cada conjunto de muestras fueron filtradas usando una membrana de nitrato de celulosa de 0.45 μm. El pH

fue controlado en la misma manera que para las isotermas de adsorción para obtener la condición deseada (la Figura 6.1 muestra un esquema del set experimental empleado).

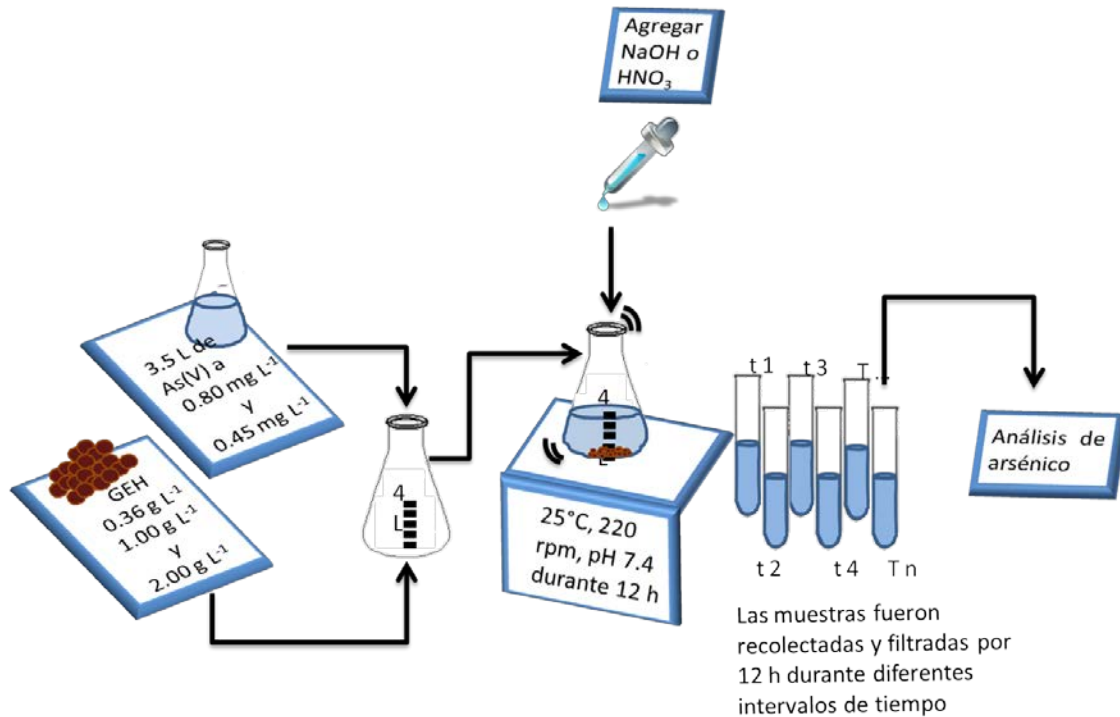


Figura 6.1. Conjunto experimental para la realización de la cinética de adsorción.

El volumen total se modificó aproximadamente en 0.05 % durante la adición de NaOH o HNO₃ para controlar el pH. Las muestras fueron colectadas durante 12 h, filtradas y analizadas para determinar la cantidad de arsénico por el método de azul de molibdeno (Lenoble et al., 2003; Tsang et al., 2007; Hu et al., 2012).

6.2.2 Efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH

Los experimentos de las cinéticas de adsorción para determinar el efecto de la temperatura fueron realizados de manera idéntica que en la sección 6.2.1, excepto que la

cantidad de GEH se mantuvo fija en 1 g L^{-1} , mientras que la temperatura se varió a 12, 25 y $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.2.3 Efecto de ácidos fúlvicos y húmicos en la cinética de adsorción de arsénico (V) sobre GEH

El procedimiento experimental para desarrollo de la cinética de adsorción en presencia de ácidos fúlvicos y húmicos fue idéntico al que se menciona en la sección 6.2.1, dejando fija la cantidad de GEH usado (1 g L^{-1}). Se prepararon 2 soluciones, una con ácidos húmicos y otra con ácidos fúlvicos, se agregó 12.64 mL de ácidos fúlvicos (con una concentración de 543.76 mg L^{-1} de TOC) y 4.92 mL de ácidos húmicos (con una concentración de $1420.52 \text{ mg L}^{-1}$ de TOC) respectivamente a cada solución para obtener una concentración total en cada solución de 2 mg L^{-1} de TOC.

Finalmente se realizó una cinética en presencia de la mezcla de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, agregando un volumen de ácidos húmicos y fúlvicos de tal forma que la concentración de carbón orgánico total en la solución final fuera de 2 mg L^{-1} .

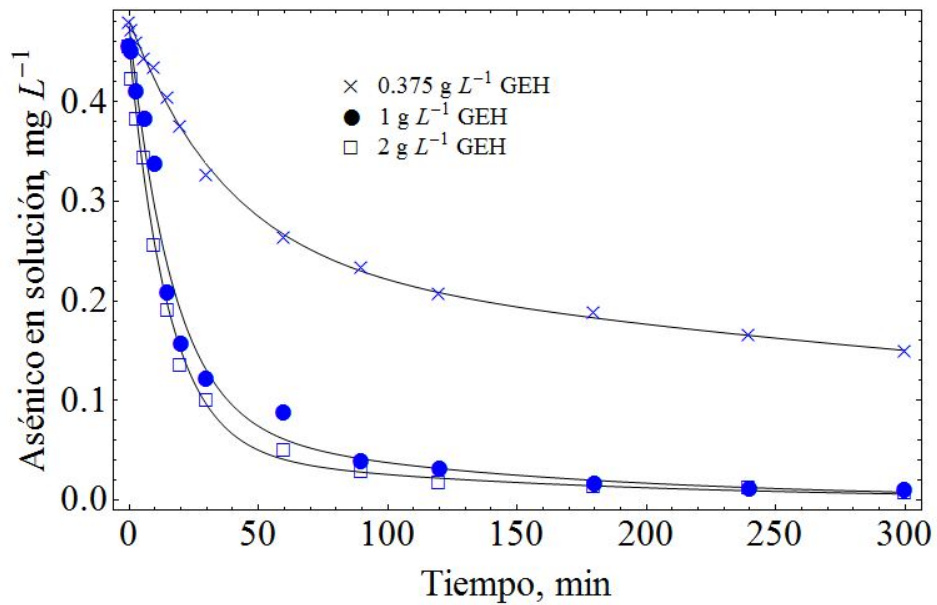
6.3 Resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las cinéticas de adsorción tanto con ácidos fúlvicos y húmicos como sin éstos.

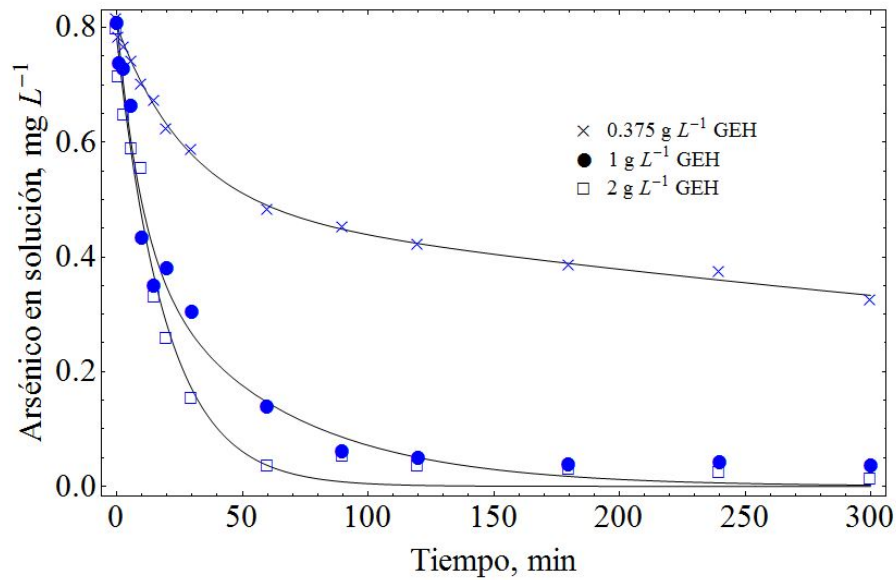
6.3.1 Efecto de la cantidad de GEH sobre la cinética de adsorción

La remoción de As (V) con diferentes cantidades de GEH y para ambas concentraciones de arsénico (0.450 y 0.800 mg L^{-1}) es mostrada en la Figura 6.2 a) y b) respectivamente. Los resultados indican una rápida adsorción inicial de As (V) seguida de una lenta remoción y finalmente una saturación del adsorbente. Los resultados muestran que una mayor cantidad de GEH incrementa la adsorción de As (V). En los primeros 60 min alrededor de 90 - 92 % de As fue removido para 1 y 2 g L^{-1} de GEH. Para 0.357 g L^{-1} de

GEH, el As (V) removido fue de 40 - 45 % dentro de los primeros 60 min. La lenta adsorción de As sobre el GEH observada después de los primeros 60 min puede ser explicada por el bajo gradiente de concentración entre la solución y la superficie del adsorbente, debido a este fenómeno disminuye el transporte de As y la superficie de GEH.



a)



b)

Figura 6.2. Cinética de adsorción de As (V) sobre GEH a; a) 0.450 mg de As L⁻¹ y b) 0.800 mg de As L⁻¹.

Cuando la cinética se aproxima a la condición de equilibrio, cerca del 98 - 99 % de As (V) fue adsorbido por 1 y 2 g L⁻¹ de GEH, mientras que para 0.357 g L⁻¹ de GEH únicamente cerca del 62 - 69 % de arsénico fue adsorbido, el mismo comportamiento fue observado para ambas concentraciones de As (V).

Para evaluar el orden de la cinética para el proceso de adsorción se compararon los modelos de primer y segundo orden. Los modelos de cinética se probaron usando el análisis de regresión por mínimos cuadrados para determinar cual ecuación ajusta mejor a los datos experimentales. El coeficiente de correlación R² y el error estándar (SE) fueron calculados para cada modelo cinético. Los valores de R² y SE para los modelos cinéticos probados son mostrados en la Tabla 6.1. Un bajo valor de SE indica que el modelo describe mejor los datos experimentales.

Tabla 6.1. Coeficiente de correlación (R^2) y error estándar (SE) para los modelos cinéticos probados.

Arsénico (V) concentración (mg L ⁻¹)	Cantidad de GEH (g L ⁻¹)	Modelos Cinéticos			
		Primer orden (ln([As _t]/[As _o]) vs t)		Segundo orden (1/([As _t]-1/[As _o]) vs t)	
		SE	R ²	SE	R ²
0.450	0.36	0.044	0.889	0.027	0.960
	1.00	0.085	0.897	0.080	0.981
	2.00	0.102	0.844	0.062	0.980
0.800	0.36	0.226	0.901	0.061	0.960
	1.00	0.178	0.838	0.066	0.978
	2.00	0.170	0.840	0.118	0.987

Los valores de SE para el modelo cinético de segundo orden fueron menores que para el modelo cinético de primer orden, esto sugiere que el conjunto de datos experimentales son descritos mejor por el modelo de segundo orden para todas las cantidades de GEH y para ambas concentraciones de As (V).

La Tabla 6.2 muestra las constantes de velocidad de adsorción (k) para todas las cantidades de GEH probadas y las concentraciones de arsénico. Los coeficientes de correlación se encuentran en un rango de 0.96 a 0.99, mientras que los valores de k van en un rango de 0.007 a 0.418 mg⁻¹ L min⁻¹. El valor de k incrementa al incrementarse la cantidad de GEH.

Tabla 6.2. Constantes de velocidad de adsorción para 0.450 mg L⁻¹ y 0.800 mg L⁻¹ de As (V) a diferentes cantidades de GEH

GEH (g L ⁻¹)	Concentración de arsénico (V)			
	0.450 (mg L ⁻¹)		0.800 (mg L ⁻¹)	
	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²
2.00	0.418	0.980	0.237	0.987
1.00	0.355	0.981	0.116	0.977
0.36	0.017	0.960	0.007	0.960

La cinética de adsorción para las reacciones anteriores, puede ser descrita en forma general mediante la Ec. (6.12).



donde $As_{(aq)}$ es la concentración de arsénico en fase acuosa; $Fe - OH_{(s)}$ significa la superficie reactiva disponible del GEH para la adsorción de arsénico, $Fe - As_{(s)}$ es la concentración de arsénico en fase sólida y k_{ads} es la constante de velocidad de reacción.

6.3.2 Efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH

La remoción de As (V) a diferentes temperaturas y para ambas concentraciones de arsénico (0.450 y 0.800 mg L⁻¹) es mostrada en la Figura 6.3 a) y b) respectivamente. Los resultados muestran una rápida adsorción inicial de As (V) seguida de una lenta remoción y finalmente una saturación del adsorbente. Los resultados muestran que una mayor temperatura incrementó la remoción de As (V). En los primeros 60 min alrededor de 80 - 91 % de arsénico fue removido para 25 y 45 °C, mientras que para 12 °C el arsénico removido fue de 49 - 56 % dentro de los primeros 60 min. Hay un claro efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH.

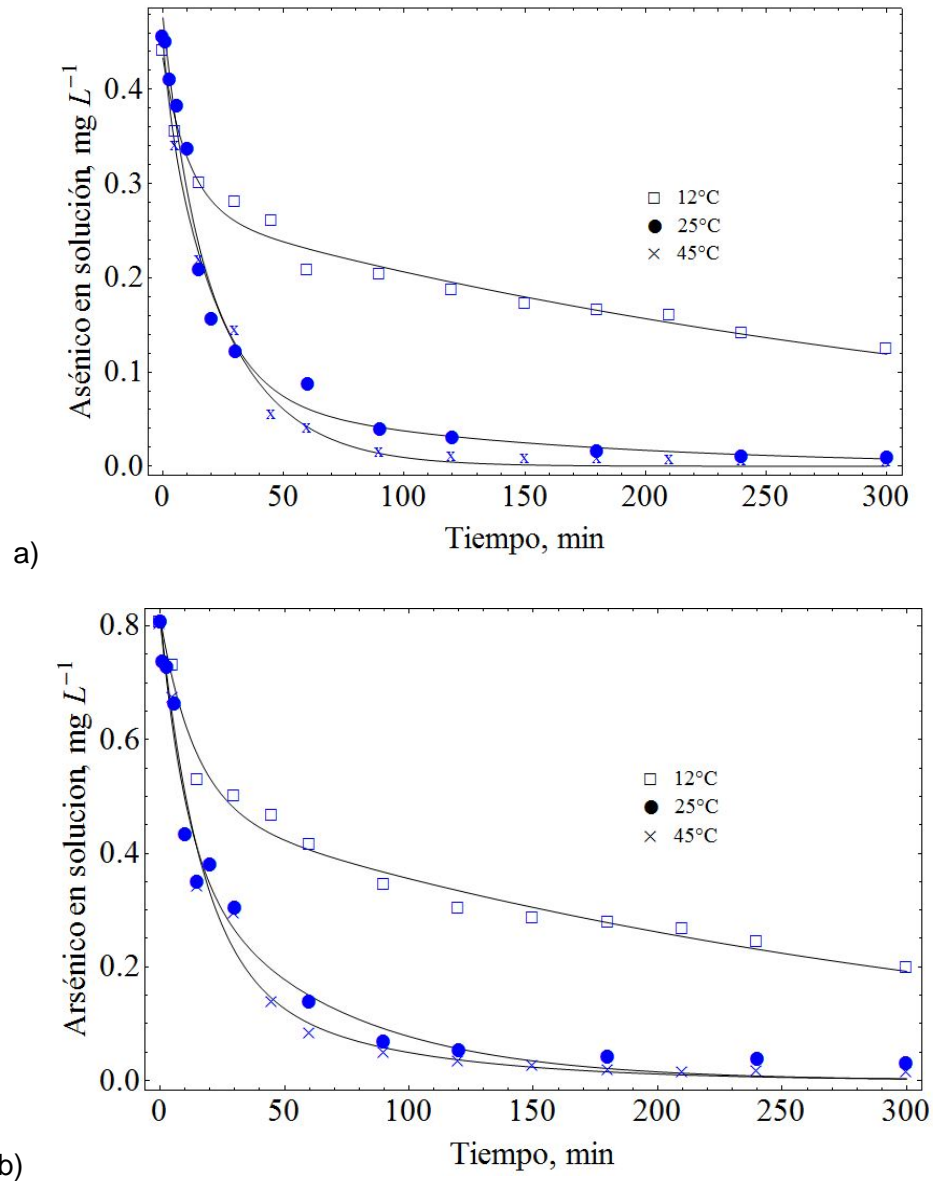


Figura 6.3. Efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH
a) 0.450 mg L^{-1} y b) 0.800 mg L^{-1} .

Cuando la cinética de adsorción se aproxima a la condición de equilibrio, cerca del 98 - 99 % de As (V) fue adsorbido a 25 y 45 °C, mientras que a una temperatura de 12 °C

únicamente cerca del 65 - 68 % de arsénico fue adsorbido, el mismo comportamiento fue observado para ambas concentraciones de As (V).

Tabla 6.3. Coeficiente de correlación (R^2) y error estándar (SE) para los modelos cinéticos probados.

Arsenico concentración (mg L ⁻¹)	(V)	Modelos Cinéticos				
		Temperatura (°C)	Primer orden (ln([As _t]/[As _o]) vs t		Segundo orden (1/([As _t]-1/[As _o]) vs t	
			SE	R ²	SE	R ²
0.450	12	0.076	0.866	0.052	0.953	
	25	0.085	0.897	0.080	0.980	
	45	0.072	0.807	0.069	0.974	
0.800	12	0.146	0.799	0.073	0.962	
	25	0.177	0.837	0.065	0.977	
	45	0.140	0.831	0.107	0.953	

Con el fin de evaluar el orden de la cinética para el proceso de adsorción a diferentes temperaturas se compararon los modelos de primer y segundo orden. Los modelos de cinética se probaron usando el análisis de regresión por mínimos cuadrados para determinar cual ecuación ajusta mejor a los datos experimentales. El coeficiente de correlación R^2 y el error estándar (SE) fueron calculados para cada modelo cinético de

manera similar a la tabla mostrada en la sección anterior. Los valores de R^2 y SE para los modelos cinéticos probados son mostrados en la Tabla 6.3. Un bajo valor de SE indica que el modelo describe mejor los datos experimentales.

El conjunto de datos experimentales es mejor descrito por el modelo cinético de segundo orden en todas las temperaturas, esto fue sugerido debido a los pequeños valores de SE para el modelo cinético de segundo orden, así como por los valores de R^2 (mayores que para el modelo de primer orden) para ambas concentraciones de As (V).

La Tabla 6.4 muestra las constantes de velocidad de adsorción (k) para todas las cantidades de GEH probadas y las concentraciones de arsénico. Los coeficientes de correlación se encuentran en un rango de 0.96 a 0.99, mientras que los valores de k van en un rango de 0.007 a 0.418 $\text{mg}^{-1} \text{L min}^{-1}$. El valor de k incrementó al incrementar la temperatura.

Tabla 6.4. Constantes de velocidad de adsorción para 0.450 y 0.800 mg L^{-1} de As (V) a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Concentración de arsénico (V)			
	0.450 (mg L^{-1})		0.800 (mg L^{-1})	
	k ($\text{mg}^{-1} \text{L min}^{-1}$)	R^2	k ($\text{mg}^{-1} \text{L min}^{-1}$)	R^2
12	0.021	0.953	0.013	0.961
25	0.355	0.981	0.116	0.977
45	0.634	0.974	0.246	0.953

Las constantes de velocidad de la mayoría de las reacciones incrementan cuando la temperatura es elevada. Se ha encontrado experimentalmente que muchas reacciones

dan una línea recta si se gráfica $\ln k$ contra $1/T$, este comportamiento es expresado matemáticamente por la ecuación de Arrhenius mostrada en la Ec. (6.13).

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6.13)$$

donde el parámetro **A** llamado factor pre-exponencial o factor de frecuencia corresponde a la intersección de la línea en $1/T=0$. El parámetro E_a es obtenido de la pendiente de la recta ($-E_a/R$), el cual es llamado energía de activación. La energía de activación es la energía mínima necesaria para que se lleve a cabo una reacción. Para determinar la energía activación y tener un mejor entendimiento del efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción se realizó un ajuste de mínimos cuadrados a la ecuación de Arrhenius linealizada (Ec. (6.13)), el cual es mostrado en la Figura 6.4.

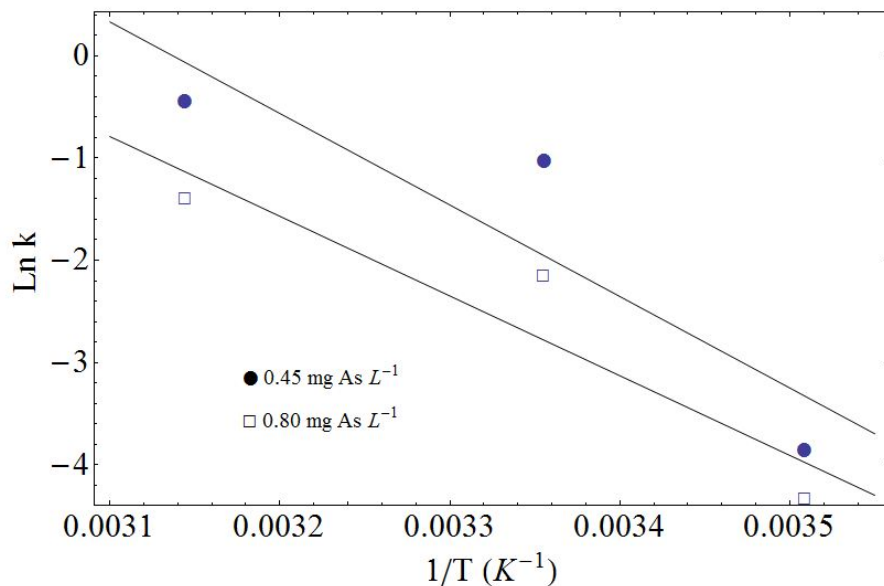


Figura 6.4 Gráfica de Arrhenius, $\ln K$ vs $1/T$.

Los valores de la energía de activación E_a calculados mediante el ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación de Arrhenius son mostrados en la Tabla 6.5. Como indica esta

tabla, el valor de E_a obtenido para 0.800 mg L^{-1} As (V) es 14.8 % menor que cuando la concentración inicial de As (V) es de 0.45 mg L^{-1} .

Tabla 6.5. Valores de energía de activación.

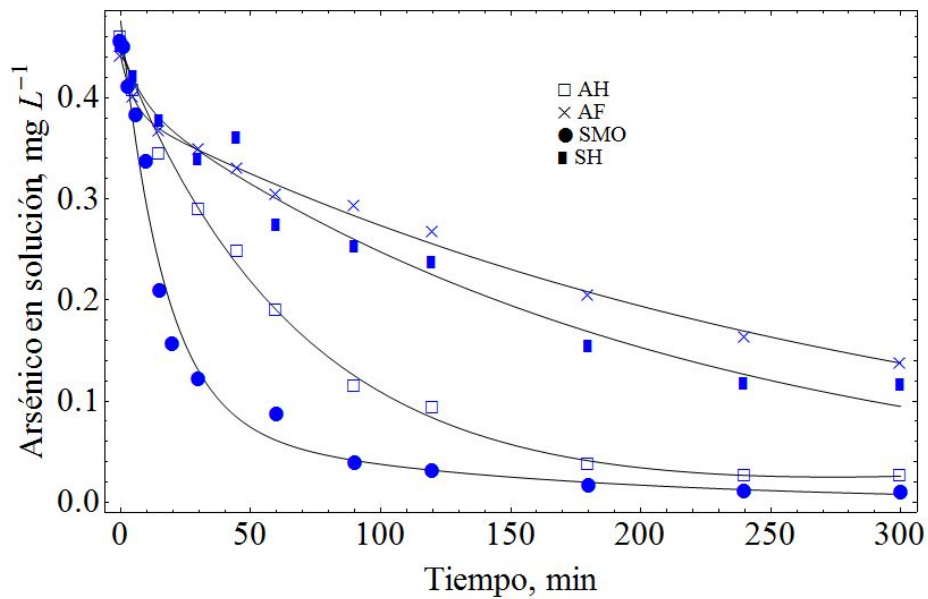
Concentración inicial de As (V) (mg L^{-1})	Parámetros de Arrhenius		
	E_a , (kJ mol^{-1})	Ln A	R^2
0.45	74.456	28.092	0.810
0.80	64.853	23.390	0.870

Los resultados muestran que al incrementar el gradiente de concentración disminuyó la energía de activación, lo que indica que se requiere menor cantidad de energía para que proceda la reacción al incrementar la concentración de arsénico (V). La menor energía de activación encontrada al incrementar la concentración inicial de arsénico también está relacionada al hecho de que la remoción se da más rápidamente al incrementar dicha concentración. La Tabla 6.5 por lo tanto nos indica que el arsénico (V) se adsorbe con más facilidad al incrementar su gradiente de concentración.

