



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis

Remoción de arsénico de disoluciones acuosas mediante un compósito de quitosano modificado con nanopartículas de hierro

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

que presenta:

Bióloga Sandra Manzo Valencia

Director de Tesis:

Dr. Raúl Cortés Martínez

Codirectora:

Dra Ruth Alfaro Cuevas-Villanueva

Morelia, Michoacán; Septiembre 2018



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO



Morelia, Mich. 14 de Agosto del 2018

Dr. Luis Ochoa Franco
Coordinador de la Maestría en Ciencia en Ingeniería Ambiental
Presente.

Por este conducto nos permitimos comunicarle que después de haber revisado el manuscrito final de la Tesis Titulada **“Remoción de arsénico de disoluciones acuosas mediante un compósito de quitosano modificado con nanopartículas de hierro”** presentado por la **Biól. Sandra Manzo Valencia**, con matrícula 0939480J, consideramos que reúne los requisitos suficientes para ser publicado y defendido en el Examen de Grado de Maestría en Ciencias.

Agradezco de antemano la atención prestada, sin otro particular me despido de usted, enviándole un cordial saludo.

ATENTAMENTE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN REVISORA

Dr. Raúl Cortés Martínez
Director de tesis

Dra. Ruth Alfaro Cueva-Villanueva
Codirectora de tesis

Dra. Maricela Villicaña Méndez

Dr. Rafael Huirache Acuña

Dr. Marco Antonio Martínez Cinco

"El futuro pertenece a quienes creen en la belleza de sus sueños"

— Eleanor Roosevelt

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera concluido de no haber sido por la ayuda de numerosas personas. Primero y, antes que nada, quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo, guiarme y haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido apoyo, compañía y amistad durante el periodo de estudio y durante la elaboración de la tesis.

Agradezco a mi familia con la mayor gratitud por los esfuerzos realizados, de no ser así no hubiese sido posible concluir mis estudios, siendo para mí la mejor herencia. A mis papás Antonia y Elodio que son los seres más maravillosos de todo el mundo, gracias por el apoyo moral, cariño y comprensión que me han brindado, por guiar mi camino, eso ha hecho que sea lo que soy, con amor, admiración y respeto. A mis hermanas Karina y Gloria y a mi hermano Benito por todo el amor que me han dado, gracias por estar a mi lado. También a mi sobrino, Gael, por su inmensa alegría que ha dado a la familia.

A mis asesores de tesis el Dr. Raúl Cortés Martínez, y la Dra. Ruth Alfaro Cuevas-Villanueva (les agradezco mucho), por enseñarme todo lo aprendido hasta ahora, por las numerosas interrogantes planteados, las charlas sobre adsorción, por sus valiosas, acertadas y constructivas críticas. Gracias por sus comentarios, sugerencias y opiniones, sobre todo gracias por la paciencia (y sí que fue mucha).

A los miembros de la mesa sinodal, la Dra. Maricela Villicaña, el Dr. Rafael Huirache y el Dr. Marco Martínez, por su participación en las evaluaciones, por sus comentarios y sugerencias que sirvieron para enriquecer y culminar el trabajo.

A la maestra en Ciencias Selene Valencia Leal, por mostrarme las técnicas para la medición de los arsenatos y otros elementos, la elaboración de las nanopartículas de hierro, por ayudarme con el procesamiento e interpretación de los datos experimentales, por su sabiduría en el campo.

Al Dr. Juan Zarate porque amablemente me permitió emplear los equipos de su laboratorio (spray dryer) y prestarme sus instalaciones. Al técnico Héctor, por ayudarme a realizar las primeras corridas con el equipo, mostrarme cómo funcionaba y estar al pendiente.

Nuevamente gracia a la Maestra Karina Manzo (mi hermana) por darme la idea de cómo sintetizar mi material, apoyarme con el equipo (spray dryer), por sus enseñanzas de redacción, por apoyarme en todo momento y siempre estar ahí, cuando le pedía ayuda.

A mis amigas Soledad, Ana Dilia, Blanca Karina y Violeta ya que con ellas fue mucho más entretenido y llevadero este tiempo de estudios, por su enorme ayuda siempre que la necesitaba, además de todas las risas que hemos echado, las pláticas a voz baja para que no nos llamaran la atención, por escucharme, comprenderme y estar ahí cuando más lo necesite. Gracias amigos por confiar en mí, por darme su sincera amistad sin pedir nada a cambio y a todos los que creyeron en mí, gracias, muchas gracias.

Al Dr, Orlando, que amablemente analizó las muestras con su equipo de microscopia, y apoyarme en el análisis de barrido.

A Daniel por sus consejos, comentarios y sobre todo por darme ánimo para que mis miedos desaparecieran, gracias por su cariño, apoyo y guía.

Sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecer el constante apoyo y confianza brindada por numerosas personas al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr esta hermosa realidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por aceptarme y apoyarme dentro del programa de maestría, y por otorgarme la beca que permitió mi desarrollo profesional dentro de la maestría.

Gracias infinitas...

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVO GENERAL	4
III. HIPÓTESIS	4
IV. JUSTIFICACIÓN	5
V. ANTECEDENTES	6
VI. MARCO TEORICO	10
6.1 QUITOSANO	10
6.1.1 Viscosidad	10
6.1.2 Solubilidad	11
6.1.3 Toxicidad.....	12
6.1.4 Aplicaciones del quitosano.....	12
6.1.5 Capacidad de adsorción.....	13
6.1.6 Irradiación con microondas y spray dryer.....	13
6.2 ARSÉNICO	14
6.3 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN	18
6.3.1 Mecanismos de remoción.....	18
6.3.2 Proceso de adsorción.....	19
6.4 MODELOS CINÉTICOS DE PROCESOS DE ADSORCIÓN	21
6.4.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren).....	21
6.4.2 Modelo cinético de Elovich.....	22
6.4.3 Modelo cinético de pseudo-segundo orden.....	22
6.5 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	23
6.6 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	24
6.6.1 Modelo de Langmuir.....	25

6.6.2 Modelo de Freundlich	26
6.6.3 Modelo de Langmuir-Freundlich	26
6.7 FACTORES QUE INFLUYEN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN	27
6.7.1 Temperatura	27
6.7.2 pH.....	28
6.7.3. Sitios de unión.....	28
6.7.4. Dosis de biosorbente	28
6.7.5. Tamaño de partícula.....	28
6.7.6. Velocidad de agitación.....	28
VII. METODOLOGIA	29
7.1 OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO DE QUITOSANO	29
7.1.1 Irradiación con microondas y spray dryer.....	29
7.1.2 Producción de partículas magnéticas de óxidos de hierro.....	30
7.2 CARACTERIZACIÓN	30
7.2.1 Microscopía electrónica.	30
7.2.2 Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR).....	30
7.2.3 Potencial zeta.....	31
7.3 PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO	31
7.3.1 Cinética de adsorción.	31
7.3.2 Dosis óptima de adsorbente.....	32
7.3.3 Efecto del pH.....	32
7.4 DISEÑO FACTORIAL	33
7.5 ANÁLISIS DE DATOS.	34
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
8.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	35
8.2 CARACTERIZACIÓN	38
8.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	38

8.2.2 Microscopia electrónica.	41
8.2.3 Quitosano modificado con hierro.....	43
8.2.4 Material en contacto con arsénico.....	48
8.2.5 Potencial Zeta.....	51
8.3 PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO.....	52
8.3.1 Cinética del quitosano	52
8.3.2. Cinética del Quitosano-Fe.....	57
8.3.3 Efecto de la dosis del Quitosano.	60
8.3.4 Efecto de la dosis del Quitosano-Fe.....	61
8.3.5 Influencia del pH (Quitosano).....	62
8.3.6 Influencia del pH (Quitosano-Fe)	64
8.4. ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN DE ARSENATOS (QUITOSANO).....	66
8.4.1 Modelos que describen la isoterma de biosorción	67
8.5 ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN DE ARSENATOS (QUITOSANO-FE)	70
8.5.1 Modelos que describen la isoterma de biosorción	70
8.6. COMPARACIÓN DEL MATERIAL CON OTROS QUE TAMBIÉN HAN UTILIZADO HIERRO Y QUITOSANO PARA LA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO (V) DE DISOLUCIONES ACUOSAS.	74
IX. CONCLUSIONES	76
X. RECOMENDACIONES.....	78
X. BIBLIOGRAFÍA.....	79

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la molécula de quitosano.....	10
Figura 2. Diagrama Eh-Ph del sistema As-H ₂ O.	15
Figura 3. Especies de As(V) en función del pH.	16
Figura 4. Ubicación de zonas con concentraciones elevadas de arsénico en México	17
Figura 5. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos.	20
Figura 6. Modelos de isothermas de sorción más comunes	25
Figura 7. Diagrama general del experimento.	29
Figura 8. Grafica de Efectos principales para el diámetro de partícula.....	37
Figura 9. Grafica de probabilidad normal para el diámetro de partícula.....	37
Figura 10. Espectro del quitosano obtenido	39
Figura 11. Espectro del quitosano obtenido	40
Figura 12. Microanálisis elemental realizado al quitosano modificado con el método de spray dryer.....	41
Figura 13. Micrografía del quitosano sintetizado por spray dryer, mostrando las 8 corridas del diseño factorial.....	42
Figura 14. Micrografía del quitosano sintetizado por spray dryer, modificado con Hierro .	44
Figura 15. Microanálisis elemental realizado al quitosano modificado con hierro.....	45
Figura 16. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe. a: mapeo total, b: Carbono, c: nitrógeno, d: oxígeno, e: azufre y f: hierro.....	46
Figura 17. Micrografía de la nanopartícula de Hierro.	47
Figura 18. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe.	47
Figura 19. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano.	48
Figura 20. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe.	48
Figura 21. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe. a: mapeo total, b: Carbono, c: Nitrógeno, d: Oxígeno, e: Sodio, f: Azufre, g: Cloro, h: hierro e i: Arsénico.....	49