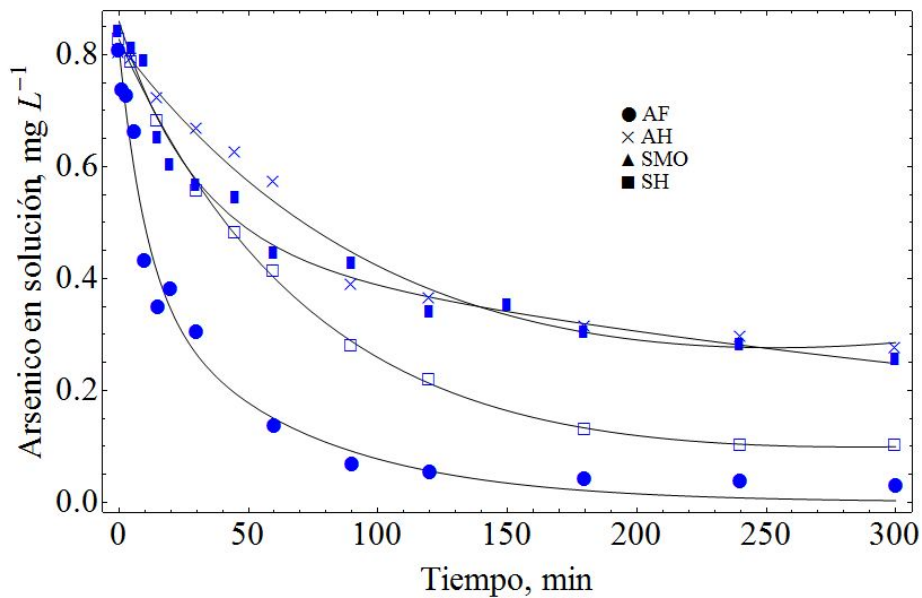
6.3.3 Efecto de ácidos fúlvicos y húmicos en la cinética de adsorción de As (V) sobre GEH

La remoción de As (V) sobre GEH tanto en presencia de las sustancias húmicas como sin ellas y para ambas concentraciones de arsénico (0.450 y 0.800 mg L^{-1}) es mostrada en la Figura 6.5 a) y b) respectivamente. Los resultados indican una rápida adsorción inicial de As (V) seguida de una lenta remoción y finalmente llega al equilibrio. Los resultados muestran que en presencia de las sustancias húmicas, disminuye la

adsorción de As (V). La menor velocidad de adsorción se presentó en presencia de ácidos fúlvicos seguida de la presencia de la mezcla de ácidos húmicos y fúlvicos. La presencia de los ácidos húmicos también disminuyó la velocidad de reacción de la adsorción de As (V) sobre GEH con respecto a la velocidad de adsorción sin sustancias húmicas. El efecto mostrado en presencia de sustancias húmicas es similar en ambas concentraciones de As (V).



a)



b) Figura 6.5. Cinética de adsorción de As (V) sobre GEH con sustancias húmicas y sin ellas, a) 0.450 mg L⁻¹ y b) 0.800 mg L⁻¹.

Cuando la cinética se aproxima a la condición de equilibrio en presencia de ácidos fúlvicos y ácidos húmicos cerca del 65 - 70 % y 87 - 94 % de As (V) respectivamente es adsorbido, mientras que sin la presencia de sustancias húmicas cerca del 98 - 99 % de As (V) fue adsorbido. El arsénico adsorbido en presencia de la mezcla de ácidos húmicos y fúlvicos cuando la cinética llega al equilibrio es de 67 al 71 %.

Tabla 6.6. Coeficiente de correlación (R^2) y error estándar (SE) para los modelos cinéticos probados en presencia de sustancias húmicas y sin éstas.

Concentración de Arsénico (V) (mg L ⁻¹)	de	Modelos Cinéticos				
		Substancias húmicas	Primer orden (ln([As _t]/[As _o]) vs t)		Segundo orden (1/([As _t]-1/[As _o]) vs t)	
			SE	R ²	SE	R ²
0.450	S. M. O.		0.085	0.897	0.080	0.981
	AF		0.035	0.986	0.023	0.981
	AH		0.028	0.951	0.075	0.952
	SH		0.031	0.963	0.023	0.970
0.800	S. M.O.		0.167	0.838	.0.065	0.977
	AF		0.070	0.879	0.041	0.951
	AH		0.059	0.937	0.073	0.972
	SH		0.093	0.868	0.073	0.948

Para evaluar el orden de la cinética para el proceso de adsorción se compararon los modelos de primer y segundo orden.

Los modelos de cinética se probaron usando el análisis de regresión por mínimos cuadrados para determinar cual ecuación ajusta mejor a los datos experimentales. El

coeficiente de correlación R^2 y el error estándar (SE) fueron calculados para cada modelo cinético. Los valores de R^2 y SE para los modelos cinéticos probados son mostrados en la Tabla 6.6. Un bajo valor de SE indica que el modelo describe mejor los datos experimentales.

Los valores de SE para el modelo cinético de segundo orden fueron menores en la mayoría de los casos con respecto al modelo cinético de primer orden, esto sugiere que el conjunto de datos experimentales son mejor descritos por el modelo de segundo orden en todos los casos.

La Tabla 6.7 muestra las constantes de velocidad de reacción (k) tanto para los experimentos con la adición de sustancias húmicas como sin ellas y las concentraciones de arsénico probadas. Los coeficientes de correlación se encuentran en un rango de 0.93 a 0.98, mientras que los valores de k van en un rango de 0.009 a 0.355 L mg⁻¹ min⁻¹.

El valor de k disminuyó con la adición de las sustancias húmicas, especialmente con los ácidos fúlvicos y con la mezcla de ácidos húmicos y ácidos fulvicos (SH), esto puede ser debido a que la fracción de los ácidos fúlvicos a pesar de que tiene un menor peso molecular que los ácidos húmicos y el humin, contiene un alto contenido de grupos funcionales con oxígeno por unidad de peso, lo que podría permitir que reaccione una mayor cantidad de As (V) con esta fracción, que permitiría que el As (V) siguiera soluble en el medio y no se adsorbiera sobre la superficie del GEH. Schinitzer (1972) sugiere que un mayor número de grupos funcionales con oxígeno permitirá una mayor interacción entre estos grupos funcionales y los metales.

Tabla 6.7. Constantes de velocidad de adsorción para 0.450 y 0.800 mg L⁻¹ de As (V) en presencia de sustancias húmicas y sin éstas.

Materia Orgánica	Concentración de Arsénico (V)			
	0.450 (mg L ⁻¹)		0.800 (mg L ⁻¹)	
	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²
SMO	0.355	0.981	0.116	0.977
AF	0.016	0.982	0.0092	0.931
AH	0.123	0.948	0.0313	0.972
SH	0.023	0.970	0.0102	0.948

Algunos estudios recientes (Filius et al., 2000; Nguyen et al., 2000; Tareq et al., 2013; Redman et al., 2002; Bushmann et al., 2006) muestran que al mantener la materia orgánica natural y el As junto con hematita, la materia orgánica retrasa dramáticamente el tiempo de adsorción de equilibrio y disminuye la cantidad de As adsorbido, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo. Por lo que la competición entre el As y las sustancias húmicas por los sitios de adsorción parece ser un proceso potencialmente importante en la movilidad de As (V) en agua.

Por otro lado los resultados podrían ser debido a la formación de un complejo entre el As y sustancias húmicas, ya que algunos autores (Haw-Tarn et al., 2004) han demostrado que un rango del 30 al 51 % de As forma complejos con las sustancias húmicas.

6.4 Conclusiones

La velocidad de adsorción de As (V) sin la presencia de sustancias húmicas durante los primeros 90 minutos mostró una adsorción de alrededor del 95 % de As (V) tanto por 1 y 2

g L^{-1} de GEH. Este comportamiento fue observado para ambas concentraciones de As (0.450 y 800 mg L^{-1}). Alrededor de 45 - 50 % de As (V) fue removido por 0.357 g L^{-1} de GEH dentro de los primeros 90 minutos. Los datos experimentales se ajustan bien a un modelo cinético de segundo orden.

El valor de la constante de velocidad de adsorción disminuyó en presencia de las sustancias húmicas, en particular de los ácidos fúlvicos, lo que puede deberse a un alto contenido de grupos funcionales con oxígeno, lo que podría permitir que reaccione una mayor cantidad de As (V) con esta fracción, que permitiría que el As (V) siguiera soluble en el medio y no se adsorbiera.

Los grupos funcionales carboxil e hidroxil de los ácidos húmicos y fúlvicos son conocidos por formar complejos estables con metales, por lo que se sugiere que forman complejos tanto con las especies de As disueltas en el agua así como con la superficie del GEH.

Los resultados obtenidos implican que la adsorción es un mecanismo importante en la movilidad del As en un sistema, pero las sustancias húmicas pueden disminuir la intensidad de este mecanismo.

7 Mecanismos de adsorción

7.1 Adsorción de arsénico sobre la superficie del fierro

Las concentraciones de arsénico disuelto pueden ser controladas por precipitación ó por adsorción sobre la fase mineral (oxihidróxidos, hidróxidos y óxidos de fierro, conocidos comúnmente como óxidos de fierro) (Hering et al., 2001). Se ha encontrado que la adsorción de arsénico sobre los óxidos de fierro es un proceso ambiental importante debido al efecto que causa sobre la movilidad del arsénico en agua (Root et al. 2006).

7.2 Adsorción de As (V) sobre oxihidróxidos de fierro

Para las reacciones de superficie, la constante de equilibrio es un producto de un término intrínseco correspondiente a la energía química libre de enlace, el cual describe el efecto de la carga electrostática en la superficie. Los grupos de la superficie neutral, positivo y negativo pueden estar presentes dependiendo de la protonación y pueden ser descritos por las ecuaciones (7.1) y (7.2), donde el símbolo \equiv denota el sitio de superficie (Dzombak et al., 1990)



Hay dos mecanismos para la adsorción de solutos sobre una superficie de un sólido: (a) complejos de superficie de esfera externa ó de adsorción no específica, involucra la atracción electrostática entre la superficie cargada y la carga opuesta del ion en solución. El ion adsorbido se encuentra a cierta distancia de la superficie del mineral. (b) Los complejos de superficie de esfera interna, también conocidos como adsorción específica, involucra la formación de coordinación con la superficie del mineral. Los enlaces de los complejos de esfera interna son más difíciles de romper que los enlaces de los complejos de esfera externa resultando una adsorción de iones más fuerte.

La adsorción de arsénico (V) ocurre vía reacciones de intercambio de ligandos con los grupos hidroxilo de la superficie, también conocido como complejos de esferas internas (Dzombak et al., 1990). La adsorción de arsénico (V) no es afectada fuertemente por los cambios de la fuerza iónica, lo cual es un indicador de la formación de complejos de esfera interna (Pierce et al., 1982; Hsia et al., 1994; Jain et al., 1999; Goldberg et al., 2001). La evidencia de una adsorción específica ha sido obtenida por datos espectroscópicos. La Figura 7.1 esquematiza los enlaces entre el arsénico y el hidróxido de hierro (Pierce et al., 1982; Raven et al., 1998; Goldberg, 2002; Dixit et al., 2003).

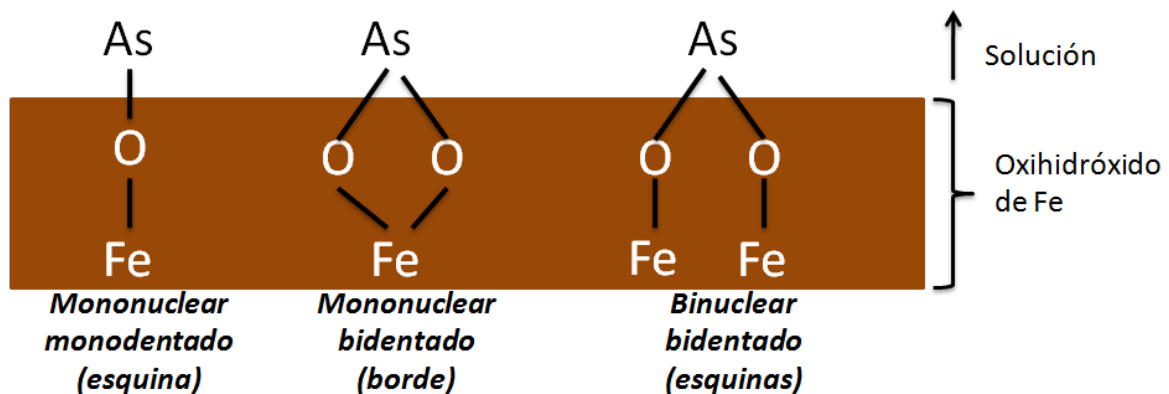


Figura 7.1. Diagrama de configuraciones de arsénico adsorbido sobre la superficie de un oxihidróxido de Fe (Cornell et al., 1996).

Hay varias configuraciones moleculares posibles de la adsorción de arsénico sobre el oxihidróxido de hierro; (a) mononuclear monodentada, (b) mononuclear bidentada y (c) binuclear bidentada (Figura 7.1 y 7.2).

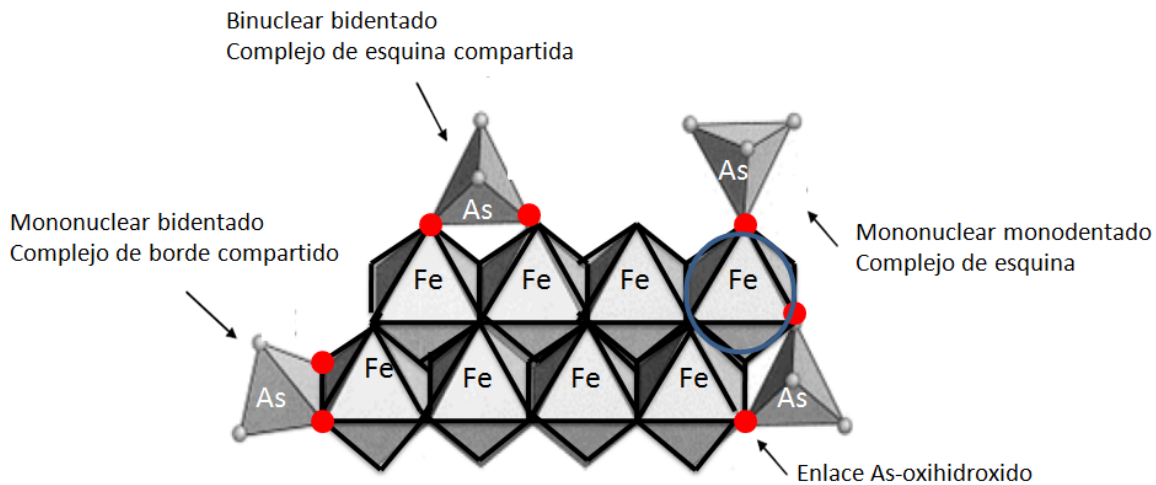
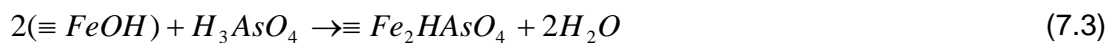
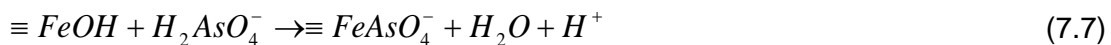
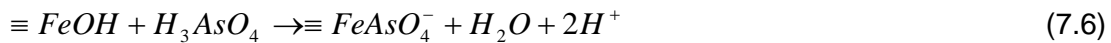
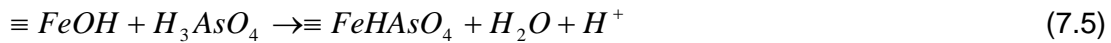
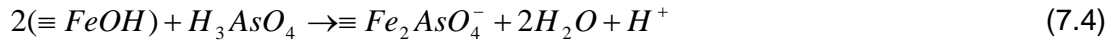


Figura 7.2. Diagrama de la configuración molecular de arsénico adsorbido sobre la superficie de oxihidróxidos de Fe (Sherman et al., 2003).

El arsénico adsorbido por intercambio de ligandos con los grupos funcionales de la superficie OH y OH_2^+ , forma un complejo de esfera interna. Este tipo de adsorción requiere un ácido disociado incompleto (por ejemplo H_2AsO_4^-) para proveer un protón para la formación del complejo con la superficie del grupo OH, formando H_2O y provee un espacio para el anión (Hingston et al., 1972). Diversos estudios han mostrado que el arsénico (V) es principalmente adsorbido como complejos binucleares y mononucleares bidentados, con una media de la longitud del enlace de 3.26 y 3.3 Å (Waychunas et al. 1993; Sherman et al., 2003). Las posibles reacciones bidentadas binucleares pueden ser descritas como muestran las ecuaciones (7.3) y (7.4), mientras que las ecuaciones mononucleares bidentadas son mostradas en las Ec. (7.5), (7.6) y (7.7).





donde $\equiv FeOH$ representa la superficie con el grupo funcional OH y $\equiv FeAsO_4^{2-}$ representa el complejo arsénico-superficie (Dzomback et al., 1990).

7.3 Efecto de la materia orgánica sobre la adsorción de arsénico

La materia orgánica sedimentaria es derivada de la descomposición de plantas y animales. Los ácidos húmicos y fúlvicos son formados y encontrados comúnmente en sedimentos naturales (Stumm et al., 1996). La materia orgánica natural (NOM) es una mezcla de muchos tipos de grupos funcionales, incluyendo fenoles, ácidos grasos, carbohidratos, azúcares y amino ácidos. La NOM ha mostrado que moviliza el arsénico, esto debido tanto a los efectos de adsorción sobre las superficies minerales como a los complejos acuosos que forma (Redman et al., 2002; Bauer et al., 2006). Tanto ácidos húmicos como fúlvicos son capaces de inhibir la adsorción de arsénico (V) sobre la superficie del oxihidróxido de hierro debido a los efectos electrostáticos y/o esteéricos (Grafe et al., 2001; Grafe et al., 2002; Redman et al., 2002; Ko et al., 2004). La materia orgánica puede adsorberse sobre las superficies de los oxihidróxidos a través de grupos funcionales tales como los ácidos carboxílicos, fenoles y aminas como complejos de esfera externa (Kaiser et al., 1997; Grafe et al., 2002; Buschmann et al., 2006).

Entonces el rol potencial de las sustancias húmicas incluye; (i) disminuye la solubilidad de los minerales o decreta la adsorción de los iones sobre las superficies minerales como resultado de la formación de complejos acuosos metal-orgánicos, (ii) incrementar la movilidad, (iii) fijación del metal debido a la sorción de las sustancias húmicas, (iv)

modificación de la adsorción debido a la modificación de la superficie del mineral, (v) alteración de la velocidad de adsorción debido a la precipitación (Woods, 1996).

De acuerdo a Schinitzer et al., (1972), los ácidos húmicos y fúlvicos son estructuralmente similares pero difieren en que la fracción de ácidos fúlvicos tiende a tener un peso molecular más pequeño y un mayor contenido de oxígeno en comparación con los ácidos húmicos. La composición química de los ácidos húmicos varía dependiendo de la fuente, pero generalmente cae dentro de los siguientes rangos: 50 - 69 % de C; 30 - 35 % de O; 4 - 6 % de H; 2 - 4 % de N y del 0 - 2 % de S. Los ácidos fúlvicos contienen menos C (40 - 50 %) y N (<1 - 3 %) y contienen más O (44 - 50 %) (Rozenshtein, 1970). La estructura de ácidos húmicos y fúlvicos ha sido descrita de forma similar pero con número más pequeño de unidades. El modelo de la estructura química de los ácidos húmicos es mostrado en la Figura 7.3.

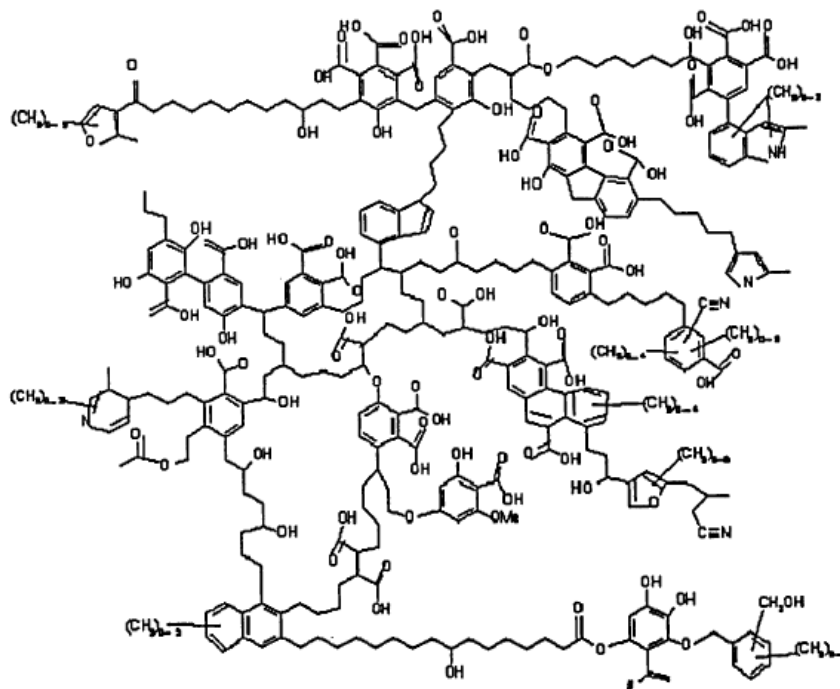


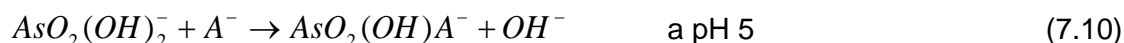
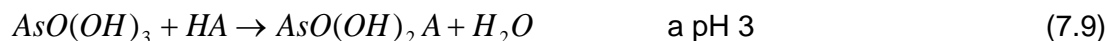
Figura 7.3. Estructura química de los ácidos húmicos de acuerdo a Schulten et al., 1993.

La Agencia ambiental de investigación y desarrollo técnico de los Estados Unidos sugiere que aunque las muestras de ácidos húmicos provienen de diferentes sitios y presentan ciertas diferencias intrínsecas tales como el peso molecular etc., en términos de su interacción con metales, su comportamiento es remarcablemente uniforme. Entonces la reacción asociada de arsénico-substancias húmicas puede ser representada de forma general por la Ec. (7.8).



Esta reacción asume que cada átomo de arsénico ocupará un sitio sobre el complejo. Las substancias húmicas son mezclas complejas de moléculas orgánicas y no es posible describir sus reacciones en términos discretos como en el caso de una reacción de ligando simple. Entonces el concepto de estequiometría no es claro y no es realmente significativo reportar estequiometrías en base mol:mol debido a que los ácidos húmicos consisten de una mezclas de grandes cadenas de moléculas de poli-electrolíticos para lo cual un simple valor integral podría ser suficiente.

En la literatura la forma más significativa para expresar la estequiometría para las interacciones metal-ácidos húmicos es probablemente el enlace-sitio, donde los complejos son asumidos 1:1 estequiométricamente en términos de moles de sitio de enlace por mol de metal. Esta aproximación simplifica la necesidad de conocer el número del ligando del grupo donador adjuntado a cada ion metálico (Dzombak et al, 1986). Por esta razón, autores tales como Inam (2005) proponen una serie de reacciones de intercambio de ligandos entre la materia orgánica y el arsénico asumiendo una estequiometría uno a uno, dichas reacciones son mostradas de la Ec. (7.9) a la (7.11).



Buschmann et al., (2006) encuentran que el enlace formado entre las sustancias húmicas y el arsénico (V) es un enlace débil, esto debido a que las especies de arsénico son negativas al igual que los ácidos húmicos, sin embargo la alta carga formal del arsénico (V) promueve este enlace. El posible mecanismo de enlace formado entre los fenolatos y el arsénico (V) podría estar dado por la Figura 7.4.

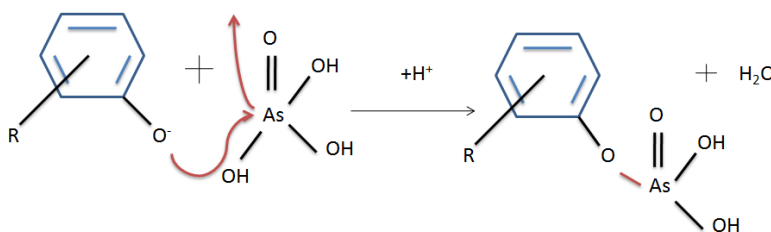


Figura 7.4. Reacción de arsénico (V) y fenolato.

Gu et al., (2005) encontraron que los grupos funcionales hidroxilos y carboxilos de los ácidos húmicos y fúlvicos son conocidos por formar complejos muy estables con muchos cationes metálicos. Las reacciones de la formación de complejos son soportadas por los estudios con un modelo simple de compuestos orgánicos, en el cual la etapa de protonación del óxido es responsable, en parte, por la dependencia de pH sobre la adsorción de los ligandos orgánicos.

Varias posibles formas de las interacciones de intercambio de ligandos entre las sustancias húmicas y el oxihidróxido de fierro son posibles, estas posibles interacciones son mostradas en la Figura 7.5.

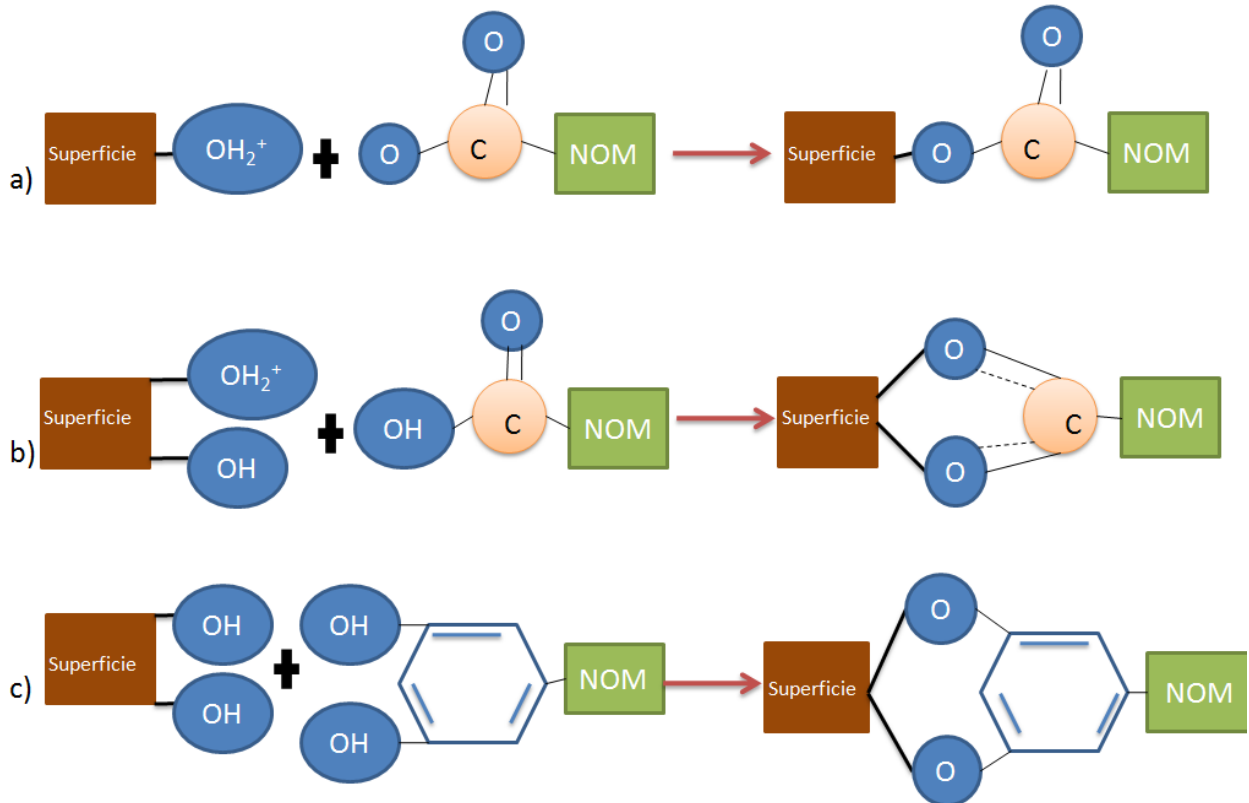


Figura 7.5. Interacción entre la materia orgánica y el oxihidróxido de hierro.

Estas interacciones muestran que el intercambio de ligandos entre los grupos funcionales carboxilo de la materia orgánica y los grupos hidróxido de la superficie del GEH son los mecanismos dominantes en las interacciones NOM-GEH (Gu et al., 1994). Estos autores sugieren que la materia orgánica y los ácidos húmicos forman complejos muy estables con muchos cationes metálicos e hidróxidos de metálicos con el efecto, $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{4+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. En la Figura 7.5 para el inciso, a) la superficie cargada del adsorbente interactúa con los grupos acilos, b) la superficie cargada del adsorbente interactúa con los grupos carboxílicos y c) la superficie cargada del adsorbente interactúa con los grupos alcohólicos, lo cual está de acuerdo con algunos autores. Los grupos formadores de complejos más importantes que tienen afinidad por iones metálicos son; $\text{R}-\text{O}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{OOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ (Sjöblom et al., 2004; Buschmann et al.,

2006; Grafe et al., 2001; Ko et al., 2004; Redman et al., 2002; Lin et al., 2003; Warwick et al., 2005), entre los cuales podemos observar que se encuentran los grupos formadores de enlaces mostrados en la Figura 7.5.

Por otra parte se ha encontrado (Gu et al., 1994) que la adsorción de ácidos orgánicos disminuye al incrementar el pH indicando que los grupos COO^- de los AH reemplazan los OH^- de la superficie de los hidróxidos respaldando las interacciones mostradas en la Figura 7.5.

8 Mini-columnas

8.1 Introducción

La adsorción de especies sobre la superficie de un material puede ser llevada a cabo en un sistema en lotes (intermitente), resultando en una isoterma característica que puede ser descrita por los modelos mencionados en la sección de isotermas de adsorción. Por otro lado, la adsorción de especies puede llevarse a cabo en un sistema continuo, comúnmente mediante columnas de cama fija, esto permite que el material sea continuamente expuesto al contaminante hasta que la columna se sature.

En tratamiento de agua, los adsorbentes granulares son comúnmente aplicados en columnas de cama fija. Un aspecto crítico del diseño de columnas de cama fija de un adsorbente, involucra la caracterización del perfil de la concentración del efluente como una función del volumen del influente que ha pasado por la columna. Este perfil, comúnmente llamado curva de rompimiento (BTC) representa una combinación específica del equilibrio y la velocidad que controla el proceso en una aplicación en particular. El comportamiento dinámico de la cama de un adsorbente es visualizado en términos de una zona activa de transferencia de masa (Z_m) que se mueve a través de la cama fija como función del flujo másico y la saturación del adsorbente, como se muestra en la Figura 8.1, donde C_o es la concentración en el influente, C es la concentración en el efluente, P_R es el punto de rompimiento y P_S es el punto de saturación.

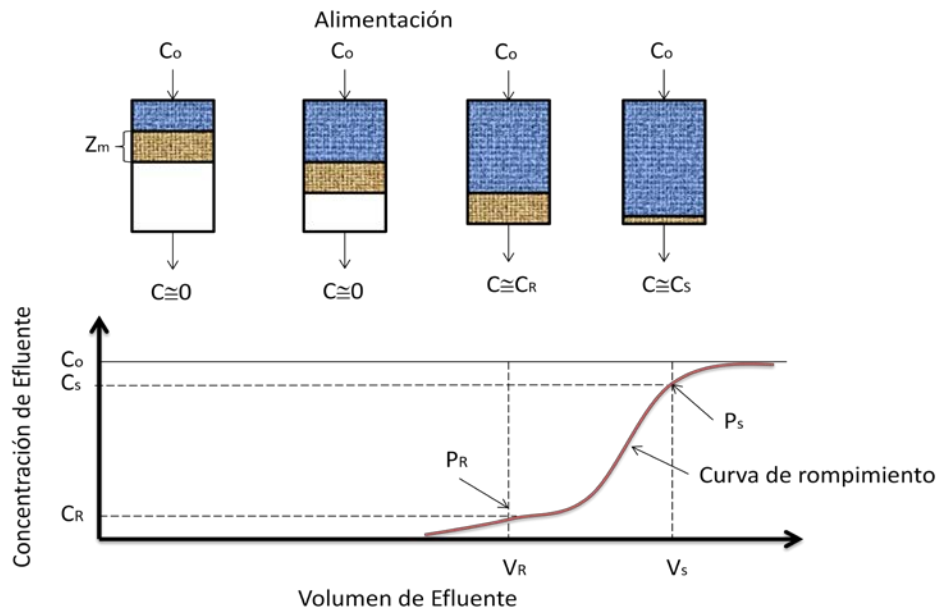


Figura 8.1. Zona de transferencia de masa y curva de rompimiento en diferentes etapas de operación de la columna de cama fija.

La Z_m es definida como la profundidad de la cama de adsorbente necesaria para que el adsorbato sea transferido del fluido al adsorbente. El volumen en el cual el frente de la zona de transferencia de masa y la concentración, excede los objetivos del tratamiento es llamado volumen de rompimiento (V_R), al cual se llega cuando la concentración del efluente es el 5 % de la concentración en el influente. El volumen en el que la concentración del efluente es igual al 95 % de la concentración del influente es llamado volumen de saturación (V_s), puesto que la cama del adsorbente ya no es capaz de remover más adsorbato. La forma de la curva de rompimiento depende de diversos factores, incluyendo las propiedades físicas y químicas tanto del adsorbato como del adsorbente, la profundidad de la cama fija y la velocidad del flujo. Sí la transferencia de masa es rápida, no habrá adsorbato en el efluente antes de la saturación de la cama de adsorbente y el material adsorbente estará en el equilibrio con la concentración del influente. Por otro lado, la lenta transferencia de masa producirá curvas de rompimiento planas.

8.2 Efectos de iones presentes en agua sobre la adsorción en columna

Algunos estudios han mostrado la importancia de la adsorción y desorción de arsénico debido a la presencia de fosfatos y bicarbonatos sobre la superficie de los oxihidróxidos férricos (Appelo et al., 2002; Gao et al., 2010). Gao et al., (2001) y Wang et al., (2009) estudiaron la competitividad entre arsénico y fosfatos sobre gohetita, dichos autores encontraron que la desorción de arsénico esta positivamente correlacionada con las concentraciones de fosfato y bicarbonato en el agua de la cuenca de Datong, sugiriendo que el bicarbonato y/o el fosfato favorecen la movilización del arsénico. Sin embargo, existe únicamente un número limitado de investigaciones en las cuales se ha estudiado los efectos posibles relacionados con la competencia de aniones sobre el arsénico liberado en experimentos de flujo continuo. En experimentos de columna con arenas recubiertas de oxihidróxidos de hierro, Radu et al., (2005) observaron que no hubo mayor efecto de las concentraciones de carbonato sobre la movilidad del arsénico. Saalfeld et al., (2010) y Gao et al., (2013) usaron arenas recubiertas de ferrihidrita, encontrando que los carbonatos tienen un mayor efecto de competencia con el arsénico si se encuentran en presencia de cationes tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Por otro lado Su et al., (2001b, 2003) encontraron que los fosfatos causan un decremento en la remoción de As (V) a 20, 30 y 40 °C. Este efecto ha sido observado en la literatura previamente. El efecto de la concentración del fosfato juega un rol importante sobre la remoción de As (V), ya que la remoción de arsénico por hierro zero valente decrece cuando incrementa la concentración de fosfatos. La influencia de fosfatos sobre la remoción de arsénico fue evidente en estudios de columnas realizados por Su et al., (2003). El decremento en la remoción de arsénico debido a la presencia de fosfatos es debido al hecho de que los fosfatos compiten por los mismo sitios de enlace para la adsorción sobre la superficie del hierro zero valente (Jain y Loeppert, 2000). El fosfato es fuertemente adsorbido sobre la superficie de los óxidos formando complejos de esfera interna. Por otro lado, se ha encontrado que la presencia de fosfatos no solo disminuye la adsorción de arsénico si no que disminuye la velocidad a la que se adsorbe (Tyrovola et al., 2006).

El agua subterránea contiene diversas clases de aniones tales como cloruros, bicarbonatos y sulfatos y en algunos casos nitratos. Entonces, el efecto de los cloruros y sulfatos sobre la adsorción de As (V) fue probado usando diversas concentraciones de cloruros y sulfatos en las soluciones de alimentación. El cloruro y el sulfato no interfirieron en la adsorción del arsénico (V) sobre resinas recubiertas de Zirconio (Zr-MP). Awaul et al., (2011) estudiaron columnas de Zr-MP con efluentes a diferentes concentraciones tanto de cloruro, bicarbonato y sulfato, donde se encontró que la presencia del cloruro y sulfato no interfiere la adsorción de arsénico, mientras que la presencia de bicarbonatos tuvo un efecto negativo en la adsorción de arsénico.

Appelo et al., (2002) reportó que la adsorción de carbonato tanto en agua como en suelo reduce la adsorción de arsénico sobre ferridrita de manera significativa. Bruno et al., (1992) propusieron que los iones del bicarbonato podrían formar complejos en la superficie de la hematita. Van Geen et al., (1994) desarrollaron algunos modelos de complejación del bicarbonato sobre la superficie de la gohetita, sugiriendo que los bicarbonatos reducen el número de sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente. Los resultados sugieren que los complejos de bicarbonato formados en la superficie del adsorbente disminuyen la capacidad de adsorción del arsénico debido a la saturación de los sitios superficiales en los oxihidróxidos a pH's mayores a 7. Estos resultados indican que los carbonatos y bicarbonatos afectan la movilidad de arsénico (Anawar et al., 2004).

La adsorción de cationes y aniones sobre óxidos é hidróxidos metálicos ha sido descrita por los modelos de complejación de superficie (Davis y Leckie, 1978, 1980; Stumm et al., 1976). Pocos investigadores han usado estos modelos para investigar el efecto competitivo de iones sobre metales (Van Geen et al., 1994; Wilkie y Hering, 1996). Estos modelos teóricos incluyen la complejación de las reacciones de la superficie del adsorbato con los grupos OH de la superficie. Los sulfatos y carbonatos han tenido un efecto no significativo sobre la adsorción de As (V) en hidróxido férrico (Meng et al., 2000).

Algunos estudios han demostrado que cuando el carbonato se encuentra en altas concentraciones en aguas de pozo para uso agrícola se reduce la adsorción de arsénico debido a la competencia por los sitios de enlace sobre superficies minerales (Schulthess

et al., 1990; Van Geen et al., 1994). Los resultados del efecto de carbonatos sobre la adsorción de arsénico han sido controversiales, ya que se ha reportado que los efectos pueden ir desde un rango pequeño (Fuller et al., 1993; Meng et al., 2000) a moderado (Holm et al., 2002; Radu et al., 2005; Stachowicz et al., 2007) hasta mayor (Meng et al., 2002; Anawar et al., 2004). Estas diferencias están relacionadas con las condiciones experimentales empleadas, especialmente en las diferencias de la concentración de carbonato utilizado. El efecto del carbonato sobre la adsorción de arsénico fue significativo cuando se aplicaron altas concentraciones de carbonato (Holm et al., 2002; Meng et al., 2002; Anawar et al., 2004; Radu et al., 2005; Stachowicz et al., 2007). Meng et al., (2002) encontraron por espectroscopia FTIR que los iones carbonato son principalmente sorbidos sobre hematita a través de la formación de complejos de esferas externas. Brechbühl et al., (2012) encontraron que los iones arsenato tienen una mayor afinidad por la superficie de la hematita que los iones carbonato, sin embargo una alta razón de carbonato-arsenato es capaz de reducir la adsorción de arsenato sobre la superficie de la hematita.

8.3 Parámetros del filtro

La cantidad de As (V) removido por la columna está determinada por el área bajo la curva de rompimiento (C/C_0 vs Volumen de cama (BV)), la cual se obtiene mediante integración numérica. La Z (altura de la columna), V_R y V_S son usados para determinar la longitud de la zona de transferencia de masa (Z_m), como se muestra en la Ec. (8.1).

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{V_R}{V_S} \right) \quad (8.1)$$

El volumen del efluente (V_e) es calculado mediante la Ec. (8.2).

$$V_e = Q \cdot t_e \quad (8.2)$$

donde Q es el flujo volumétrico (mL min^{-1}), t_e es el tiempo de saturación. La masa total de As (V) almacenado por la columna (m_{Tot}) se calcula mediante la Ec. (8.3), donde C_0 es la concentración inicial (mg L^{-1}) y V_e es el volumen del efluente (L).

$$m_{Tot} = C_0 \cdot V_e \quad (8.3)$$

El porcentaje de As removido respecto al flujo volumétrico esta dado por la Ec. (8.4), donde m_{Ad} es la masa de arsénico adsorbida.

$$\% R = \frac{m_{Ad}}{m_{tot}} \cdot 100\% \quad (8.4)$$

donde, como se mencionó anteriormente la masa de As(V) adsorbido esta dado por la integral de la curva de rompimiento (Han et al., 2009b), la cual se muestra en la Ec. (8.5).

$$m_{Ad} = C_0 \int_0^{V_f} \frac{C(t)}{C_0} dV \quad (8.5)$$

La capacidad máxima de adsorción de la columna q_{eq} (mg g^{-1}) es calculada mediante la Ec. (8.6).

$$q_{eq} = \frac{m_{Ad}}{m} \quad (8.6)$$

donde m es la masa seca del adsorbente en la cama. Finalmente el tiempo de contacto de cama vacía (**EBCT**) en la columna esta descrita por la Ec. (8.7);

$$EBCT = \frac{BV}{Q} \quad (8.7)$$

donde **BV** es el volumen de la cama fija y Q es el flujo volumétrico. Usando estos parámetros es posible determinar las características de la curva de rompimiento. Para

predecir el comportamiento de la curva de rompimiento, diversos modelos han sido desarrollados para adsorción en las columnas de cama fija.

8.4 Modelación de la curva de rompimiento

En general, los modelos combinan la descripción matemática de la adsorción en el equilibrio y la cinética de adsorción con un balance de masas sobre un elemento diferencial del adsorbente, lo cual incluye la descripción del flujo.

8.4.1 Modelo de Clark

El modelo de Clark está basado en el uso del concepto de transferencia de masa en combinación con la isoterma de Freundlich. Al emplear las ecuaciones de transferencia de masa y despreciando la dispersión, el modelo de Clark queda como se muestra en la Ec. (8.8).

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{(1 + Ae^{-rV_e})^{1/(n-1)}} \quad (8.8)$$

donde V_e es el volumen del efluente, n es el parámetro de Freundlich, $C(t)$ es la concentración en el efluente y C_0 es la concentración del influente, los parámetros A y r' están dados por la Ec. (8.9).

$$A = \left[\left(\frac{C_0}{C_b} \right)^{n-1} - 1 \right] e^{r'V_e} \quad \text{y} \quad r' = K_T A_b \quad (8.9)$$

donde n es el parámetro de Freundlich, C_r es la concentración de rompimiento. La forma linealizada de la Ec. (8.10) esta dada por;

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C(t)} \right)^{n-1} - 1 \right] = r'V_e + \ln[A] \quad (8.10)$$

donde los parámetros r' y A pueden ser encontrados mediante regresión lineal.

8.4.2 Modelo de Belter

El modelo de Belter es un modelo empírico para predecir la curva de rompimiento, y está dado por la Ec. (8.11).

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{V_e - BV_m}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot BV_m} \right) \right] \quad (8.11)$$

donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función error de x , BV_m es el volumen del efluente al cual se alcanza la mitad de la concentración de entrada y σ representa la desviación estándar. De este modelo los parámetros BV_m y σ son estimados mediante ajuste a la curva usando los datos experimentales.

8.4.3 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas, propone que la razón de la capacidad de adsorción y el gradiente de adsorción en la cama deben ser proporcionales a la concentración del adsorbato existente en el fluido y la capacidad de adsorción. Esto es descrito en las Ec. (8.12) y (8.13).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_T q C(t) \quad (8.12)$$

$$\frac{\partial C(t)}{\partial z} = -\frac{k_T q C(t)}{u} \quad (8.13)$$

donde q es la capacidad de adsorción, u es la velocidad del influente y k_T es la constante cinética del modelo de Thomas. Usando las Ec. (8.12) y (8.13), este modelo describe la curva de rendimiento mediante la Ec. (8.14);

$$\ln\left(\frac{C_0}{C(t)} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(k_T q \frac{BV}{Q}\right) - 1\right) - \frac{k_T C_0 V_e}{Q} \quad (8.14)$$

donde Q es el flujo volumétrico utilizado. Típicamente $\exp(k_T q BV / Q) \gg 1$, por lo tanto el modelo, puede describirse en forma linearizada como;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C(t)} - 1\right) = k_T q \frac{BV}{Q} - \frac{k_T C_0 V_e}{Q} \quad (8.15)$$

donde BV es el volumen de cama y V_e es el volumen del efluente que ha pasado por la columna de filtración.

8.5 Materiales y Métodos

Las curvas de rompimiento muestran el desarrollo de la columna de cama fija. El volumen de rompimiento y la forma de la curva de rompimiento son características importantes para determinar la operación y dinámica de la columna de adsorción (Ahmad y Hameed, 2010; Han et al., 2009a).

8.5.1 Efecto de las sustancias húmicas

El estudio para las mini-columnas de cama fija fue conducido usando columnas de 20 mm de diámetro. La columna fue llenada con 2 g de GEH con una profundidad de cama de 6 mm. El flujo volumétrico que se hizo pasar a través de la columna fue de 0.66 mL min^{-1} con una concentración de $0.8 \text{ mg As (V) L}^{-1}$. Se realizaron 3 tratamientos diferentes, cada uno de estos con tres replicas. Todos los tratamientos se llevaron a cabo bajo los mismos parámetros de operación de columna (ver Tabla 7.1) excepto las sustancias húmicas. A un tratamiento no se le agregó materia orgánica (**SMO**), al segundo tratamiento se le agregaron ácidos húmicos (**AH**) y al último tratamiento se le agregaron ácidos fúlvicos (**AF**) de tal manera que la solución final contuviera 3 mg L^{-1} de carbono orgánico total. Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, el tamaño de partícula del GEH utilizado fue de 0.5 a 1 mm y el pH del influente fue de 7.4. Las muestras fueron recolectadas en diferentes tiempos hasta que la concentración del efluente alcanzó el 95 % de la concentración del influente. El esquema experimental es presentado en la Figura 7.2.

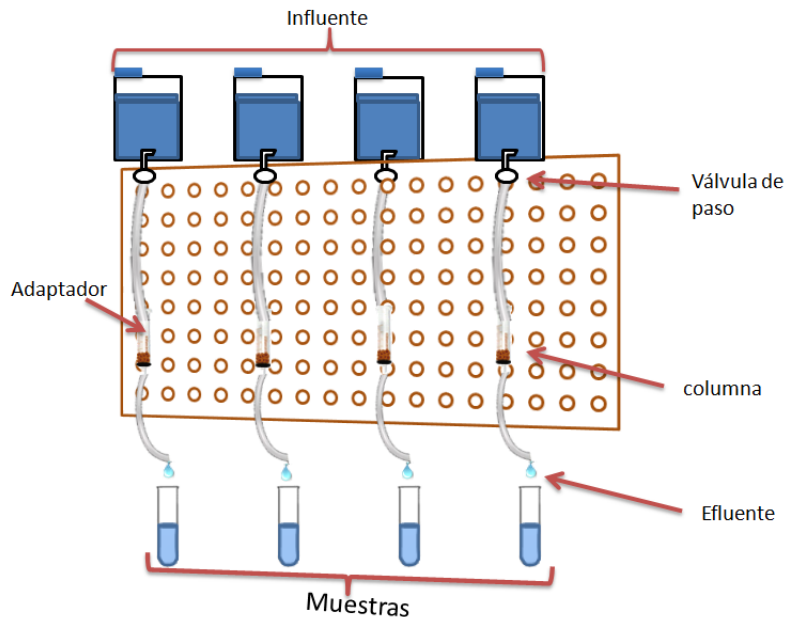


Figura 8.2. Diagrama experimental de las mini-columnas.

8.5.2 Efecto de la concentración

Con la finalidad de estudiar el efecto de la concentración del influente en las curvas de rompimiento en las mini columnas, se realizó un experimento adicional (SMO-HC), en el cual se manejaron los mismos parámetros de operación mencionados para el tratamiento SMO (ver Tabla 8.4), cambiando la concentración de As (V) de 0.8 a 2 mg L⁻¹.

8.5.3 Efecto de la profundidad de la cama del adsorbente

A fin de estudiar el efecto de la profundidad de la cama en las curvas de rompimiento en las mini-columnas, se realizó un experimento adicional (SMO-HBC), cuyos parámetros de operación son mostrados en la Tabla 8.7. La profundidad de la cama aumentó de 6 mm a 15 mm, mientras que el pH fue de 7.4, la temperatura se mantuvo en 25 °C, concentración de arsénico en 2 mg L⁻¹.

8.5.4 Mini-columna con agua de pozo

8.5.4.1 *Análisis realizado al agua de pozo*

Se realizó una serie de análisis de las muestras de agua de pozo que se usaron para los experimento de las mini-columnas. En campo se determinó pH, conductividad y temperatura en las muestras de agua, y en laboratorio se realizaron análisis para determinar arsénico (V), fósforo total, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, cloruros, dureza total, dureza de calcio, dureza por magnesio y sodio antes del experimento en la mini-columna (el cual es descrito en la sección 8.5.4.2).

Para la determinación de fósforo se utilizó el método de cloruro estañoso, el cual se basa en la reacción del fósforo contenido en la muestra como ortofosfato con el ácido molíbdico para formar el ácido 12-molibdofosfórico. El ácido 12-molibdofosfórico es reducido por el cloruro de estaño a azul de molibdeno. La intensidad del color azul formado depende de la concentración de fosfatos como indica la norma NMX-AA-029-SCFI-2001.

En la determinación de sulfatos se utilizó el método turbidimétrico, el cual se basa en el ion sulfato precipita con cloruro de bario, en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de transmisión. La concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón como indica la norma NMX-AA-074-1981.

La determinación de carbonatos y bicarbonatos se basa en la medición de la alcalinidad en el agua por medio de la valoración de la muestra empleando como disolución valorante un ácido de concentración conocida como indica la norma NMX-AA-036-SCFI-2001.

La determinación de cloruros se basa en una valoración con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco. En las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ión cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata puede identificarse por el cambio de color de la disolución a

anaranjado-rojizo así como en la forma del precipitado. En este momento se da por terminada la valoración como indica la norma NMX-AA-073-SCFI-2001.

La determinación de dureza se realizó en base a la norma NMX-AA-072-SCFI-2001 la cual se basa en la formación de complejos por la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético con los iones calcio y magnesio. El método consiste en una valoración empleando un indicador visual de punto final, el negro de eriocromo T, que es de color rojo en la presencia de calcio y magnesio y vira a azul cuando estos se encuentran acomplejados o ausentes. El complejo del EDTA con el calcio y el magnesio es más fuerte que el que estos iones forman con el negro de eriocromo T, de manera que la competencia por los iones se desplaza hacia la formación de los complejos con EDTA desapareciendo el color rojo de la disolución y tornándose azul.

La dureza total por calcio y magnesio fue calculada mediante la norma NMX-AA-072-SCFI-2001, determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Este método se basa en el principio de que la solución de EDTA se combina primero con el calcio. El calcio puede ser determinado directamente cuando el pH se hace lo suficientemente alto (pH de 12 a 13), de tal forma que el magnesio es precipitado como un hidróxido además se usa un indicador especial (murexida) que se combina solamente con el calcio, entonces este indicador dará un cambio de color cuando todo el calcio haya sido acomplejado con el EDTA. Para determinar la dureza debida a iones magnesio, ésta puede ser determinada usando la dureza total y la dureza de calcio. La concentración de sodio fue determinada por el método EPA 6010C 2007/ICP.

8.5.4.2 Efecto del agua de pozo en mini-columna

El estudio para la mini-columnas de cama fija utilizando agua de pozo fue conducido usando columnas de 20 mm de diámetro. La columna fue llenada con 5 g de GEH con una profundidad de cama de 15 mm. El flujo volumétrico que se hizo pasar a través de la columna fue de 0.66 mL min^{-1} . Se realizaron tres replicas. Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, el tamaño de partícula del GEH utilizado fue de 0.5 a 1 mm y el pH del influente vario entre 7.3 - 7.4. Las muestras fueron recolectadas en

diferentes tiempos hasta que la concentración del efluente alcanzó el 95 % de la concentración de arsénico en el influente. Se realizaron análisis de arsénico (V), fósforo total, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos y cloruros para las muestras.

8.6 Resultados y discusiones

8.6.1 Resultados del efecto de la materia orgánica

8.6.1.1 Curvas de rompimiento

A fin de estudiar el efecto de las sustancias húmicas en columnas de adsorción, se realizaron 3 tratamientos en las mini-columnas, con tres réplicas. Los parámetros de operación utilizados para las pruebas realizadas son mostrados en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Parámetros de operación de la columna.

Parámetro	SMO	AH	AF
AH (mg TOC L ⁻¹)	0	3	0
AF (mg TOC L ⁻¹)	0	0	3
C ₀ (mg L ⁻¹)	0.8	0.8	0.8
Volumen de cama (mL)	1.7	1.7	1.7
Q (mL min ⁻¹)	0.66	0.66	0.67
Tamaño de partícula (mm)	0.5-1	0.5-1	0.5-1
Masa de adsorbente (g)	2	2	2
Altura de la cama (mm)	6.0	6.0	6.0
Tiempo de contacto (min)	2.61	2.60	2.61
pH	7.4	7.4	7.4
Temperatura (°C)	25	25	25

Se encontró que durante los primeros 1876 volúmenes de cama, la razón de la concentración del efluente con respecto a la concentración inicial fue menos del 5 % (volumen de rompimiento), para el tratamiento SMO. Mientras que para el tratamiento AH y AF el volumen de rompimiento se encontró a los 858 y 724 volúmenes de cama respectivamente. Las características encontradas en la curva de rompimiento para cada uno de los tratamientos estudiados son mostradas en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Características de la curva de rompimiento.

Parámetro	SMO	AH	AF
% Remoción	49.56	45.1	49.3
Volumen del efluente tratado (L)	38.92	30.65	33.99
Max. Cap. Ads. (mg mg^{-1})	6.07	4.92	5.31
V_R (L)	3.19	1.46	1.23
V_S (L)	31.73	22.43	26.24
Z_m (mm)	5.4	5.6	5.7

El efecto de las sustancias húmicas sobre las curvas de rompimiento para SMO, AH y AF es mostrado en la Figura 8.3. La Figura 8.3 muestra que en presencia de ácidos húmicos, el proceso de adsorción alcanza la saturación más rápido y el volumen de rompimiento decrece con respecto al tratamiento sin materia orgánica. En presencia de ácidos fúlvicos el volumen de rompimiento decrece respecto a los tratamientos SMO y AH, mientras que el volumen de saturación se alcanzó en 26.24 L. La disminución de la capacidad de adsorción así como del V_R puede ser explicado por el hecho de que las sustancias húmicas pueden estar compitiendo con el As (V) por los sitios de adsorción del GEH, así como la formación de complejos entre las sustancias húmicas y arsénico,

por lo que la presencia de las sustancias húmicas podría impactar en la capacidad de adsorción en continuo de As sobre el GEH. La capacidad máxima de adsorción fue de $6.07 \text{ mg As (V) mg}^{-1} \text{ GEH}$ a una concentración de 0.8 mg As L^{-1} , 6 mm de profundidad de cama y 0.66 mL min^{-1} (ver Tabla 7.2). Con la adición de sustancias húmicas la capacidad máxima de adsorción decrece a 4.92 y $5.31 \text{ mg As (V) mg}^{-1} \text{ GEH}$ para AH y AF respectivamente.

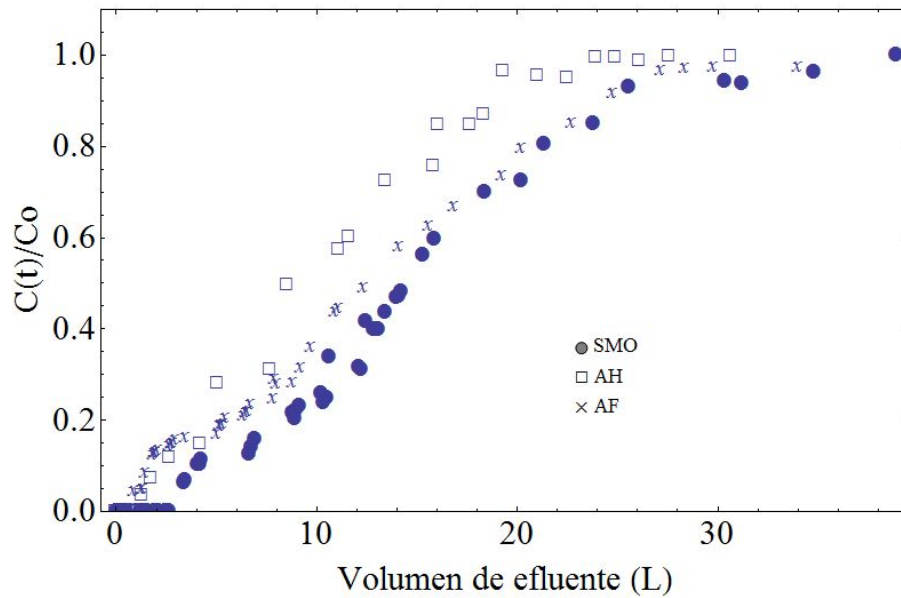


Figura 7.3. Efecto de las sustancias húmicas sobre la curva de rompimiento de la adsorción de As (V) sobre GEH.

Los resultados muestran que la presencia de las sustancias húmicas conduce a un decremento en el volumen de saturación y un aumento en la longitud de la zona de transferencia.

8.6.1.2 Modelación de curvas de rompimiento

El diseño de una columna de adsorción requiere la predicción de la curva de rompimiento para el efluente (Han et al., 2009b). Diversos modelos matemáticos han sido desarrollados para describir y analizar los estudios de columna escala laboratorio para

diversas aplicaciones (Kumar et al., 2009; Han et al., 2009b; Vinodhini et al., 2010; Suhong et al., 2012). En este estudio los modelos de Clark, Belter y Thomas fueron aplicados para identificar el mejor modelo para predecir el comportamiento dinámico de la columna de adsorción.

Tabla 8.3. Parámetros de los modelos analizados para SMO, AH y AF.

Tratamiento	Modelo								
	Clark			Belter			Thomas		
	$r_p \cdot 10^{-4}$ min^{-1}	$\ln B$	R^2	BV_m L	σ	R^2	$K_T \cdot 10^{-4}$ L mg^{-1} min^{-1}	q mg g^{-1}	R^2
SMO	1.414	1.107	0.768	14.81	0.515	0.992	2.14	5.85	0.990
AH	2.243	1.923	0.892	10.082	0.608	0.989	2.38	4.02	0.988
AF	1.376	0.720	0.685	12.842	0.686	0.995	1.74	5.11	0.987

Para todas las curvas de rompimiento así como para los diferentes modelos se utilizó análisis de regresión lineal, los parámetros obtenidos para cada tratamiento en cada modelo son mostrados en la Tabla 8.3, así como el coeficiente de correlación obtenido. La Tabla 8.3 muestra que el modelo de Belter presentó el mejor coeficiente de correlación en todos los tratamientos (R^2 mayor a 0.989), y el modelo Thomas presentó un coeficiente de correlación muy cercano al presentado por el modelo de Belter (R^2 mayor a 0.987), mientras el modelo de Clark presentó un coeficiente de correlación menor a 0.892 para todos los tratamientos. La Figura 8.4 muestra las curvas de rompimiento realizadas con los modelos de Belter y Thomas para los tratamientos mostrados en la Tabla 8.3.

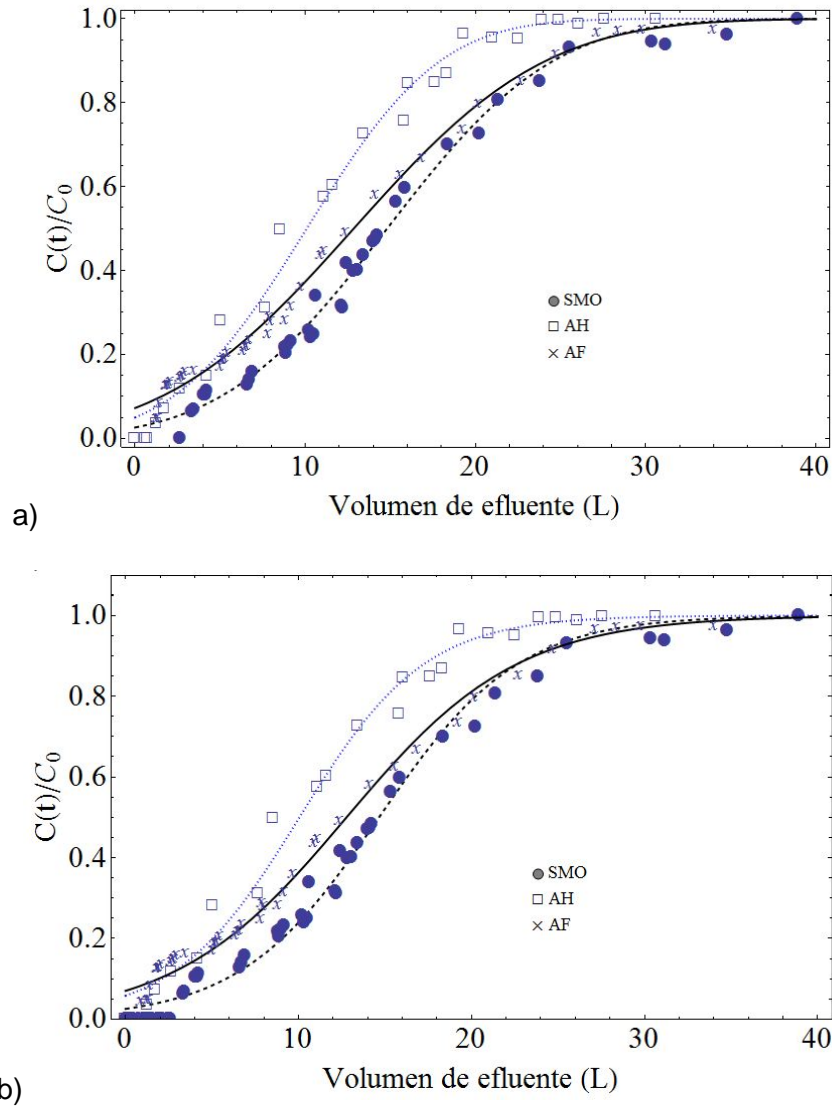


Figura 8.4. Curvas de ajuste para SMO, AH y AF con 2 modelos a) Belter b) Thomas.

El parámetro del modelo de Belter, BV_m (Tabla 8.3) para la adsorción de As (V) sobre GEH muestra que el tratamiento SMO trató un mayor volumen antes de llegar al 50 % de la concentración del influente. La Tabla 8.3 muestra que la capacidad máxima de adsorción (q) del modelo de Thomas disminuyó al agregar sustancias húmicas, resultado que se muestra de acuerdo con los datos obtenidos directamente del los datos

experimentales. La q obtenida a partir del modelo de Thomas muestra una subestimación de la capacidad de adsorción máxima.

8.6.2 Resultados del efecto de la concentración inicial

8.6.2.1 Curvas de rompimiento

Para estudiar el efecto de la concentración en el influente sobre las curvas de rompimiento en las mini-columnas de adsorción se realizaron 2 tratamientos y los parámetros de operación utilizados para estas pruebas son mostrados en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4. Parámetros de operación de la columna

Parámetro	SMO	SMO-HC
AH (mg TOC L ⁻¹)	0	0
AF (mg TOC L ⁻¹)	0	0
C ₀ (mg L ⁻¹)	0.8	2.0
Volumen de cama (mL)	1.7	1.7
Q (mL min ⁻¹)	0.66	0.67
Tamaño de partícula (mm)	0.5-1	0.5-1
Masa de adsorbente (g)	2	2
Altura de la cama (mm)	6.0	6.0
Tiempo de contacto (min)	2.615	2.620
pH	7.4	7.4
Temperatura (°C)	25	25

El efecto de la concentración del influente sobre la curva de rompimiento es mostrado en la Figura 8.5, en la que se observa que cuando la concentración en el influente incrementó de 0.8 a 2 mg As (V) L⁻¹ el proceso de adsorción alcanzó una saturación más

rápida, así como una disminución de 0.87 L en el volumen de rompimiento, lo cual es debido al mayor gradiente de concentración, ya que los sitios de adsorción podrían ser ocupados más rápidamente. Cuando se presentó una menor concentración de As (V) en el influente (SMO) la forma de la curva de rompimiento presentó una pendiente más pequeña, por lo que el V_s es mayor.

La capacidad de adsorción aumentó con el incremento de la concentración de As (V) de 6.078 a 6.230 mg As mg⁻¹ GEH, lo cual puede ser explicado por el hecho de un mayor gradiente de concentración. Esto podría ocurrir si se considera que provee una mayor fuerza conductora que sobrepasa la resistencia a la transferencia de masa (Baral et al., 2009; Uddin et al., 2009; Chen et al., 2011).

Tabla 8.5. Características de la curva de rompimiento.

<i>Parámetro</i>	<i>SMO</i>	<i>SMO-HC</i>
% Remoción	49.56	51.00
Volumen del efluente tratado (L)	38.92	24.65
Max. Cap. Ads. (mg mg ⁻¹)	6.078	6.230
V_R (L)	3.19	2.32
V_s (L)	31.73	11.11
Z_m (mm)	5.9	4.7

El V_R es 1365 volúmenes de cama y 1876 volúmenes de cama para los tratamientos SMO-HC y SMO con una concentración de 2 y 0.8 mg As (V) L⁻¹ respectivamente. Los resultados muestran que a mayor concentración de As (V) en el influente se produjo una mayor fuerza conductora para la transferencia de masa, por lo tanto la saturación del

adsorbente se llevó a cabo más rápidamente lo cual se ve reflejado en un menor volumen de saturación y una menor zona de adsorción.

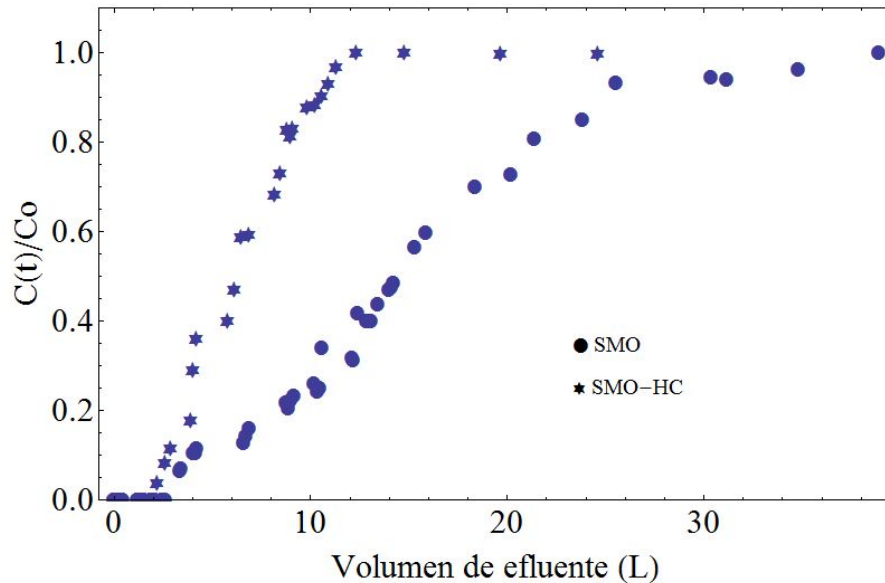


Figura 8.5. Efecto de la concentración del influente sobre la curva de rompimiento.

La Figura 8.5 muestra que la curva de rompimiento tuvo una mayor pendiente al aumentar la concentración de As (V) en el influente, esto debido al gradiente de concentración.

8.6.2.2 Modelación de las curvas de rompimiento

Los modelos de Clark, Belter y Thomas fueron aplicados al conjunto de datos experimentales obtenidos en los tratamientos SMO y SMO-HC.

Tabla 8.6. Parámetros de los modelos analizados para SMO y SMO-HC.

Tratamiento	Modelo								
	Clark			Belter			Thomas		
	$r_p \cdot 10^{-4}$ min^{-1}	$\ln B$	R^2	BV_m L	σ	R^2	$K_T \cdot 10^{-4}$ L mg^{-1} min^{-1}	q mg g^{-1}	R^2
SMO	1.41	1.107	0.768	14.81	0.515	0.992	2.14	5.85	0.990
SMO-HC	2.711	2.021	0.742	7.586	0.715	0.987	1.87	6.30	0.986

La Tabla 8.6 muestra los parámetros obtenidos para cada tratamiento en cada modelo, así como el coeficiente de correlación obtenido. Como se observa en la Tabla 8.6 el modelo de Belter presentó el mejor ajuste para los tratamientos mostrados con un R^2 mayor a 0.987, mientras que el modelo Thomas presentó un coeficiente de correlación muy cercano al presentado por el modelo de Belter (R^2 mayor a 0.986). El modelo de Clark presentó un coeficiente de correlación menor a 0.768 para ambos tratamientos. La Figura 8.6 muestra las curvas no lineales aproximadas con el modelo de Belter y Thomas para los tratamientos mostrados en la Tabla 8.6.

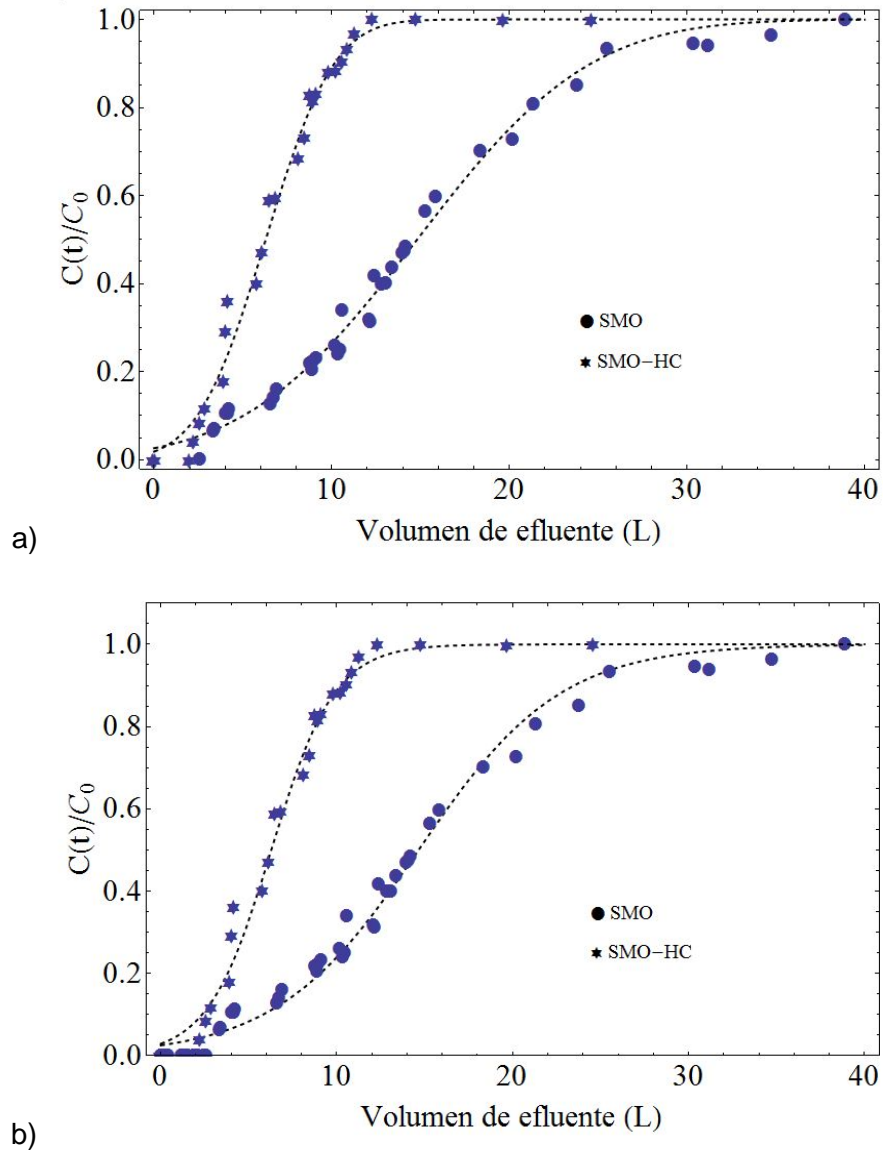


Figura 8.6. Curvas de ajuste para SMO y SMO-HC con a) Belter b) Thomas.

El BV_m (Tabla 8.6) para la adsorción de As (V) sobre GEH muestra que el sistema SMO trató un mayor volumen antes de llegar al 50 % de la concentración del influente que el tratamiento SMO-HC. La Tabla 8.6 muestra que el parámetro q del modelo de Thomas aumentó cuando la concentración inicial del influente fue mayor, aunque también muestra

una sobreestimación de la capacidad de adsorción para el tratamiento SMO. Por otro lado presentó un valor muy similar a la capacidad máxima de adsorción encontrada para SMO-HC.

8.6.3 Resultados del efecto de la profundidad cama

8.6.3.1 Curvas de rompimiento

Con la finalidad de estudiar el efecto de la profundidad de cama del adsorbente sobre las curvas de rompimiento en las mini-columnas, se realizó un tratamiento adicional (SMO-HBC), en el cual se mantienen todos los parámetros de operación idénticos al tratamiento SMO-HC y únicamente se modificó la profundidad de cama de adsorbente, como se muestra en la Tabla 8.7.

Tabla 8.7. Parámetros de operación de la columna

Parámetro	SMO-HC	SMO-HBC
AH (mg TOC L ⁻¹)	0	0
AF (mg TOC L ⁻¹)	0	0
C ₀ (mg L ⁻¹)	2.0	2.0
Volumen de cama (mL)	1.7	4.25
Q (mL min ⁻¹)	0.67	0.67
Tamaño de partícula (mm)	0.5-1	0.5-1
Masa de adsorbente (g)	2	5
Altura de la cama (mm)	6.0	15.0
Tiempo de contacto (min)	2.537	6.343
pH	7.4	7.4
Temperatura (°C)	25	25

Las curvas de rompimiento a diferentes profundidades son mostradas en la Figura 8.7, la cual muestra que conforme se incrementó la profundidad de la cama del adsorbente, el

volumen de saturación incrementó, lo cual podría ser debido a un mayor tiempo de contacto (Baral et al., 2009).

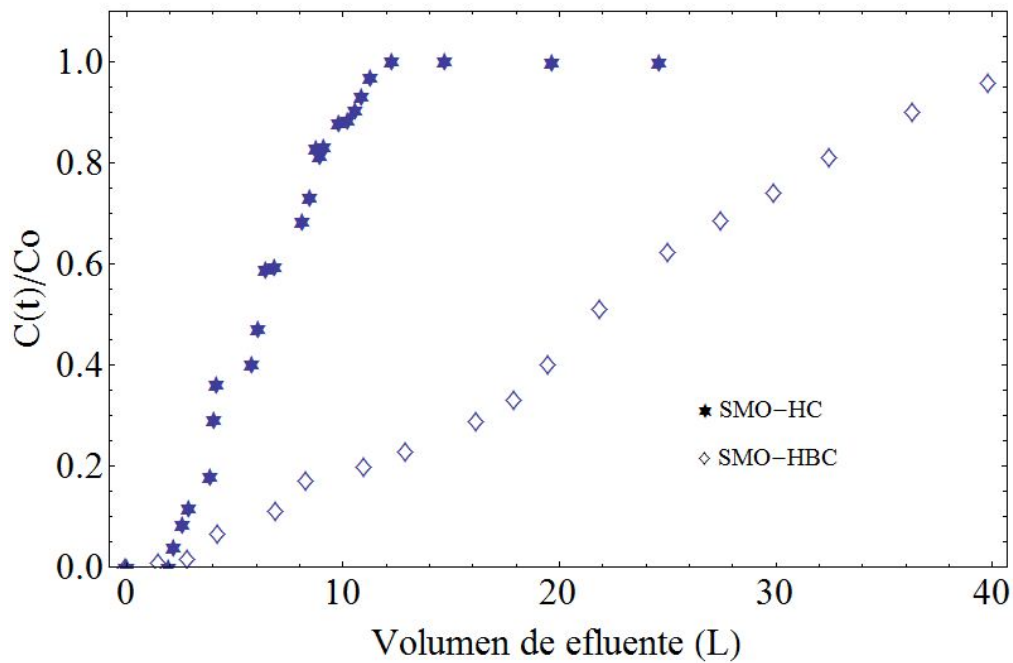


Figura 8.7. Efecto de la profundidad de cama sobre las curvas de rompimiento.

La Tabla 8.8 muestra que el porcentaje de remoción de As (V) tiende a incrementar con el incremento en la profundidad de la cama, mientras que la pendiente de la curva de rompimiento disminuyó con el incremento de la profundidad de la cama, lo cual resulta en una zona de transferencia de masa mayor (Ahmad y Hameed, 2010; Song et al., 2011).

Tabla 8.8. Características de la curva de rompimiento.

Parámetro	SMO-HC	SMO-HBC
% Remoción	51.00	56.49
Volumen del efluente tratado (L)	24.65	39.86
Max. Cap. Ads. (mg As mg ⁻¹ GEH)	6.24	6.52
V _R (L)	2.32	3.34
V _S (L)	11.11	39.26
Z _m (mm)	4.74	5.52

El incremento del porcentaje de remoción de As (V) que se observó con el incremento de la profundidad de la cama, es debido al incremento del área superficial del adsorbente, lo cual provee más sitios de adsorción en la columna (Gupta et al., 2009; Kumar et al., 2009; Baral et al., 2009). Los datos de la columna de adsorción son presentados en la Tabla 8.8, la cual muestra que una mayor profundidad de cama influye en la capacidad de adsorción de As (V), teniendo que la capacidad de adsorción fue de 6.24 y 6.52 mg As (V) g⁻¹ GEH para una profundidad de cama de 6 y 15 mm respectivamente. Un mayor volumen de saturación es observado (ver Tabla 8.8) cuando la profundidad de la cama se aumentó de 6 a 15 mm. También la EBCT incrementó de 2.53 a 6.34 min al aumentar la profundidad de cama de 6 a 15 mm respectivamente, lo que indica que el fluido estará en contacto un mayor tiempo con el adsorbente permitiendo, un incremento en la capacidad de adsorción.

8.6.3.2 Modelación de las curvas de rompimiento

Los modelos de Clark, Belter y Thomas fueron aplicados al conjunto de datos experimentales obtenidos en los tratamientos SMO-HBC y SMO-HC. La Tabla 8.9 muestra los parámetros obtenidos de los modelos así como el coeficiente de correlación.

Tabla 8.9. Parámetros de los modelos analizados para SMO-HC y SMO-HBC.

Tratamiento	Modelo								
	Clark			Belter			Thomas		
	$r_p \cdot 10^{-4}$ min ⁻¹	ln B	R ²	BV _m L	σ	R ²	K _T · 10 ⁻⁴ L mg ⁻¹ min ⁻¹	q mg g ⁻¹	R ²
SMO-HC	2.711	2.021	0.742	7.586	0.715	0.966	1.87	6.30	0.987
SMO-HBC	0.274	0.417	0.975	22.00	0.554	0.986	0.48	6.78	0.993

La Tabla 8.9 muestra los parámetros obtenidos para cada tratamiento en cada modelo, así como el coeficiente de correlación obtenido. Como se observa en la Tabla 8.9 el modelo de Thomas presentó el mejor coeficiente de regresión para los tratamientos mostrados (R² mayor a 0.987), mientras que el modelo Belter presentó un coeficiente de correlación muy cercano al presentado por el modelo de Thomas (R² mayor a 0.966). El modelo de Clark presentó un coeficiente de correlación de 0.975 para el tratamiento SMO-HBC y de 0.742 para el tratamiento SMO-HC. La Figura 8.8 muestra las curvas de rompimiento ajustadas con los modelos de Belter y Thomas para los tratamientos mostrados en la Tabla 8.9.

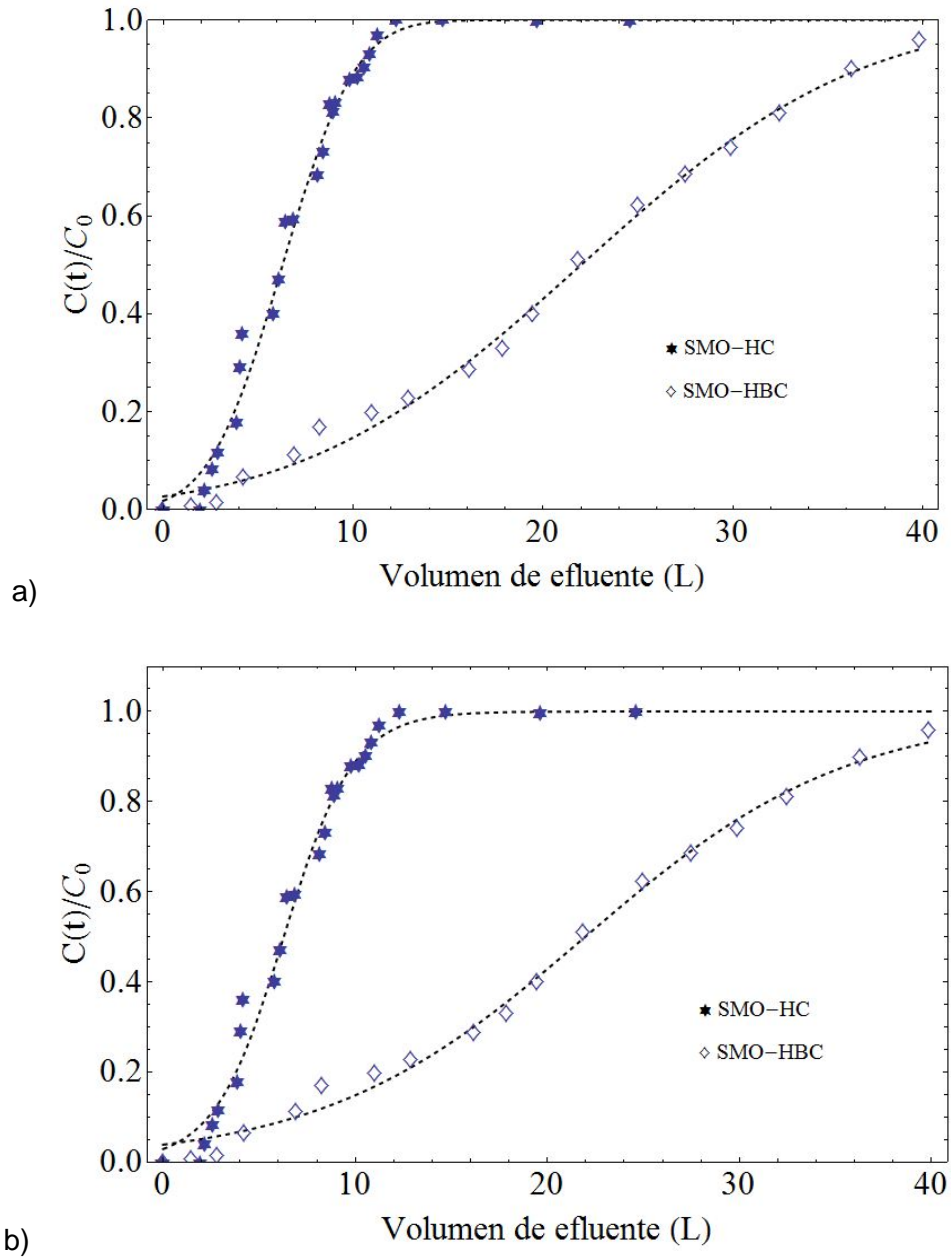


Figura 8.8. Curvas de ajuste para SMO-HC y SMO-HBC con a) Belter y b) Thomas.

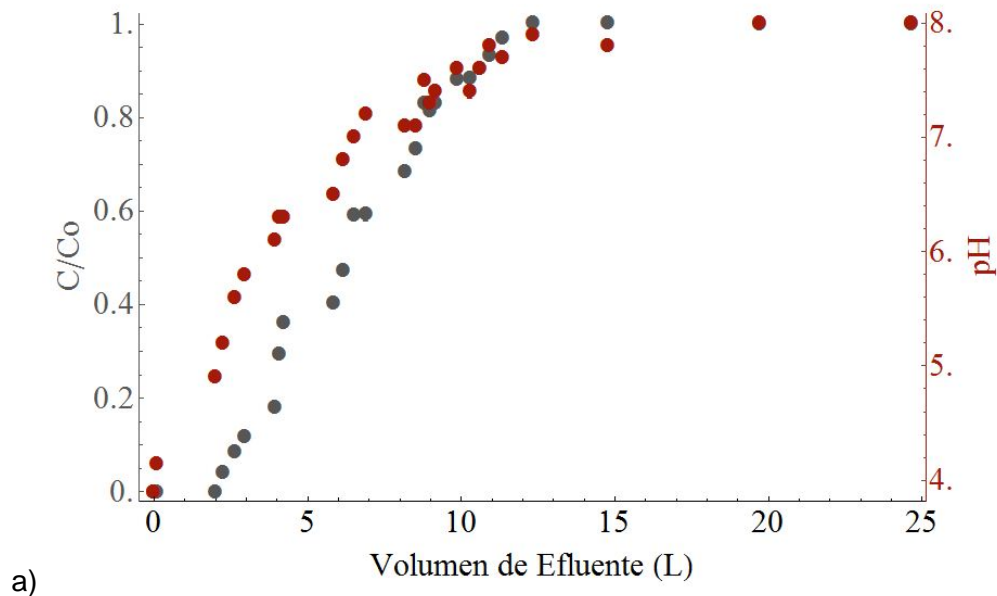
El parámetro BV_m del modelo de Belter para el tratamiento SMO-HBC indica que el sistema SMO-HCB trató un mayor volumen del influente que el tratamiento SMO-HC

antes de llegar al volumen de rompimiento. La Tabla 8.9 muestra que el parámetro q del modelo de Thomas aumentó cuando el tamaño de cama aumentó.

8.6.4 Perfil del pH en el efluente

El pH de los tratamientos SMO, AH y AF en el influente fue ajustado a 8.4 como se mencionó anteriormente. Una vez que el agua a tratar comenzó a pasar a través del filtro, el pH cayó a 4 aproximadamente (ver Figura 8.9). Posteriormente el pH volvió a incrementar hasta que en el punto del volumen de rompimiento alcanzó el equilibrio en un pH aproximado de 9 para el tratamiento SMO.

Para el tratamiento AH, el incremento en pH alcanzó el equilibrio hasta el punto de saturación, mientras que para el tratamiento AF el equilibrio se alcanzó en la zona de transferencia de masa. Los resultados indican que la presencia de sustancias húmicas influye en el perfil de pH, disminuyendo la pendiente de la curva de pH, lo cual sugiere que las sustancias húmicas actúan como buffer, disminuyendo el efecto de la variación en el pH del efluente.



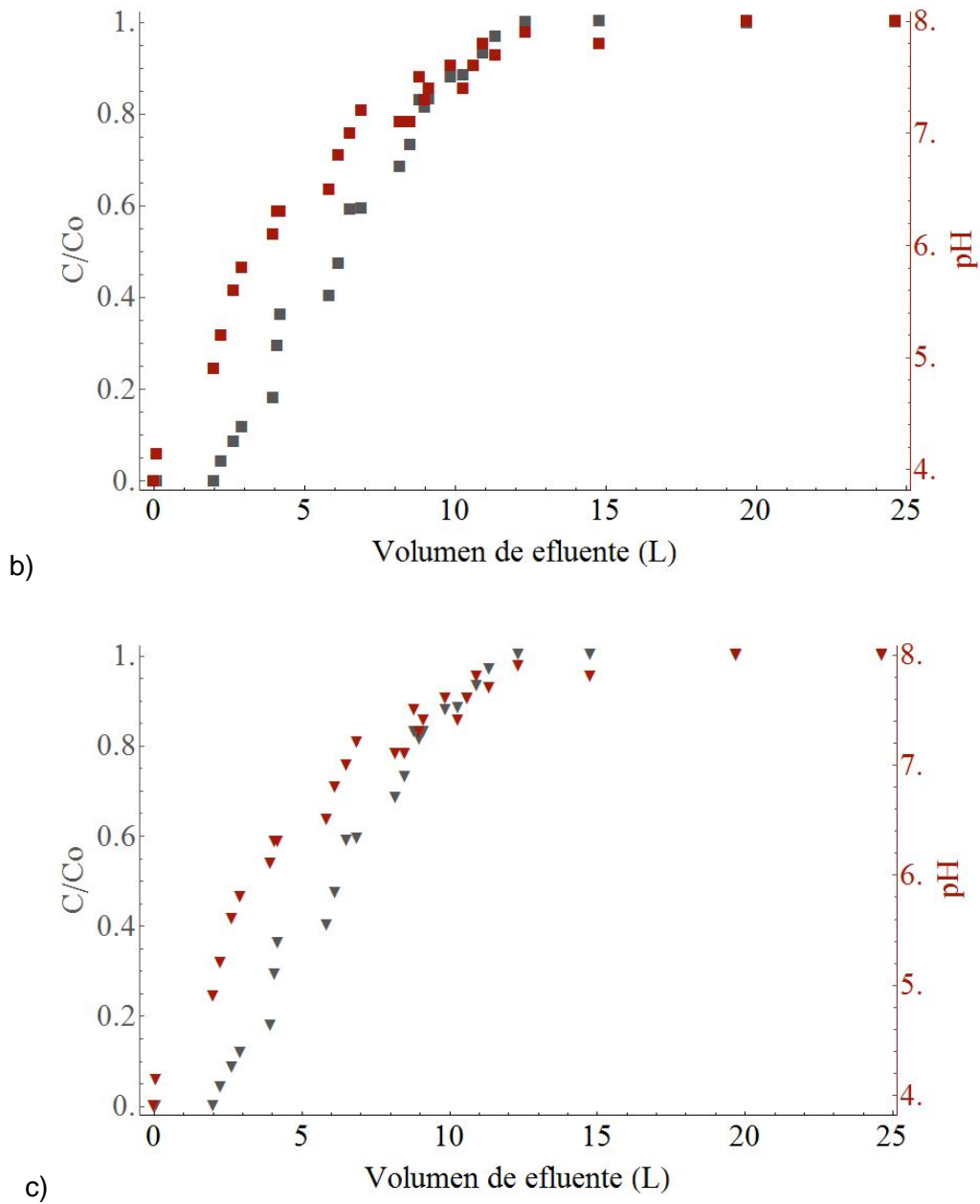


Figura 8.9. Perfil de pH para a) SMO, b) AH y c) AF.

De forma general, el equilibrio inicial del pH puede caer debido al incremento en el cloro. Patterson y Rahman (1983) encontraron que el pH en el agua de lavado en la akageneita

fue ácido, aproximadamente con un pH de 3, debido al cloro presente en los poros y en la superficie del GEH, el cual lentamente se filtra en la solución. Un pH bajo podría incrementar la carga positiva sobre la superficie del GEH por lo que las fuerzas de atracción podrían incrementar. Este efecto no es tan pronunciado en las isotermas, debido a que el pH fue ajustado regularmente para compensar cualquier liberación de protones de la superficie del GEH debido a la diferencia de cargas producida por los iones Cl^- liberados a la solución.

8.6.5 Resultados de mini-columnas con agua de pozo

8.6.5.1 Resultados de análisis realizados al agua de pozo

La calidad del agua para riego está determinada por la cantidad y tipo de sales que la constituyen. El análisis químico del agua se utiliza para determinar la calidad del agua para el riego. Las prácticas de riego, no deberían verse afectadas si la conductividad eléctrica del agua es menor a 0.75 mS. Los problemas aumentarán si la conductividad eléctrica se encuentra entre 0.75 a 2.25 mS. Mientras que el agua con una conductividad eléctrica mayor a 2.25 mS pueden tener problemas severos.

La caracterización del agua de pozo en la zona estudiada es mostrada en la Tabla 8.10. La concentración de Fe total en el agua de pozo se encuentra bajo norma, no sobrepasa el límite permitido por la NOM-127-SSA1-1994. Por otro lado, se encontró una concentración de 1.5 mg L^{-1} de COT.

El pH fue de 7.3 - 7.4, mientras que la conductividad se encontró entre 1.51 y 1.52 mS, lo cual pudiera representar algún problema debido a la cantidad de sales presentes en el agua.

Los 3 iones más abundantes en aguas encontrados fueron: calcio, magnesio y sodio combinados con aniones como cloruro, sulfatos y bicarbonatos. No se encontraron carbonatos presentes en el agua, sin embargo se encontró una alta cantidad de bicarbonatos, lo que indica que la alcalinidad es alta ($>150 \text{ mg L}^{-1}$). La concentración de sulfatos presentes en el agua fue de 354 mg L^{-1} , encontrándose por debajo de lo

establecido por la NOM-127-SSA1-1994, por otro lado no se sobrepasa el límite permitido de cloruros establecido por NOM mencionada anteriormente, que es de 250 mg L⁻¹. La concentración de fósforo total en el agua fue de 0.19 mg L⁻¹, mientras que la concentración de arsénico fue de 0.4026 mg L⁻¹, lo cual sobrepasa alrededor de 16 veces el límite permitido por la NOM-127-SSA1-1994.

Tabla 8.10. Resultados del análisis de agua de pozo.

Análisis	Unidades	Resultado
Fe ²⁺	mg L ⁻¹	0
Fe ³⁺	mg L ⁻¹	0
COT	mg L ⁻¹	1.5
T	°C	25
pH		7.3-7.4
Conductividad	mS	1.51-1.52
Carbonatos	mg L ⁻¹	0
Bicarbonatos	mg L ⁻¹	360
Sulfatos	mg L ⁻¹	354.3
Fosforo total	mg L ⁻¹	0.19
Cloruros	mg L ⁻¹	70.98
Arsénico	mg L ⁻¹	0.4026
Dureza total	mg L ⁻¹	20.63
Sodio	mg L ⁻¹	307.15

La dureza total encontrada es de 20.63 mg L⁻¹, la cual no sobre pasa lo establecido por la norma oficial mexicana mencionada anteriormente. La concentración encontrada de sodio en el agua fue de 307.15 mg L⁻¹, lo cual sobre pasa el límite permitido de sodio en agua potable el cual es de 200 mg L⁻¹.

8.6.5.2 Resultados del efecto del agua de pozo en mini-columna

En la Figura 8.10, se muestran las curvas de rompimiento para la adsorción de arsénico y fosfatos sobre GEH durante el proceso de saturación de la columna de lecho fijo a un flujo volumétrico de 0.67 mL min^{-1} . Como se observa en la Figura 8.10, la razón de concentración de arsénico en el efluente incrementó más rápidamente que la razón de concentración de fosfatos de forma general en la curva de rompimiento a volúmenes mayores a 1 L. Este efecto sugiere que la presencia de fosfatos en el agua compite por los sitios de sorción del GEH, reduciendo la capacidad del GEH para adsorber el arsénico, por otro lado se observa que el GEH muestra una mayor afinidad por los fosfatos que por el arsénico bajo las condiciones mostradas en la Tabla 8.10.

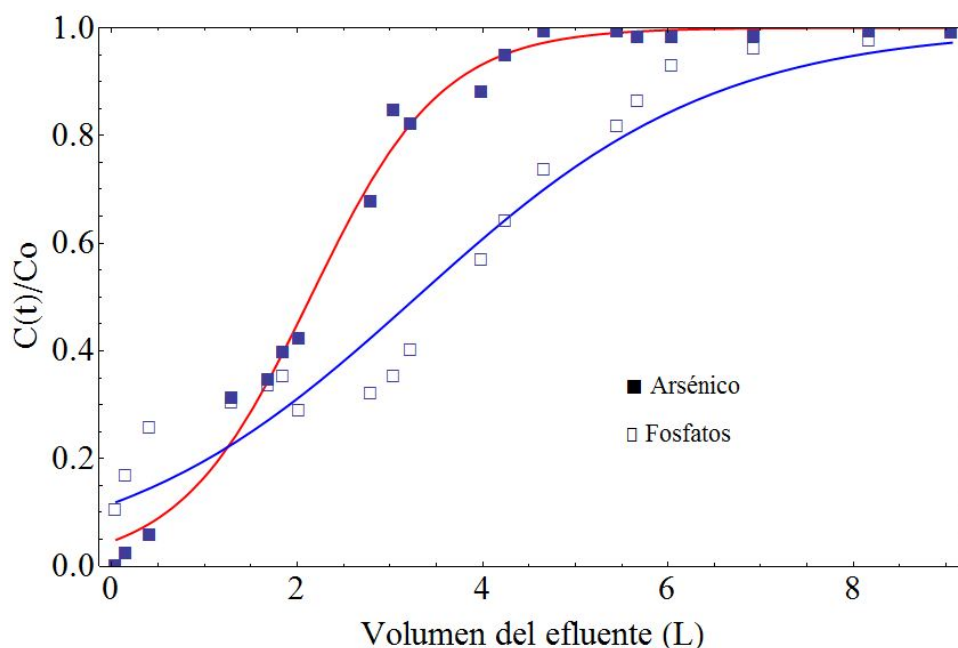


Figura 8.10. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y fosfatos.

En la Figura 8.11, muestra las curvas de rompimiento para la adsorción de arsénico y sulfatos sobre GEH durante el proceso de saturación de la columna de lecho fijo a un flujo de 0.67 mL min^{-1} . Como se observa en la Figura 8.11, la concentración de arsénico en el efluente incrementó más lentamente que la concentración de sulfatos en el efluente. Este

efecto sugiere que la presencia de sulfatos en el agua compiten con el arsénico por los sitios de adsorción del GEH, reduciendo la capacidad del GEH para adsorber el arsénico, por otro lado se observa que el GEH muestra una mayor afinidad por el arsénico que por sulfatos, ya que los sulfatos comienzan a ser liberados en mayor cantidad al efluente en tiempos más cortos.

Por otro lado, la adsorción de arsénico continuó después de los 5 L teniendo una saturación hasta los 9 L, mientras que los sulfatos dejaron de ser adsorbidos después de un volumen de 5 L. Los resultados muestran que para volúmenes pequeños en la curva de rompimiento tanto sulfatos como arsénico son adsorbidos por el GEH, posteriormente conforme los sitios de adsorción son ocupados, los sulfatos dejan de ser adsorbidos por el GEH.

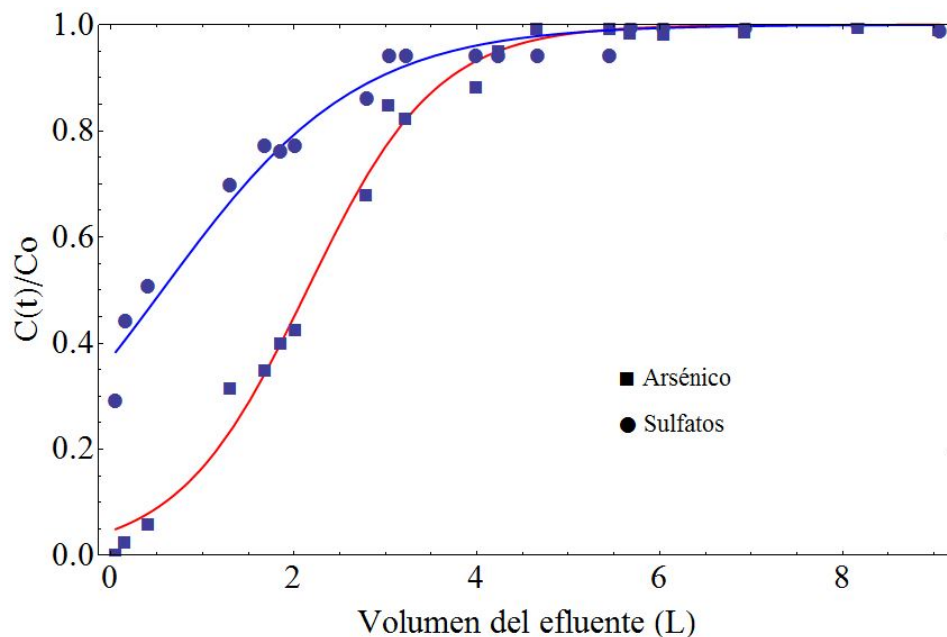


Figura 8.11. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y sulfatos.

En la Figura 8.12, se muestra la curva de rompimiento para la adsorción de arsénico sobre GEH así como la curva de rompimiento de bicarbonatos para una columna de lecho fijo a un flujo de 0.67 mL min^{-1} . Como se muestra en la Figura 8.12, se encontró un

volumen de saturación de 0.1 L para la curva de rompimiento realizada para el bicarbonato. Como se observa en esta figura, la concentración de arsénico en el efluente incrementó más lentamente que la concentración de bicarbonatos en la curva de rompimiento, lo que indica una mayor afinidad por el arsénico que por el bicarbonato. Este efecto sugiere que la presencia de bicarbonatos en el agua compite por los sitios de sorción del GEH, reduciendo la capacidad de adsorción del GEH por el arsénico.

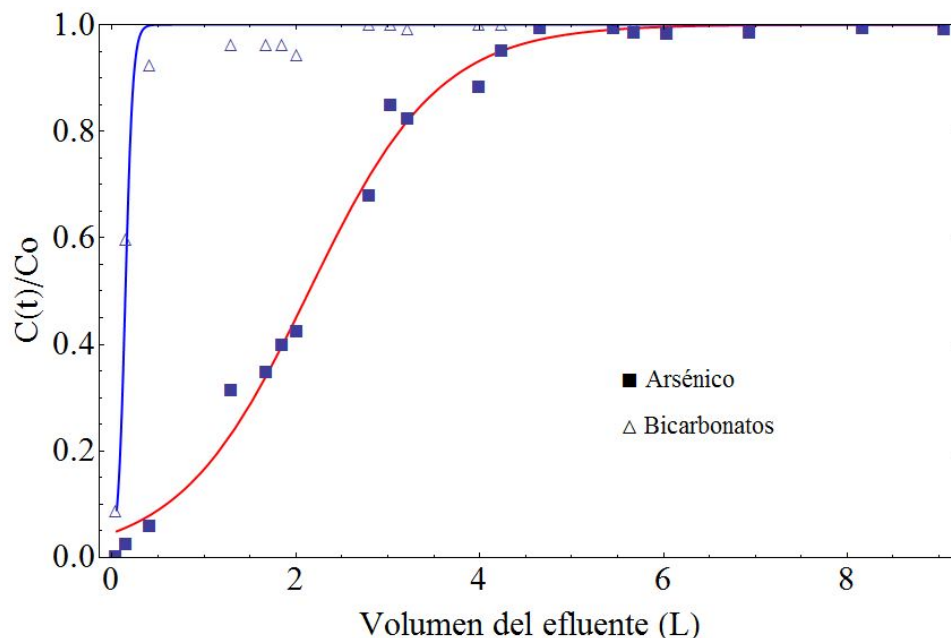


Figura 8.12. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y bicarbonatos.

Los resultados sugieren que el GEH tiene una baja afinidad por los bicarbonatos en la concentración estudiada en comparación con la afinidad que tiene por el arsénico.

Finalmente la Figura 8.13 muestra la curva de rompimiento de la adsorción de arsénico sobre GEH y la curva de rompimiento de cloruros para una columna de lecho fijo a un flujo de 0.67 mL min^{-1} . Como se muestra en la Figura 8.13, no se encontró adsorción de cloruros sobre el GEH. Los resultados indican que el GEH no tiene afinidad por los iones cloruro en la superficie, dado que todo el cloruro del influente no fue adsorbido.

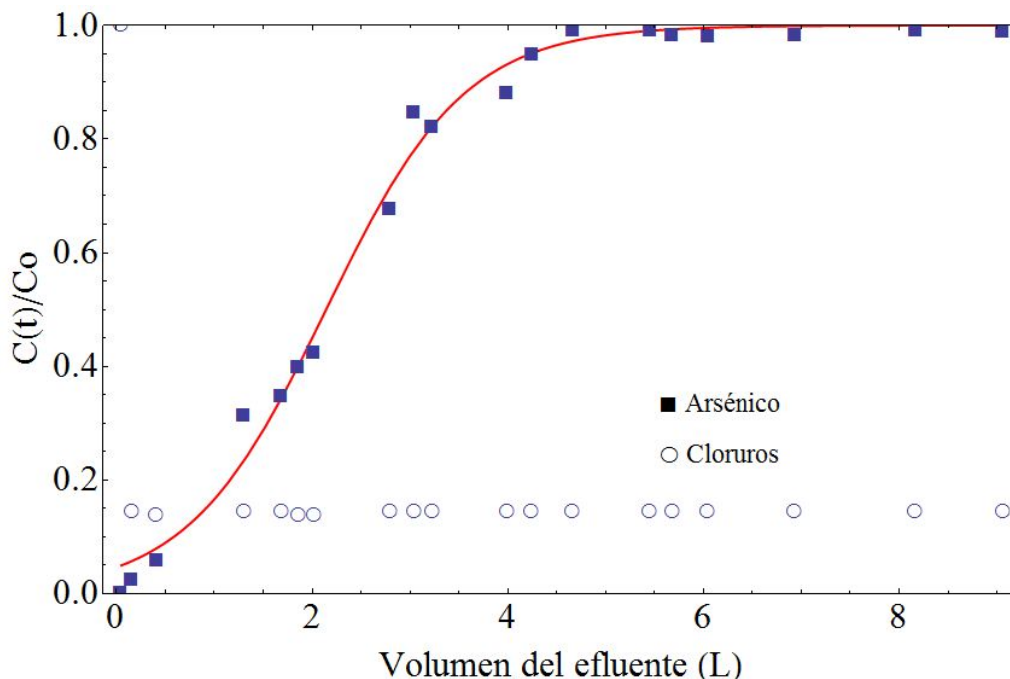
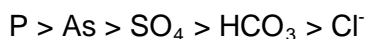


Figura 8.13. Curva de rompimiento para la adsorción de arsénico y cloruros.

Los resultados encontrados sugieren un orden de afinidad del GEH para la adsorción de iones presentes en el agua de pozo de la siguiente forma,



Como se mostró en la Tabla 8.5 la capacidad de adsorción de arsénico sobre GEH varió de 6 a 6.24 mg As g⁻¹ GEH al aumentar el tamaño de cama. Sin embargo, en presencia de los iones encontrados en el agua de pozo y reportados en la Tabla 8.10, la capacidad de adsorción de arsénico disminuyó a 0.16 mg As g⁻¹ GEH lo cual muestra una considerable disminución de la capacidad de adsorción de arsénico. Este efecto se atribuye a la cantidad de iones presentes en el agua de pozo, ya que las condiciones bajo las cuales se realizaron los estudios fueron similares.

Los porcentajes de remoción con respecto a la concentración de los iones mostrados en la Tabla 8.10 son de 50 % para el arsénico, 67 % para fosfatos, 24 % para sulfatos, 7 %

para bicarbonatos y 0 % para cloruros. Por lo cual la saturación del GEH ocurre a volúmenes menores que los encontrados en ausencia de iones, como fueron mostrados en la sección 8.6.1.

Estos resultados indican que el uso del GEH para el agua de estos pozos no es viable sin ningún tratamiento previo, por lo cual se sugiere utilizar algún método para la eliminación de las sales presentes en el agua, como pueden ser las resinas de intercambio iónico.

8.7 Conclusiones

Los resultados encontrados en el estudio del efecto de las sustancias húmicas sobre las curvas de rompimiento muestran que, la presencia de sustancias húmicas (tratamientos AH y AF) produce un decremento en el volumen de saturación y un aumento en la longitud de la zona de transferencia. La adición de sustancias húmicas en los tratamientos AH y AF, muestran una disminución en la capacidad de adsorción así como del volumen de rompimiento, lo cual puede ser explicado por el hecho de que las sustancias húmicas pueden estar compitiendo con el As (V) por los sitios de adsorción del GEH, así como la formación de complejos entre las sustancias húmicas y arsénico, impactando en la capacidad de adsorción de As sobre el GEH.

El estudio del efecto de la concentración de arsénico en el influente muestra que al incrementar la concentración de arsénico el proceso de adsorción alcanzó un volumen de saturación y un volumen de rompimiento más pequeño, lo cual se debe a un mayor gradiente de concentración de arsénico, puesto que los sitios de adsorción son ocupados más rápidamente. Cuando se presenta una menor concentración de As (V) en el influente SMO la forma de la curva de rompimiento presentó una pendiente más pequeña, por lo que el volumen de saturación es mayor. Por otro lado la capacidad de adsorción aumentó ligeramente con el incremento de la concentración en el influente, esto es explicado debido a que existe un mayor gradiente de concentración, lo que provee una mayor fuerza conductora que sobrepasa la resistencia a la transferencia de masa.

En el estudio del efecto de la profundidad de cama se encontró que al incrementar la profundidad de cama, aumentó el porcentaje de remoción de As (V) así como la capacidad de adsorción. Esto es debido al incremento en el área superficial de GEH, lo cual proporciona una mayor cantidad de sitios de adsorción.

De forma general se considera que los modelos que presentaron mejor ajuste para todos los casos fueron los modelos de Thomas y Belter. Se encontró que el modelo de Thomas, en los sistemas probados, sobreestima la capacidad de adsorción de las columnas de filtración.

El perfil de pH para los tratamientos SMO, AH y AF, cayó hasta un pH de alrededor de 4. Este efecto fue atribuido a la cantidad de cloro presente en el GEH, el cual disminuyó el pH de la solución por la liberación lenta de iones Cl^- , produciendo una diferencia de carga entre la superficie del GEH y la solución, lo que produce la liberación de protones de la superficie del GEH. Por otro lado los resultados obtenidos sugieren que las sustancias húmicas pudieran estar actuando como buffer en los tratamientos debido a que amortiguaron la variación de pH durante la curva de rompimiento.

Debido a la cantidad de sales presentes en el agua de pozo, la capacidad de adsorción de arsénico sobre GEH se ve disminuida drásticamente, por lo cual se considera que el uso del GEH para el agua de estos pozos no es viable si no se le da un tratamiento previo al agua de pozo. Por lo cual se sugiere utilizar un método de eliminación de sales.

9 Regeneración

9.1 Introducción

La desorción del adsorbato enlazado fuertemente a menudo tarda más para alcanzar el equilibrio que la adsorción. Varios factores contribuyen en los mecanismos de adsorción desorción tales como la composición de la solución, tiempo y naturaleza del enlace de adsorción (Cai et al., 2001).

Algunos autores (Fuller et al., 1993) han determinado que la razón de desorción de As (V) sobre minerales férricos está directamente relacionado con el incremento del pH, esto es, al incrementar el pH se incrementa la desorción rápidamente durante las primeras horas, seguido de una desorción lenta cuando el mecanismo controlante de desorción está limitado por la difusión de As (V) de los poros dentro de los agregados del mineral.

Elkhatib et al. (1984) reportaron que el As (III) fue desorbido lentamente por cinco suelos, en donde el As (III) fue puesto en contacto durante 24 h con una solución de NaOH. Además la adición de un ion altamente competitivo como los iones OH aumenta la desorción de arsénico (Darland et al., 1997). Estos autores mostraron que en experimentos de columna a un pH de 4.5 y con 0.1 M de NaOH alrededor del 60 % de arsénico fue recuperado. Lin y Puls, (2000) investigaron la desorción de arsénico (III) y (V) con minerales de arcilla, donde la desorción de arsénico varió dependiendo del tipo de arcilla mineral y la especie de arsénico.

Por otro lado, la concentración inicial de arsénico es un factor importante en la cantidad de arsénico desorbido. Puls y Powel (1992), midieron la desorción de arsénico (V) de la

ferridrita en experimentos de columna con soluciones sin iones competitivos variando la concentración inicial de arsénico. Ellos encontraron que el porcentaje de arsénico desorbido fue directamente proporcional a la concentración inicial de arsénico (V).

En diversos estudios, las soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) han mostrado ser adecuadas para regenerar óxidos metálicos como adsorbentes como también las resinas (Donnert et al., 1999), donde se estudió la regeneración de la alúmina activada usando una solución de NaOH 0.5 M. Por otro lado, Zhu y Jyo, (2005) removieron fósforo de una resina, más del 90 % del fósforo fue removido del adsorbente en aproximadamente 20 volúmenes de cama usando una solución al 0.5 M de NaOH, además la capacidad de adsorción de este material no fue afectada negativamente por ciclos repetitivos de adsorción/desorción. Chitrakar et al., (2006) usaron akageneita para la adsorción selectiva de fosfato de agua de mar y este material fue regenerado con una solución de NaOH a 0.1 M sin pérdida de la capacidad de adsorción en 12 ciclos de adsorción y desorción. Blaney et al., (2007) han probado soluciones de NaOH de 0.5 - 1 M y NaCl de 0.5 a 1 M, y se ha encontrado que las eficiencias de desorción son mayores al 95 % después de 12 volúmenes de cama con NaOH.

9.2 Procedimiento experimental

La regeneración del adsorbente es esencial para su reutilización en la remoción de metales en el agua. El procedimiento experimental fue realizado con la finalidad de determinar si el GEH cargado podría ser regenerado. Después de que las columnas han sido cargadas con arsénico de los conjuntos de los experimentos previos, éstas fueron lavadas con 50 mL de agua destilada para remover cualquier impureza. Después las columnas fueron alimentadas por una solución de NaOH a 0.1 M, este flujo mantuvo una velocidad de 0.66 mL min^{-1} por 3 días para su regeneración, las muestras fueron colectas a diferentes tiempos durante este periodo. La eficiencia de regeneración (%) fue calculada utilizando la siguiente ecuación.

$$\text{Eficiencia de desorción} = \frac{m_{ad}}{m_{des}} \times 100\% \quad (9.1)$$

donde m_{ad} es la masa total de arsénico adsorbida al punto de saturación y m_{des} es la masa total de arsénico desorbida.

El proceso de desorción fue realizado para las columnas SMO, AF y AH.

9.3 Resultados

La eficiencia de desorción de cada columna experimental es mostrada en la Tabla 9.1. Estas eficiencias fueron determinadas calculando la cantidad total de arsénico desorbido entre la cantidad total de arsénico adsorbido sobre la columna. Los valores obtenidos de la eficiencia de desorción se encuentran en un rango de 84.88 - 99.38, la columna SMO tuvo la eficiencia más baja de desorción de arsénico (84.88 %), mientras la columna AF presentó la mayor eficiencia de desorción (99.38 %), y la columna AH presentó una eficiencia de desorción de 92 %.

Tabla 9.1. Eficiencias de desorción en mini-columnas experimentales.

Columna	Desorción (%)
SMO	84.88
AF	99.38
AH	92.00

La desorción de arsénico se vio afectada por la presencia de sustancias húmicas, particularmente por la presencia de ácidos fúlvicos, lo cual aumentó la eficiencia de desorción de 84.88 a 99.38 %. Esta evidencia sugiere que los enlaces de adsorción son más fuertes en ausencia de sustancias húmicas, mientras que en presencia de ellas el mecanismo de adsorción es más débil, lo cual es consistente con los resultados obtenidos

en el modelo Dubinin-Radushkevich el cual mostró que la energía de adsorción (E) es menor cuando se agregan sustancias húmicas, esto es que, tanto ácidos fúlvicos como ácidos húmicos disminuyen la energía de enlace, lo cual podría reflejarse en una mayor eficiencia de desorción. La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) provee información relacionada al mecanismo de adsorción, la cual distingue entre adsorción por intercambio iónico y adsorción física mostrada en el capítulo 5 de isotermas de adsorción.

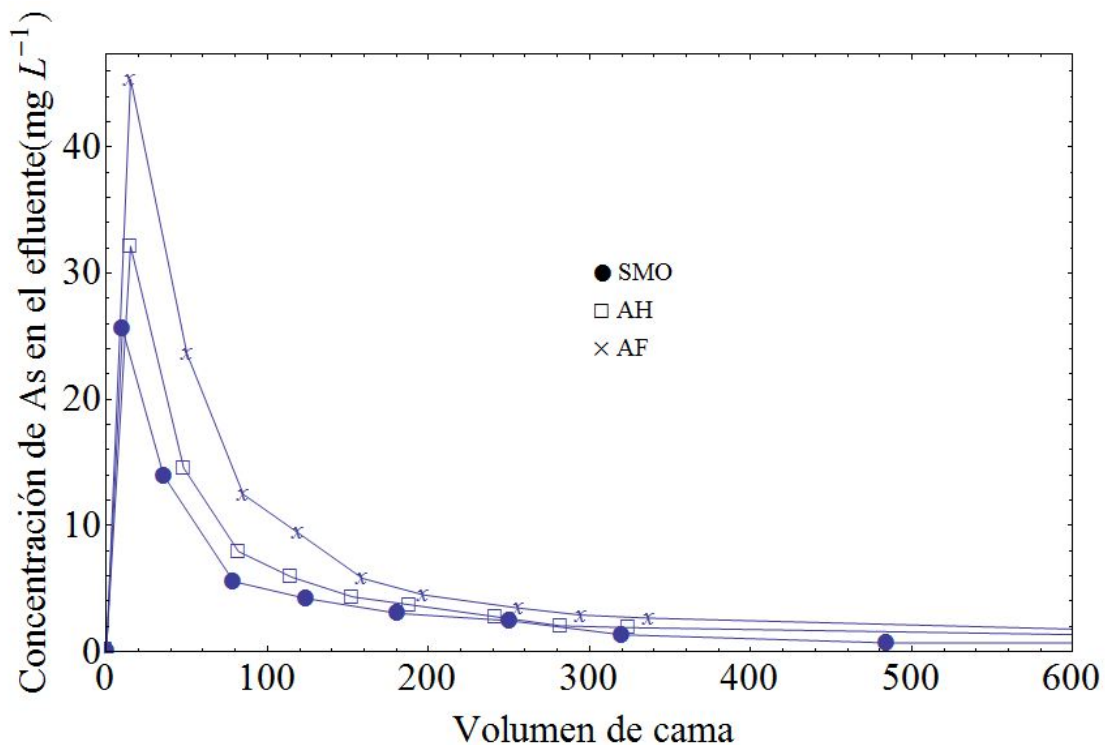


Figura 9.1. Curvas de desorción de arsénico para las columnas SMO, AF y AH.

Es evidente de la Figura 9.1 y la Tabla 9.1, que en la columna cargada con arsénico sin presencia de sustancias húmicas, el arsénico es más fuertemente retenido que en presencia de sustancias húmicas.

Joshi y Chaudhuri, (1996) usaron una solución de NaOH a 0.2 M para desorber 94 - 99 % de arseniato en arena recubierta de hierro, mientras que Gosh y Yuan (1987) usaron una

solución de NaOH a 0.5 M para remover arseniato de alúmina activada. Las eficiencias de remoción en este estudio fueron más bajas que las eficiencias presentadas en materiales de hidróxido de fierro (<70 %). Jackson y Miller, (2000) encontraron que los iones hidróxido son los más efectivos desorbentes (>80 %) para As (V) adsorbido sobre la ferrihidrita y goethita, encontrando que la eficiencia de remoción fue más baja cuando la cristalinidad del material fue mayor. Los resultados presentados en este estudio concuerdan con los resultados encontrados en la literatura para materiales de hidróxido de fierro.

En el presente estudio se determinó fierro disuelto mediante el método estandarizado 3500-Fe-D Método de Fenantrolina, cuyos límites de detección se encuentran entre 0.2 y 10 mg L⁻¹, bajo estos límites ninguna muestra presentó contenido de hierro disuelto, por lo que no sobrepasan 0.3 mg L⁻¹ que es el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

Los resultados obtenidos indican que el material podría ser regenerado y reusado si se desea. Únicamente un ciclo de carga de arsénico fue realizado para cada columna, por lo que el efecto del adsorbente reutilizado sobre la capacidad de adsorción no ha sido cuantificado hasta el momento.

9.4 Conclusiones

Cada experimento de desorción en columna fue llevado a cabo por la adición de una solución de NaOH a 0.1 M. El arsénico (V) fue exitosamente desorbido de las tres columnas (SMO, AF y AH), con una eficiencia de desorción en un rango de 84.88 a 99.38 %. La columna que contenía ácidos fúlvicos presentó una eficiencia de desorción más alta que las columnas con ácidos húmicos (AH) y sin materia orgánica (SMO), lo cual podría ser debido a que presentó una energía de adsorción más pequeña ($E = 4.429 \text{ kJ mol}^{-1}$) que las columnas AH y SMO. Por otro lado la columna de AH presentó una eficiencia de

desorción mayor que la columna SMO, lo cual es consistente con las energías de adsorción encontradas ($6.421 \text{ kJ mol}^{-1}$ para AH y $7.480 \text{ kJ mol}^{-1}$ para SMO).

El adsorbente no fue reutilizado para determinar la capacidad de adsorción después de la regeneración. Finalmente, no hubo evidencia de que hubiera fierro disuelto en el efluente, esto presenta una ventaja importante del GEH como un adsorbente sobre algunos otros adsorbentes como la alúmina activada, ya que se ha probado que la alúmina libera Al (III).

10 Análisis de similaridad

10.1 Introducción

El diseño apropiado de un proceso de adsorción requiere el desarrollo de un modelo que pueda describir la dinámica de adsorción en las mini-columnas para un adsorbente determinado (Dantas et al., 2011a, b; Delgado et al., 2006a; Lua y Yang, 2009). La ausencia de un modelado exacto y eficiente necesita del uso de datos a partir de unidades experimentales para desarrollar el nuevo proceso a una diferente escala. El diseño empírico, a menudo necesita del uso de unidades para el desarrollo de experimentación del proceso, lo cual tiende a ser muy costoso además de requerir de una gran cantidad de tiempo (Siahpoosh et al., 2009). Un modelo predictivo que utiliza parámetros de equilibrio y cinéticos, provee en principio un método para estimar la capacidad dinámica de la columna sin necesidad de una experimentación extensiva.

10.1.1 Método de escalamiento de mini-columnas de adsorción

Un método rápido para el escalamiento en los estudios de mini-columnas de adsorción, es conocido como; pruebas rápidas de columnas de pequeña escala (RSSCT por sus siglas en inglés), este método es comúnmente empleado en la literatura. Las principales ventajas de usar este procedimiento de escalamiento son; llevar a cabo pruebas

experimentales en una fracción de tiempo en comparación con el requerido para un prototipo piloto.

Otra ventaja de usar el escalamiento RSSCT, implica que el volumen de agua requerido para desarrollar las pruebas a pequeña escala es mucho menor que el volumen requerido para las pruebas piloto, por lo tanto, estas pruebas pueden llevarse a cabo en el laboratorio. Por lo que al reemplazar los estudios de pruebas piloto por el estudio a pequeña escala se reduce de manera significativa el costo y el tiempo requeridos para la experimentación.

En el método RSSCT, los modelos matemáticos son usados para pasar de pequeñas escalas a grandes escalas y viceversa los procesos de adsorción, manteniendo una similaridad entre el desempeño de las columnas. Si la similaridad es mantenida, el RSSCT, el cual usa un tamaño de partícula más pequeño que el tamaño de partícula a gran escala, tendrá los mismos perfiles de rompimiento en las columnas de gran escala. De la misma manera, el RSSCT es usado para obtener las variables de diseño tales como el tiempo de contacto de la cama vacía (EBCT) y el tiempo de operación de las columnas.

En el desarrollo de las ecuaciones de escalamientos, se requiere que tres condiciones sean satisfechas para obtener la similaridad (Crittenden et al., 1986, 1987, 1991). Estas son;

1. Las condiciones de frontera de los procesos a pequeña y a gran escala deben tener los mismos valores adimensionales en las ecuaciones diferenciales adimensionales.
2. Los parámetros adimensionales en las ecuaciones diferenciales adimensionales deben ser iguales en los procesos a pequeña y gran escala.
3. No debe haber cambio en los mecanismos que pueden ocurrir cuando se aumenta el tamaño del proceso.

Por lo tanto, la similaridad en la operación de pequeña escala y las columnas de escala piloto son logradas mediante la correcta selección de la carga hidráulica, el EBCT y el tamaño de partícula. Por lo tanto las dos columnas serán similares con respecto a las

difusividades superficiales, densidad del fluido, temperatura y concentración, para poder lograr curvas de rompimiento similares.

Existen dos formas en las cuales se lleva a cabo los diseños mediante el escalamiento RSSCT, dependiendo si la difusividad superficial depende o no del tamaño de la partícula. Las pruebas de difusividad constante (CD-RSSCT) asumen que no existe una relación entre la difusividad superficial y el tamaño de la partícula del adsorbente, mientras que las pruebas de difusividad proporcional (PD-RSSCT) asumen que existe una relación lineal entre la difusividad superficial y el tamaño de partícula del adsorbente.

Los adsorbentes porosos tienen una gran área superficial y el transporte de masa de la solución al adsorbente tiene lugar a través de la difusión de película y la difusión de poro. La adsorción de un contaminante es más alta en la superficie externa del adsorbente y menor en el interior, lo cual crea un gradiente de concentración que permite la adsorción en el medio poroso (Crittenden et al., 1987).

En años recientes los máximos niveles permitidos de arsénico en agua potable han sido disminuidos por la agencia de protección ambiental de 0.05 a 0.01 mg L⁻¹, debido a los efectos nocivos del arsénico (Kunzru et al., 2005). Los estudios de RSSCT han sido utilizados para escalar columnas de distintos medios adsorbentes para remover oxianiones de uranio, antimonio, fósforo, arsénico y vanadio. Ha sido observado que el RSSCT tiene la capacidad de escalar las columnas usadas en la remoción de arsénico (Kunzru et al., 2005).

10.2 Grupos adimensionales

El desarrollo de los modelos de flujos dispersivos y difusión superficial de poro DFPSDM incorpora los siguientes mecanismos;

- Flujo advectivo.
- Difusión y dispersión.
- Resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida.

- Adsorción local en el equilibrio en la superficie exterior del adsorbente.
- Difusión superficial.
- Difusión de poro.

Un análisis dimensional de DFPSDM indica que los grupos adimensionales importantes son Dg_p , Dg_s , St , Ed_s , Ed_p y Pe (ver Tabla 10.1).

Tabla 10.1. Grupos adimensionales importantes en el escalamiento de la columna.

Número adimensional	Definición
$Dg_p = \frac{\varepsilon_p(1-\varepsilon)}{\varepsilon}$	Parámetro de distribución de poro. ε es la porosidad y ε_p es la porosidad de partícula.
$Dg_s = \frac{\rho(1-\varepsilon)q_e}{\varepsilon C_0}$	Parámetro de distribución de la superficie, este parámetro representa la razón de la masa del adsorbato en la fase sólida a la masa del adsorbato en la fase líquida, bajo condiciones de equilibrio. ρ es la densidad del agua, ε es la porosidad, q_e es la capacidad máxima de adsorción y c_0 es la concentración inicial de arsénico.
$Re_D = \frac{2v\rho R}{\varepsilon\mu}$	Número de Reynolds, representa la razón entre fuerzas convectivas y fuerzas viscosas, v es la velocidad del flujo, ρ es la densidad del agua, R es el radio de la partícula, ε es la porosidad y μ es la viscosidad del agua.
$Sc = \frac{\mu}{D_L\rho}$	Número de Schmidt, representa la razón entre la difusividad viscosa y difusividad másica. μ es la viscosidad del agua a 25°C, D_L es difusividad líquida libre y ρ es la densidad del agua.

$Pe_D = Re_D Sc$	<p>Número de Peclet, representa la razón entre transporte advectivo y la difusividad líquida libre. Re es el número de Reynolds y Sc es el número de Schmidt.</p>
$Sh = \frac{k_f(2R)}{D_L}$	<p>Número de Sherwood, representa la razón entre el transporte de película y difusividad líquida libre. K_f es el coeficiente de transferencia de película, R es el radio de la partícula y D_L es difusividad líquida libre.</p>
$St_L = \frac{Sh}{Re_L Sc} = \frac{k_f L(1-\varepsilon)}{vR\varepsilon}$	<p>Número de Stanton, es la razón de Sh/Pe, representa la razón de la velocidad de transporte masa de película sobre transporte advectivo.</p>
$Ed = \frac{LD_s Dg_s}{vR^2}$	<p>Módulo de difusión, representa la razón de velocidad de transporte de masa de la difusión superficial a la transporte advectivo. L es longitud de cama, D_s es la difusividad superficial, Dg_s es el parámetro de distribución de superficie, v es la velocidad del flujo y R es el radio de la partícula,</p>
$Bi = \frac{Rk_f}{2D_p}$	<p>Número de Biot. Representa la razón de la velocidad de transporte de la difusión de película a la difusión superficial.</p>

Los parámetros físicos y de operación necesarios para determinar los números adimensionales están dados en la Tabla 10.2.

Tabla 10.2. Parámetros físicos y de operación usados en la determinación de los números adimensionales.

Parámetro	Unidad	SMO	AH	AF
ρ_a	(kg m^{-3})	1150	1150	1150
ε		0.4	0.4	0.4
R	(m)	0.00065	0.00065	0.00065
D_c	(cm)	1.8	1.8	1.8
L_c	(m)	0.00668	0.00668	0.00668
EBTC	(s)	154.55	154.55	154.55
v_s	(m s^{-1})	4.39E-05	4.39E-05	4.39E-05
Q_{flujo}	($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	0.67	0.67	0.67
BVFmax		18665	13194	15435
$\text{Vol}_{\text{saturación}}$	(L)	31.73	22.43	26.24
$t_{\text{transcurrido}}$	(días)	32.89	23.25	27.20
ΔP	(kPa)	-0.0215	-0.0215	-0.0215
$K_{\text{permeabilidad}}$	(m^2)	1.22E-11	1.22E-11	1.22E-11
D_s	($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	7.27E-10	7.27E-10	7.27E-10
D_L	($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	9.05E-10	9.05E-10	9.05E-10
k_f	(m s^{-1})	7.96E-06	7.96E-06	7.96E-06
1/n		0.221	0.193	0.333
$K_{\text{freundlich}}$	$\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	2.589	1.801	1.583
C_o	(mg L^{-1})	0.800	0.800	0.800
Q_e	(mg g^{-1})	2.464	1.725	1.470
τ		2.276	2.276	2.276
ε_p		0.720	0.720	0.720
D_p	($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	2.86E-10	2.86E-10	2.86E-10

*Las abreviaciones de los parámetros son descritas en el apéndice 1.

La Tabla 10.2 muestra los datos relevantes para las pruebas de mini-columnas realizadas en laboratorio. La primera columna de esta tabla representa los datos obtenidos en las

mini-columnas sin materia orgánica. La segunda y tercera columnas presentan los datos de las mini-columnas en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos.

Para la determinación de los números adimensionales mencionados anteriormente es necesario la determinación de los siguientes parámetros.

El coeficiente de transferencia de película k_f se encuentra mediante el uso de correlaciones experimentales. Para $Re(\varepsilon/(1-\varepsilon)) < 100$ (Tanaka, 2013), la cual se muestra en la Ec. (10.1).

$$Sh = 1.85 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (10.1)$$

donde al obtener Sh podemos determinar k_f .

El coeficiente de difusión de poro para esferas altamente porosas, esta dado por la Ec. (10.2) (Hoelzel et al., 1979);

$$D_p = \frac{\varepsilon_p D_L}{\tau} \quad (10.2)$$

donde ε_p es la porosidad de partícula, D_L es la difusividad líquida libre y τ es el factor de tortuosidad que puede ser estimado mediante la Ec.(9.3) (Levan et al., 1997);

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (10.3)$$

Finalmente, la caída de presión por unidad de longitud a través de la mini-columna es determinada mediante la ecuación de Darcy, la cual está dada por la Ec. (10.4).

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{\mu}{K} v \quad (10.4)$$

donde K es la permeabilidad hidráulica, μ es la viscosidad cinemática, v es la velocidad de flujo y L es la profundidad de cama (reportadas en la Tabla 10.2).

En la Tabla 10.3 se resumen los valores para los números adimensionales encontrados a partir de las ecuaciones anteriores para las mini-columnas de filtración realizadas en la sección anterior.

Tabla 10.3. Números adimensionales para las mini-columnas.

Número adimensional	SMO	AH	AF
Pe_D	157.5881	157.5881	157.5881
Dg_s	4620.7898	3234.531	2755.568
St	1.1189	1.1189	1.1189
Ed_s	484.1408	338.8963	288.7132
Bi_s	18.0760	18.0760	18.0760
Sh	11.4387	11.4387	11.4387
Sc	993.3702	993.3702	993.3702
Re_r	0.1586	0.1586	0.1586

La Tabla 10.3 muestra los números adimensionales relevantes para las pruebas SMO, AH y AF. Es posible observar en esta tabla que la mayoría de los números adimensionales se mantuvieron para todos los tratamientos realizados, excepto el parámetro de distribución de superficie (Dg_s) y el módulo de difusión (Ed_s). Esto es debido a que la presencia de

materia orgánica afecta los parámetros del modelo de Freundlich, (disminuyendo la capacidad de adsorción), los cuales son usados para calcular el Dg_s . Esto nos indica que la masa del arsénico sobre la fase sólida del adsorbente en relación a la fase líquida disminuye en presencia de materia orgánica, esto ocurre por una disminución en la masa del arsénico sobre la fase sólida, dando un incremento en la masa del arsénico en la solución. Por otro lado la disminución del módulo de difusión indica que al introducir materia orgánica al sistema, el transporte advectivo se vuelve más importante con respecto a la transferencia de masa en la superficie debido a una disminución en la capacidad de adsorción.

10.3 Escalamiento

El método de escalamiento rápido, afirma que es posible tener una completa similaridad al igualar los Ed y Pe de pequeña y gran escala únicamente. Al igualar estos números es posible determinar los tiempos de contacto de la columna como se muestra en la Ec. (10.5). Los subíndices SS significan pequeña escala, mientras que los subíndices LS significan gran escala.

$$\frac{EBTC_{SS}}{EBTC_{LS}} = \left[\frac{R_{SS}}{R_{LS}} \right]^2 \frac{D_{s,SS}}{D_{s,LS}} = \frac{t_{SS}}{t_{LS}} \quad (10.5)$$

donde EBTC es el tiempo de contacto en la cama, R es el radio de la partícula, D_s es la difusividad superficial y t es el tiempo de operación al punto de saturación. Si la difusividad superficial no depende del diámetro de la partícula (difusividad constante), la Ec. (10.5) se simplifica como se muestra en la Ec. (10.6).

$$\frac{EBTC_{SS}}{EBTC_{LS}} = \left[\frac{R_{SS}}{R_{LS}} \right]^2 = \frac{t_{SS}}{t_{LS}} \quad (10.6)$$

En cambio si la difusividad superficial depende linealmente del tamaño de partícula la Ec. (10.6) es reescrita como la Ec. (10.7).

$$\frac{EBTC_{SS}}{EBTC_{LS}} = \left[\frac{R_{SS}}{R_{LS}} \right] = \frac{t_{SS}}{t_{LS}} \quad (10.7)$$

donde la razón t_{SS}/t_{LS} nos permite encontrar el tiempo requerido para llevar a cabo una prueba a gran escala.

Sí la difusividad superficial es constante, los números adimensionales Pe y St pueden también permanecer constantes. Por lo tanto la carga hidráulica de pequeña y gran escala se encuentra relacionada con el tamaño de partícula, al igualar dichos números, representados por la Ec. (10.8).

$$\frac{v_{SS}}{v_{LS}} = \frac{R_{LS}}{R_{SS}} \quad (10.8)$$

donde R es el radio de la partícula y v es velocidad superficial. Por otro lado, sí la difusividad depende del tamaño de partícula, la carga hidráulica es sobreestimada por la ecuación anterior. Por ello, si el flujo se encuentra en la región de dispersión mecánica ($200 < Re Sc < 2 \times 10^5$), la razón del Re mínimo deseable y el Re a gran escala puede ser utilizado para realizar el escalamiento, obteniéndose la siguiente Ec. (10.9).

$$\frac{v_{SS}}{v_{LS}} = \frac{R_{LS}}{R_{SS}} \frac{Re_{SS}}{Re_{LS}} \quad (10.9)$$

Por lo tanto si la difusividad superficial es constante, el escalamiento se puede realizar mediante las Ec. (10.6) y (10.8). Si la difusividad superficial depende linealmente del tamaño de partícula el escalamiento se hace mediante las Ec. (10.7) y (10.9). En este trabajo se utilizará la aproximación de difusividad constante debido a que ha sido encontrado que este método es más adecuado para la adsorción sobre GEH que la aproximación alternativa de difusividad proporcional (Sperlich et al., 2005; Sperlich 2010). La distribución de tamaño de partícula para el GEH dada por el fabricante va de 0.32 a 3 mm. El tamaño de partícula seleccionado para realizar el escalamiento es de 2.4 mm.

Como se espera en el escalamiento mediante RSSCT, la Ec. (10.8) garantizó que los números de Reynolds a pequeña y gran escala sean los mismos. Además puesto que la difusividad líquida libre es la misma, también los números de Schmidt son los mismos para ambas escalas. En consecuencia el número de Peclet basado en el tamaño de partícula será idéntico. Por otra parte el valor estimado para el número de Biot, fue de 18 para todos los casos de estudio. Si el número de Biot incrementa, entonces la transferencia de masa en la película comenzará a ser más rápida comparada a la transferencia de masa intrapartícula. Como regla, la transferencia de masa por difusión superficial controla la velocidad de adsorción para valores de $Bi > 50$, y la difusión de película controlará la velocidad de adsorción si $Bi < 0.5$. En el rango de $0.5 < Bi < 50$, ambos mecanismos son relevantes para la velocidad de adsorción promedio (Sontheimer et al., 1998; Cui et al., 2013; Worch E., 2012). Por lo tanto, en todos los casos se tiene que tanto la difusión intrapartícula como la difusión de poro son importantes en el proceso de adsorción.

A partir del diseño con RSSCT se obtuvo que el número de Schmidt es de 993 y el producto $Re Sc$ es de 157, por lo tanto el $Re*Sc$ se encuentra por debajo de la región de dispersión mecánica ($200 < Re Sc < 200000$) lo que implica hay muy poca dispersión. La carga hidráulica en el escalamiento aumentó en una razón de 22.7 veces en comparación con la carga hidráulica a pequeña escala. Por otra parte el valor calculado de la caída de presión por metro de longitud de la cama para todos los casos resultó menor a 0.785 kPa m^{-1} lo que indica que no se producirá un inundamiento con las dimensiones obtenidas para el tamaño de partícula seleccionado (Marcilla-Gomis 1998).

Para determinar las dimensiones del filtro para un caso en particular, se tomará una parcela de 2 hectáreas la cual se riega con una lámina de agua de 150 mm cada 21 días. Por lo tanto el volumen requerido para regar dicha parcela será de $3\ 000 \text{ m}^3$. Por lo que se propone que para reunir este volumen en 21 días será necesario un flujo volumétrico de 2.3 L s^{-1} . Los parámetros de diseño para la columna a gran escala encontrados usando la metodología del RSSCT están resumidos en la Tabla 10.4.

Tabla 10.4. Parámetros encontrados usando RSSCT para los diferentes tratamientos.

Parámetro	Unidad	Escalamiento		
		SMO	AH	AF
R	(m)	0.002	0.002	0.002
D _c	(m)	1.813	1.813	1.813
L _c	(m)	2.000	2.000	2.000
EBTC	(s)	2231.702	2231.702	2231.702
v _s	(m s ⁻¹)	0.001	0.001	0.001
V _{flujo}	(cm ³ min ⁻¹)	0.002	0.002	0.002
BVFmax		1.839E+07	1.300E+07	1.520E+07
Vol _{saturación}	(L)	9.498E+07	6.714E+07	7.854E+07
t _{operación}	(días)	474.905	335.703	392.722
ΔP/L	(kPa m ⁻¹)	-0.658	-0.658	-0.658
K	(m ²)	1.22E-9	1.22E-9	1.22E-9

*Las abreviaciones de los parámetros son descritas en el apéndice 1.

Los valores de EBCT para gran escala, fueron calculados a partir de igualar los módulos de difusión a pequeña y gran escala como lo indica el método de RSSCT (ver Ec. (10.6)). Una vez obtenido el EBCT para gran escala y propuesto el flujo necesario para satisfacer las condiciones mencionadas se determinó el volumen de cama necesario. La Tabla 10.4 muestra los datos obtenidos mediante el escalamiento por RSSCT. Como se observa en la Tabla 10.4, se propone que, para lograr la similaridad entre las mini-columnas y el prototipo de filtración, una altura de 2 m y un diámetro de 1.81 m. El tiempo de operación predicho de 15 a 11 meses al incluir materia orgánica al sistema con un tiempo de contacto de la cama de 37 min. Además se predice una caída de presión por metro de longitud de 0.658 kPa m⁻¹ que se encuentra dentro del rango sugerido por la literatura (Marcilla-Gomis, 1998). Es posible ver en la Tabla 10.4 que la presencia de sustancias húmicas no influye en la caída de presión en el sistema debido a que la permeabilidad se mantuvo constante bajo las concentración de ácidos húmicos y fúlvicos utilizados, sin embargo el tiempo de operación de la columna se ve afectado por ácidos húmicos y

fúlvicos, presentando una disminución de 17 y 29 % para los tratamientos AF y AH respectivamente.

10.4 Conclusiones

La prueba de mini-columnas de cama fija fue realizada y se empleó el método de RSSCT para estimar las dimensiones de un prototipo con curvas de rompimiento similares. Las ecuaciones de escalamiento se derivan de la similaridad de los parámetros adimensionales relevantes. El tamaño de partícula en las pruebas de mini-columnas usadas fue menor que el tamaño de partícula propuesto para el diseño del escalamiento. La elección del tamaño de partícula y el flujo volumétrico requerido para satisfacer las necesidades de agua determinaron los parámetros de diseño tales como EBCT y las dimensiones de la columna de filtración, de tal forma que se probó disminuir la cantidad de arsénico por debajo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, para los grandes volúmenes de agua requeridos en el riego agrícola por medio de filtros de cama fija es una solución viable.

Los resultados indican que el filtro de cama fija requerido para tratar los grandes volúmenes de agua requeridos para riego, debe tener un diámetro de partícula de 20 mm, con un diámetro de 1.8 m y una altura de 2 m. Para las concentraciones de materia orgánica analizadas y encontradas en el agua de pozo se estima que tiempo de vida del filtro debe ser superior a los 330 días y el filtro será capaz de tratar al menos $67 \times 10^6 \text{ m}^3$ de agua antes del rompimiento con un tiempo de contacto de 36 min, lo que cumple con los requerimientos para el riego agrícola.

11 Conclusiones generales

El análisis químico elemental del GEH reveló que el GEH es un mineral sin estructura cristalina definida con más de dos átomos de oxígeno por cada átomo de hierro. Las micrografías SEM mostrarán que el tamaño de partícula tiene una distribución regular con una superficie poco granulosa y suave.

La capacidad de adsorción del GEH fue evaluada a través del ajuste de los datos experimentales con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. Los resultados indican que el mejor ajuste fue con el modelo de Freundlich además de que la capacidad de adsorción incrementó con la temperatura. En presencia de sustancias húmicas los resultados mostraron que la capacidad de adsorción disminuyó, mostrando una menor capacidad de adsorción en presencia de AF, seguida de AH sugiriendo una adsorción física ($\Delta G_0 \leq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$). En la literatura técnica, se sugiere que la disminución de la capacidad de adsorción de As (V) sobre GEH puede ser debido a que las sustancias húmicas compiten con los sitios de adsorción del GEH con el As ó que el As forme complejos con las sustancias húmicas, pudiendo presentarse una combinación de ambos mecanismos.

La cinética de adsorción fue evaluada comparando el ajuste de los datos experimentales con los modelos de primer y segundo orden. Se encontró que el 95 % del As (V) en el

tratamiento SMO fue adsorbido dentro de los primeros 90 min, ajustándose mejor al modelo de segundo orden. Por otro lado al adicionar sustancias húmicas, se encontró una disminución en la constante de velocidad de adsorción con respecto al caso SMO. Este efecto puede ser debido al alto contenido de grupos funcionales con oxígeno en la materia orgánica, pudiendo formar complejos entre la materia orgánica y el As, lo que permitiría que el As (V) siguiera soluble en el medio sin ser adsorbido. Por otro lado se sabe que los grupos carboxil e hidroxil de las sustancias húmicas forman complejos estables con los metales, lo que hace probable la formación complejos con el As disuelto así como con la superficie del GEH.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de la presente tesis muestran que la capacidad de adsorción de As (V) sobre GEH disminuye hasta en un 44 % en presencia de sustancias húmicas. El mecanismo de interacción propuesto en la literatura implica el intercambio de ligandos de los grupos hidroxilos contenidos en la materia orgánica con el As (V).

Los resultados del efecto de los aniones; fosfatos, bicarbonatos, sulfatos y cloruros sobre la capacidad de adsorción de As (V) en GEH mostraron que, la capacidad de adsorción de As (V) fue mayormente afectada por la cantidad de fosfatos presentes en el agua, debido a que estos compuestos son químicamente similares a los arsenatos, y esto produce una competición por los sitios de adsorción sobre el GEH.

En la regeneración del GEH se encontró una eficiencia de remoción superior al 84 % para todos los casos. Por otro lado la energía de adsorción disminuyó en presencia de sustancias húmicas y aumentó la eficiencia de remoción. En particular se encontró que las energías de adsorción tienen la siguiente jerarquía $E_{AF} < E_{AH} < E_{SMO}$.

De las pruebas realizadas no hubo evidencia de liberación de fierro disuelto en el agua tratada, por lo que, el GEH presenta una ventaja respecto a otros adsorbentes comerciales.

El efecto de la presencia de sustancias húmicas sobre la capacidad de adsorción en filtros de columna mostró que, el volumen de saturación y la capacidad de adsorción

disminuyeron en presencia de sustancias húmicas. Este efecto está relacionado con el hecho de que las sustancias húmicas pueden estar compitiendo con el As (V) por los sitios de adsorción así como la formación de complejos entre sustancias húmicas y As.

Al incrementar la concentración de As (V) en el influente utilizado en las minicolumnas se observó una disminución en el volumen de saturación y de rompimiento, debido al mayor gradiente de concentración de arsénico, lo cual permite ocupar más rápidamente los sitios de adsorción del GEH. Por otro lado la capacidad de adsorción de As (V) aumentó con el incremento de la concentración de As (V) en el influente.

Al aumentar la profundidad de cama y por consecuencia el área superficial del GEH, aumenta la capacidad de adsorción, debido a una mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción.

En todas las pruebas realizadas en las minicolumnas se encontró que los modelos de Thomas y Belter describen mejor los datos experimentales, donde el modelo de Thomas sobreestimó la capacidad de adsorción en todos los casos.

Los resultados del perfil de pH para todos los tratamientos muestran que el pH disminuyó de 7.4 a un pH alrededor de 4. Este efecto está relacionado a la cantidad de cloro presente en la superficie del GEH, el cual disminuyó el pH de la solución por la liberación lenta de iones Cl^- , produciendo una diferencia de carga entre la superficie del GEH y la solución, dando lugar a la liberación de protones de la superficie del GEH. Por otro lado este efecto estuvo menos marcado en presencia de sustancias húmicas, lo que sugiere que pueden estar actuando como buffer.

En el estudio del efecto de agua de pozo se observó una disminución drástica en la capacidad de adsorción de GEH, debido a la presencia de otros iones en el agua. Este resultado sugiere que el uso de GEH para la adsorción de As (V) en aguas de pozo no es una opción viable si no se da un tratamiento previo al agua de pozo.

Finalmente se realizó un estudio de similaridad mediante el método RSSCT a fin de estimar las dimensiones de un prototipo con curvas de rompimiento similares a las

pruebas en minicolumna realizadas. La elección del tamaño de partícula y el flujo volumétrico requerido para satisfacer las necesidades de agua determinaron los parámetros de diseño tales como EBCT y las dimensiones de la columna de filtración, de tal forma que se probó que es posible disminuir la cantidad de arsénico por debajo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para los volúmenes de agua requeridos en el riego agrícola.

Los resultados indican que el filtro de cama fija requerido para tratar los volúmenes de agua para riego, debe tener un diámetro de partícula de 20 mm, un diámetro de columna 1.8 m y una altura de 2 m. Para las concentraciones de materia orgánica analizadas se estima que el tiempo de vida del filtro debe ser superior a los 330 días y el filtro será capaz de tratar al menos $67 \times 10^6 \text{ m}^3$ de agua antes de llegar al punto de rompimiento.

Trabajo a futuro

Este estudio indica que el GEH puede ser usado satisfactoriamente para remover As (V). Debido a su bajo costo, facilidad de uso, el GEH es una opción viable. Sin embargo existen diversas áreas que deben ser investigadas para la optimización del proceso, así como para el mejor entendimiento de los mecanismos de adsorción.

Se requiere el estudio del efecto de otros iones sobre la capacidad de adsorción del As sobre el GEH. La cinética del arsenato, fosfato, cloruros, bicarbonatos y sulfatos deben ser investigadas en soluciones binarias y ternarias. Este estudio mostrará efectos de competición de iones en los experimentos de columna para ayudar a procesos de modelación de filtros más completos.

A pesar de las ventajas que ofrece el GEH (bajo costo, fácil uso) este adsorbente no se produce en México, esto hace que los costos y el tiempo necesario para adquirir este producto se incrementen debido a los gastos de importación. Por lo tanto es necesario proponer como trabajo futuro sintetizar el GEH mejorando las propiedades adsorbentes de este material.

Anexo 1

Parámetro	Unidad	Descripción
ρ_{α}	(kg m^{-3})	Densidad del GEH
ε		Porosidad total
R	(m)	Radio de la partícula
D_c	(cm)	Diámetro de la columna
L_c	(m)	Longitud de la columna
EBTC	(s)	Tiempo de contacto de cama vacía
v_s	(m s^{-1})	Velocidad superficial del fluido
V_{flujo}	($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	Flujo volumétrico requerido
BVFmax		Número de camas máximas tratadas
$\text{Vol}_{\text{saturación}}$	(L)	Volumen en el punto de saturación

$t_{\text{transcurrido}}$	(días)	Tiempo de operación al punto de saturación
$\Delta P \text{ m}^{-1}$	(kPa m^{-1})	Caída de presión por metro de cama de adsorbente
$K_{\text{permeabilidad}}$	(m^2)	Constante de permeabilidad hidráulica
D_s	($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Difusión superficial
D_L	($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Difusión líquida libre
k_f	(m s^{-1})	Coefficiente de transferencia de película
$1/n$		Constante del modelo de Freundlich
$K_{\text{freundlich}}$	$\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	Constante del modelo de Freundlich
C_o	(mg L^{-1})	Concentración inicial del influente
q_e	(mg g^{-1})	Capacidad de adsorción en el equilibrio. Obtenida del modelo de Freundlich
τ		Tortuosidad
ε_p		Porosidad de partícula
D_p	($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Coefficiente de difusión de poro

12 Referencias

Ahmad, A.A., Hameed, B.H., 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* 175, 298–303.

Aksu, Z., Gonen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.* 39, 599–613.

Alarcón, T., E. Llorens, and M. Poch., 2011. Humedales Construidos: Una Alternativa Tecnológica para la Remoción de Arsénico del Agua Potable. *Tecnología de la Remoción del Arsénico del Agua*. Chihuahua.

Albert, L., *Toxicología Ambiental*, U.A.D, Editor. 2004: Chihuahua, México.

Anawa, H.M., Akai, J., Sakugawa, H., 2004. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere.* 54, 753-762.

Appelo, C.A.J., Van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C., Charlet, L., 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science and Technology* 36, 3096–3103.

Awual, R., El-Safty, S.A., Jyo, A., 2011. Removal of trace arsenic(V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent. *J. of environ. Science.* 23, 1947-1954.

Banerjee, K., Gary, L.A., Prevost, M., Shokoufeh, N., Jekel M., Gallagher, P., Blumenschein, C.D., 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 42, 3371 – 3378.

Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., Das, S.N., Chaudhury, G.R., 2009. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 161, 1427–1435.

Baskan, M.B., Pala, A., 2011. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination* 281, 396 – 403.

Bauer, M. and C. Blodau (2006). "Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils, and sediments." *The Science of the Total Environment* 354: 179-190.

Birgit, D., Rainer, W., Holger, W., 2004. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research* 38, 2948–2954.

Blaney, L. M., Cinar, S., SenGupta, A. K., (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research*, 41(7), 1603–1613.

Brechbühl, Y., Christl, I., Elzinga, e.J., Kretzschmar, R., 2012. Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: Combined ATR-FTIR and batch experiments. *J of Colloid and interface science.* 377, 313-321.

Bronstein, A. C., Spyker, D. A., Cantilena, L. R. Jr., 2006. "Annual Report of the American Association of Poison Control Centers' National Poison Data System (NPDS)." *Clinical Toxicology* 45 (8):815-917.

Bruno, J., Stumm, W., Wersin, P., Brandberg, F., 1992. On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T \frac{1}{4} 25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Cosmochim. Acta* 56, 1139–1147.

Buschmann, J., A. Kappeler, U. Lindauer, D. Kistler, M. Berg and L. Sigg (2006). Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environmental Science and Technology* 40(19): 6015-6020.

Buschmann, J., Berg, M., Stengel, C. and Sampson, M., 2006. Arsenic and manganese contamination in Cambodia: relation to micro-topography. Abstracts with Programs. *The Geological Society of America* 38(7), 438.

Cai, Y., (2001). Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements: Overview: In Y. Cai, D. C. Braids (eds.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. American Chemical Society Symposium Series, 835, 1-10

Camacho, L.M., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera, M.T., Villalba, M.L., Deng, S., 2011. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83, 211 – 225.

Cano, A.I., Aguilera, F., 2004. Arsenic in Groundwater: Natural Occurrence Guanajuato, México: Its Impacts and Low Cost Remediation. *Natural Arsenic in Groundwater*, *Chemosphere* 81, 175-189.

Carbonell-Barrachina, A. A., Burló-Carbonell, F.M., and Mataix-Beneito, J.J., 1995. Arsenic in the system soil - plant, (*Arsénico en el Sistema Suelo-Planta*). 82-86, University of Alicante, Spain, I.S.B.N.: 84-7908-192-9.

Carbonell-Barrachina, A. A., Signes-Pastor, A. J., Vázquez-Araújo, L., Burló, F., Sengupta, B., 2009. Presence of arsenic in agricultural products from arsenic-endemic areas and strategies to reduce arsenic intake in rural villages. *Mol. Nutr. Food Res.* 53, 531-541.

Chen, N., Zhang, Z.Y., Feng, C.P., Li, M., Chen, R.Z., Sugiura, N., 2011. Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination* 268, 76–82.

Chen, R., Zhi, C., Yang, H., Bando, Y., Zhang, Z., Sugiur, N., and Golberg, D., 2011. Arsenic (V) adsorption on Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *Journal of Colloid and interface Science* 359, 261-268.

Cornell, R. M. and U. Schwertmann (1996). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Weinheim, VCH.

Crittenden, J. C., 1991. Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *J. Am. Water Works Assoc.*, 83, 77–87.

Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., and Hand, D. W. 1986. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 58(4), 312–319.

Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., Hand, D. W., and Lykins, B. 1987. Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *J. Environ. Eng.*, 113, 243–259.

Cui H., Sua, Y., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K., 2013. Exceptional arsenic (III,V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO₂ spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling. *Water Research*, 47, 6258–6268.

Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr., I.J., de Azevedo, D.C.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., 2011a. Carbondioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chem. Eng. J.* 169, 11–19.

Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr., I.J., Torres, A.E.B., de Azevedo, D.C.S., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., 2011b. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbondioxide–nitrogen mixture on zeolite 13X. *Braz. J. Chem. Eng.* 28, 533–544.

Darland, I E., Inskip, W. P., (1997). Effects of Pore Water Velocity on the Transport of Arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 704-709.

Davis J. A. and Leckie J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 67, 90-107.

Davis J. A. and Leckie J. O., 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.* 74, 32-43.

Davis, A., Ruby, M.V., Bloom, M., Schoof, R., Freeman, G., Bergstorm, P.D., 1996. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environmental Science Technology* 30, 392–399.

Delgado, J.A., Uguina, M.A., Sotelo, J.L., Ruiz, B., 2006. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets. *Sep. Purif. Technol.* 49, 91–100.

Dixit, S. and J. G. Hering (2003). "Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility." *Environmental Science and Technology* 37(18): 4182-4189.

Donnert, D., Salecker, M., (1999). Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 195–202.

Dubey, S.S., Gupta R.K., 2005. Removal Behaviour of Babool bark (*Acacia nilotica*) for Submicro concentrations of Hg^{2+} from Aqueous Solutions: A Radiotracer Study. *Separation and Purification Technology*, 41, 21-28.

Dzombak, D. A., Fish, W., Morel, M. M., Metal-Humate Interactions: Discrete Ligand and Continuous Distribution Models. *Environ. Sci. Technol.*, 20, (1986), pp 669-675

Dzombak, D., Morel, F. M. M., Surface Complexation. Modelling at Hydrous Ferric Oxide. John Wiley and Sons, New York, (1990), p 393

Elkhatib, E. A., Bennett, O. L., (1984). Wright, R- J., Kinetics of As (III) Sorption in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 758-762.

Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning, 2nd ed. Matthew J. Ellenhorn, Seth Schonwald, Gary Ordog, and Jonathan Wasserberger. Baltimore, MD: Williams and Wilkins, 1997, ISBN 0-683-30031-8.

Fabiola, E.C., 2007. Escenarios de Riesgos por Contaminación debida a la Presencia de Arsénico en Aguas Subterráneas de Irapuato, Gto. Ingeniería Ambiental. Universidad de Guanajuato: Irapuato.

Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter & Co., Berlin.

Filius, J. D., Lumsdon, D. G., Meeussen, J. C. L., Hiemstra, T., Riemsdijk, W. H., 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (1), 51-60.

Fuller, C. C., Davis, J. A., Waychunas, G. A., (1993). Surface-Chemistry of Ferrihydrite: 2. Kinetics of Arsenates Adsorption and Coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271-2282.

Gao, X., Su, C, Wang, Y., Hu, Q., 2013. Mobility of arsenic in aquifer sediments at Datong Basin, northern China: Effect of bicarbonate and phosphate. *J. Geochem. Expl.* 135, 93-103.

Gao, X.B., Hu, Q.H., Wang, Y.X., Liu, X.G., 2010. Bicarbonate competition in the desorption of arsenic species from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, A319.

Gao, Y., Mucci, A., 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2361-2378.

Ghosh, M.M., Yuan, J.R., 1987. Adsorption of inorganic arsenic and organo arsenicals on hydrous oxides. *Environ. Prog.*, 6(3): 150-157.

Goldberg, S. (2002). "Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals." *Soil Science Society of America Journal* 66: 413-421.

Goldberg, S. and C. T. Johnston (2001). "Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling." *Journal of Colloid and Interface Science* 234: 204-216.

Grafe, M., Eick, M.J. and Grossl, P.R., 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal* 65(6), 1680–87.

Grafe, M., M. J. Eick and P. R. Grossl (2001). "Adsorption of Arsenate (V) and Arsenite (III) on Goethite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon." *Soil Science Society of America Journal* 65: 1680-1687.

Grafe, M., M. J. Eick, P. R. Grossl and A. M. Saunders (2002). "Adsorption of Arsenate and Arsenite of Ferrihydrite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon." *Journal of Environmental Quality* 31: 1115-1123.

Gu B., Schmitt J., Chen Z., Llang L. and McCarthy J. F.(1994). "Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models", *Environ. Sci.*, 28: 38-46.

Gu, C. and K. G. Karthikeyan (2005). "Interaction of Tetracycline with Aluminum and Iron Hydrated Oxides." *Environmental Science and Technology* 39(8): 2660-2667.

Guan, X.-H., Wang, J., Chusuei, C.C., 2008. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 156(1-3), 178-185.

Gupta, S., Babu, B.V., 2009. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr(VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. *Bioresour. Technol.* 100, 5633–5640.

Han, R.P., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y.F., Xie, F.L., Cheng, J.M., Tang, M.S., 2009a. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245, 284–297.

Han, R.P., Zou, L.N., Zhao, X., Xu, Y.F., Xu, F., Li, Y.L., Wang, Y., 2009b. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chem. Eng. J.* 149, 123–131.

Haw-Tarn, L., Wang, M.C., Gwo-Chen L., 2004. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere* 56, 1105–1112.

Henke, K. R., 2009. Arsenic: environmental chemistry, health threats, and waste treatment, Kevin R. Henke, 393-396, U.K.

Hering, J. and P. Kneebone (2001). Biogeochemical Controls on Arsenic Occurrence and Mobility in Water Supplies. *Environmental Chemistry of Arsenic*. J. William T. Frankenberger. New York, Marcel Dekker, Inc.: 155-181.

Hingston, F. J., Posner, A. M., Quirk, J. P., Anion Adsorption by Goethite and Gibbsite: 1. The Role of the Proton in Determining Adsorption Envelopes. *Soil Sci.*, 23, (1972), pp 177-192.

Hoelzel, G., Sontheimer, H., 1979. Methods and models for the determination of pore volumes of activated carbon for water treatment use. *Vom Wasser*, 52, 123 -144.

Holm T.R., 2002. Effects of CO₃²⁻/bicarbonate, Si, and PO₄³⁻ on arsenic sorption to HFO. *J. Am. Water Works Ass.* 94, 174-181.

Hsia, T.-H., S.-L. Lo, C.-F. Lin and D.-Y. Lee (1994). "Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 85: 1-7.

Hu S., Lu J., Jing C., 2012. A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis. *J. of Environmental Sciences* 24(7), 1341-1346.

Hughes M.F. 2002. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters* 133 (1):1-16.

Jackson, B.P., Miller, W.P., 2000. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 1616-1622.

Jain, A., K. P. Raven and R. H. Loeppert (1999). "Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH⁻ Release Stoichiometry." *Environmental Science and Technology* 33(8): 1179-1184.

Jain, A., Loeppert, R.H., 2000. Effect of competing ions on the adsorption of arsenite and arsenate by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* 29 (5), 1422–1430.

Joshi, A., Chaudhuri, M., 1996. Removal of arsenic from ground water by iron oxide-coated sand. *J. Environ. Eng.*, 122(8): 769-771.

Kaiser, K., G. Guggenberger, L. Haumaier and W. Zech (1997). "Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy." *European Journal of Soil Science* 48: 301-310.

Kenyon, E. M., Del Razo, L. M., Hughes, M. F., 2005a. "Tissue distribution and urinary excretion of inorganic arsenic and its methylated metabolites in mice following acute oral administration of arsenate." *Toxicological Sciences* 85 (1):468-75.

Kenyon, E. M., Del Razo, L. M., Hughes, M. F., 2005b. "An integrated pharmacokinetic and pharmacodynamic study of arsenite action: 2. Heme oxygenase induction in mice." *Toxicology* 206 (3):389-401.

Ko, I., Kim, J. Y., Kim, K. W., 2004. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 234(1-3), 43–50.

Kumar, P.A., Chakraborty, S., 2009. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber. *J. Hazard. Mater.* 162, 1086–1098.

Kundu, S., Kavalakatt, S.S., Pal, A., Ghosh, S.K., Mandal, M., Pal, T., 2004. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Res.* 38, 3780–3790.

Kunzru, S., Chaudhuri, M., 2005. Manganese Amended Activated Alumina for Adsorption/Oxidation of Arsenic, *J. Environ. Eng.*, 131(9), 1350-1353.

Lamm, S.H., Robbins, S.A., Zhou, C., Lu, J., Chen, R., Feinleib, M., 2013. Bladder/lung cancer mortality in Blackfoot-disease (BFD)-endemic area villages with low (<150 mg/L) well water arsenic levels – An exploration of the dose–response Poisson analysis. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 65, 147 – 156.

Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.C., 2003. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdenum blue method. *Talanta* (61), 267-276.

LeVan, D.M., Carta, G., Yon, C.M. Perry, R.D., Green, D.W. (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, seventh ed. McGraw-Hill, (1997) New York.

Lin, H.J., Sung, T.I., Chen, C.Y., Guo, H.R., 2013. Arsenic levels in drinking water and mortality of liver cancer in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*. Article in press.

Lin, Z., Puls, R. W., Adsorption, 2000. Desorption and Oxidation of Arsenic Affected by Clay Minerals and Aging Process. *Environ. Geology*, 39, 753-759.

Lin, Z., Puls, R.W., 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface.

Lu, Y., Dong, F., Deacon, C., Chen, H.J., Raab, A., Meharg, A.A., 2010. Arsenic Accumulation and Phosphorus Status in Two Rice (*Oryza sativa* L.) Cultivars Surveyed from Fields in South China. *Environmental Pollution* 158(5), 1536-1541.

Lua, A.C., Yang, T., 2009. Theoretical and experimental SO₂ adsorption onto pistachio-nut-shell activated carbon for a fixed-bed column. *Chem. Eng. J.* 155, 175–183.

Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Bicer, I.O., 2002. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, *J. Fluorine Chem.* 115, 41–47.

Marcilla Gomis, A., *Introducción a las operaciones de separación cálculo por etapas de equilibrio.* Publicaciones Universidad de Alicante. S.L. Murcia, 1998. ISBN: 84-7908-405-7.

Meng, X. G., Korfiatis, G. P., Bang, S. B. and Bang, K. W.. 2002. Combined Effects of Anions on Arsenic Removal by Iron Hydroxides. *Toxicology Letters.* 133, 103-111.

Meng, X., Bang, S., Korfiatis, G.P., 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Pergamo.* 34, 1255-1261.

Mexican Official Norm, NOM-127-SSA-1994, 2000. Environmental Health, water for use and human intake - permissible limits of quality and treatments that must be applied for water purification (Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización).

Mostafa, M.G., Chen, Y.H., Jean, J.S., Liu, C.C., Lee, Y.C., 2011. Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite. *Journal of Hazardous Materials* 187, 89 – 95.

Newton N., 2002. Preparation and properties of granular ferric hydroxide as an adsorbent in potable water treatment, PhD thesis. Loughborough University, U.K.

Nguyen, V. L., Ta, T. K. O., Tateishi, M., 2000. Late Holocene depositional environments and coastal evolution of the Mekong River Delta, Southern Vietnam. *J. Asian Earth Sci.* 18, 427-439.

Nguyen, V.L., Chen, W.H., Young, T., Darby, J., 2011. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: Rapid small scale column tests. *Water Research* 45, 4069 – 4080.

O'Connor, J.T., 2002. Arsenic in drinking water. Part 2: human exposure and health effects. *Water Engineering Management* 149 (3), 35–37.

Patterson R., Rahman H., 1983. The Ion exchange properties of crystalline inorganic oxide-hydroxides. Part I. \square FeOOH: A variable capacity anion exchanger. *J. Colloid interface Sci*, 94, 60-69.

Pierce, M. L. and C. B. Moore (1982). "Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide." *Water Research* 16: 1247-1253.

Price, R.E., Pichler, T., 2005. Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. *Chemical Geology* 224 (1-3):122-35.

Prieto-García, F., Callejas, J., Lechuga, M., Gaytán, J. C., Barrado, E., 2005. Acumulación en Tejidos Vegetales de Arsénico Provenientes de Aguas y suelos de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Bioagro* 17(3), 175-182.

Puls, R. W., Powell, R. M., (1992). Transport of Inorganic Colloids through Natural Aquifer Material. Implications for Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.*, 6(3), 614-621.

Radu, T., Subacz, J.L., Phillippi, J.M., Barnett, M.O., 2005. Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility. *Environmental Science and Technology* 39, 7875–7882.

Ramesh, C., Satoko, T., Akinari, S., Kohji, S., Kenta, O., Takahiro, H., (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 602.

Raven, K. P., A. Jain and R. H. Leoppert (1998). "Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes." *Environmental Science and Technology* 32(3): 344-349.

Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology* 36(13), 2889–96.

Root, R., S. Dixit, K. M. Campbell, A. Jew, J. G. Hering and P. A. O'Day (2006). "Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments." In preparation.

Rozenshtein, I.S., Sanitary Toxicological Assessment of Low Concentrations of Arsenic Trioxide in the Atmosphere. *Hyg. Sanit.*, 35: (1-2), (1970), pp 16-22.

Saalfeld, S.L., Bostick, B.C., 2010. Synergistic effect of calcium and bicarbonate in enhancing arsenate release from ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.05.022>.

Saldaña-Robles A., 2007. Cuantificación de Arsénico Absorbido por *Solanum lycopersicum* L. (Jitomate) y *Mendicago sativa* (Alfafa). in XVI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Mexico, D. F.

Saldaña-Robles A., 2008. Cuantificación de Arsénico Absorbido por Plantas de Jitomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) desarrolladas en Sustrato e Invernadero, y en Alfalfa (*Mendicago Sativa*) en condiciones de Campo, in Ingeniería Ambiental. Universidad de Guanajuato: Irapuato.

Saldaña-Robles A., 2010. Efecto de la Contaminación por Arsénico en Cebada (*Hordeum vulgare*) en el Municipio de Irapuato Gto. , CIATEC: León, Guanajuato.

Schinitzer, M., Khan, S. U., 1972. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, INC., New York. 10-55.

Schulten, H. R., Schnitzer M., *Naturewissenschaften*, 0, (1993), p 29.

Schulthess, C.P., McCarthy J.F., 1990. Competitive adsorption of aqueous carbonic and acetic acids on an aluminum oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54,688-694.

Shafeeyan, M.S, Daud, W.M., Shamiric A., 2013. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chem. Eng. Res. and Des.* Article in press.

Sherman, D. M. and S. R. Randall (2003). "Surface Complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(22): 4223-4230.

Siahpoosh, M., Fatemi, S., Vatani, A., 2009. Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 28, 25–44.

Sjöblom, A., Hakansson, K., Allard, B., 2004. River water metal speciation in a mining region — the influence of wetlands, liming, tributaries, and groundwater. *Water Air and Soil Pollution* 152(1-4), 173–94.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.M.J., 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry* 20(5), 989-1016.

Smith, A.H., 1992. Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 97, 259–267.

Song, J.Y., Zou, W.H., Bian, Y.Y., Su, F.Y., Han, R.P., 2011. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination* 265, 119–125.

Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D.J., Peng, C., Monroy-Hernandez, M.G., Razo-Soto, I., 2006. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research* 40, 364 – 372.

Sontheimer, H.C., Crittenden, J., Summers, S., 1988. Activated Carbon for Water Treatment, second ed. DVGWForschungsstelle, Engler-Bunte Institut, Universitat Karlsruhe, Karlsruhe, Germany.

Sperlich A., Phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH) for water reuse, Ph. D. Thesis, Berlin 2010.

Sperlich A., Werner A., Genz A., Amy G., Worch E., Jekel M., 2005. Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. *Water Research*, 39(6):1190– 1198.

Stachowicz, M., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, H.W., 2007. Arsenic–bicarbonate interaction on goethite particles. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5620-5625.

Stollenwerk, K. G., 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, in *arsenic in Ground water*. ed. K. A. Publishers. Boston.

Stumm W., Hohl H. and Dalang F., 1976. Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces. *Croat. Chem. Acta* 48, 491-504.

Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). *Aquatic Chemistry*. New York, John Wiley & Sons, Inc.

Su, C., Puls, R.W., 2001b. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron. Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, nitrate relative to chloride. *Environ. Sci. Technol.* 35 (22), 4562–4568.

Su, C., Puls, R.W., 2003. In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environ. Sci. Technol.* 37 (11), 2582–2587.

Suhong C., Qinyan Y., Baoyu G., Qian L., Xing X., Kaifang F., 2012. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology* 113, 114-120.

Tanaka M., Takahashi Y., Yamaguchi N., Kim K.W., Zheng G., Sakamitsu M., 2013. The difference of diffusion coefficients in water for arsenic compounds at various pH and its dominant factors implied by molecular simulations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 360–371.

Tareq S.M., Maruo M., Ohta K., (2013). Characteristics and role of groundwater dissolved organic matter on arsenic mobilization and poisoning in Bangladesh. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 58-60, 77-84.

Tsang, S., Phu, S., Baum, M.M., Poskrebyshev, G.A., 2007. Determination of phosphate/arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by $S_2O_4^{2-}$. *Talanta* (71), 1560-1568.

Tyrovola, K., Nikolaidis, N.P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., Koulouridakis, P.E., 2006. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—Effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*. 40, 2375-2386.

U.S. EPA, 2012. <http://www.epa.gov/safewater/arsenic.html>, arsenic.

Uddin, Md.T., Rukanuzzaman, Md., Khan, Md.M.R., Islam, Md.A., 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study. *J. Environ. Manage.* 90, 3443–3450.

Vaca P., Lugo de la Fuente, J., Esteller, E., 2006. Caracterización de la materia orgánica soluble y de los ácidos húmicos en suelo acondicionado con lodo residual fresco o compostado. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 22 (1) 27-37.

Van Geen, A., Robertson, A.P., Leckie, J.O., 1994. Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2073–2086.

Vinodhini, V., Das, N., 2010. Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. *Desalination* 264, 9–14.

Wang, S., Mulligan, C.N., 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health* 28(3), 197–214.

Wang, Y.X., Shvartsev, S.L., Su, C.L., 2009. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: a case study at Datong, northern China. *Applied Geochemistry* 24, 641–649.

Warren G.P., Alloway, B. J., Lepp, N. W., Singh, B., Bochereau, F. J., Penny, C., 2003. Field Trials to Assess the Uptake of Arsenic by Vegetables from Contaminated Soils and Soil Remediation with Iron Oxides. *Science of the Total Environment* 311(1-3), 19-33.

Warwick, P., Inam, E., Evans, N., 2005. Arsenic's interaction with humic acid. *Environmental Chemistry*, 2(2), 119–24.

Waychunas, G. A., B. A. Rea, C. C. Fuller and J. A. Davis (1993). "Surface Chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2251-2269.

Welch, A.H., Watkins, S. A., Helsel, D. R., Focazio, M. J., 1999. Arsenic in Ground Water Supplies of the United States, in *Arsenic Exposure and Health Effects III*, Elsevier, Editor. San Diego, California, 9-17.

WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, 1993. 1. Recommendations, World Health Organization, Geneva.

Wilkie J. A. and Hering J. G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 107, 97-110.

Woods, S. A., The Role of Humic Substances in the Transport and Fixation of Metals of Economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 11, (1996), pp 1-31

Worch E., Adsorption Technology in water treatment: Fundamentals, Processes and Modeling, De Gruyter. Germany, 2012. ISBN: 978-3-11-024022-1.

Zhu, X. P., Jyo, A., 2005. Column-mode phosphate removal by a novel highly selective adsorbent. *Water Research*, 39(11), 2301–2308.