Figura 22. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe.	50
Figura 23. Potencial z a diferente valore de pH para la partícula de quitosano.	51
Figura 24. Potencial z a diferente valore de pH para la partícula de quitosano-Fe.	52
Figura 25. Cinética de adsorción del arsénico con 0.1 g y 0.02 g de quitosano.....	53
Figura 26. Modelos de la cinética de adsorción del quitosano modificado por gelificación.	55
Figura 27. Modelos de la cinética de adsorción del quitosano modificado por Spray Dryer.	55
Figura 28. Cinética de adsorción del arsénico con 0.01 g de quitosano-Fe SD a 25°C	57
Figura 29. Cinética de adsorción del arsénico con 0.01 g de quitosano-Fe a 25°C	58
Figura 30. Modelos de la cinética de adsorción del quitosano modificado con Hierro.	59
Figura 31. Concentración optima de biosorbente.	61
Figura 32. Concentración optima de biosorbente.....	62
Figura 33. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de As^- con Quitosano.....	63
Figura 34. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de As^- con Quitosano-Fe	65
Figura 35. Isoterma de adsorción del quitosano a diferentes temperaturas.....	66
Figura 36. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano a 25 °C.....	67
Figura 37. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano a 35 °C.....	68
Figura 38. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano a 45 °C.....	69
Figura 39. Isoterma de adsorción del quitosano-Fe a diferentes temperaturas	70
Figura 40. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano-Fe a 25°C	71
Figura 41. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano-Fe a 35°C	72
Figura 42. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano-Fe a 45°C	73

RESUMEN

El hierro y algunos de sus derivados óxidos son materiales empleados en el tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de eliminación de contaminantes, las nanopartículas de estos materiales muestran propiedades físicas y químicas únicas. El quitosano presenta propiedades de adsorción de diversos contaminantes acuáticos. Este biopolímero presenta grupos amino e hidroxilos reactivos que, al combinarse con partículas magnéticas, compuestos de quitosano magnéticos, presentan ciertas características tales como: adsorción de varios contaminantes tóxicos en disolución acuosa, rápida tasa de adsorción, son fáciles de recuperar y son una herramienta reciclable para la eliminación de iones de metales pesados.

Por lo tanto, se propone emplear quitosano y nanopartículas de hierro para obtener un compósito; al cual y se le determinó su capacidad para adsorber arsénico disuelto en disoluciones acuosas. Para la síntesis del compósito, primero se obtuvo el micro-quitosano, por medio del uso de microondas y spray dryer, para después modificarlo con nanopartículas de hierro.

La caracterización del compósito se realizó mediante microscopía electrónica, espectroscopia infrarrojo y potencial zeta. El proceso de adsorción de arsénico se determinó mediante pruebas de remoción, tales como: cinética de adsorción, dosis óptima de adsorbente, influencia de temperatura y pH e isothermas de adsorción.

Palabras claves: Tratamiento de agua, microquitosano, arsenato, adsorción.

ABSTRACT

Iron and some of its oxides derivatives are materials used in the treatment of wastewater, due to their capacity to eliminate contaminants, the nanoparticles of these materials show unique physical and chemical properties. Chitosan has adsorption properties of various aquatic contaminants. This biopolymer has reactive amino and hydroxyl groups that, when combined with magnetic particles, magnetic chitosan compounds, present certain characteristics such as: adsorption of several toxic pollutants in aqueous solution, fast rate of adsorption, they are easy to recover and are a recyclable tool for the removal of heavy metal ions.

Therefore, it is proposed to use chitosan and iron nanoparticles to obtain a composite; to which and its capacity to adsorb dissolved arsenic in aqueous solutions was determined. For the synthesis of the composite, first the micro-chitosan was obtained, through the use of microwaves and spray dryer, to later modify it with iron nanoparticles.

The composition was characterized by electron microscopy, infrared spectroscopy and zeta potential. The arsenic adsorption process was determined by removal tests, such as: adsorption kinetics, optimal adsorbent dose, influence of temperature and pH and adsorption isotherms.

Keywords: Water treatment, microchitosan, arsenate, adsorption.

I. INTRODUCCIÓN

El agua es fundamental para todos los seres vivos, para el mantenimiento y la continuación de la vida en la Tierra. En la actualidad, el agua se ha convertido en un recurso preciado, debido al aumento de la población y a la globalización, que traen como consecuencia una mayor demanda de agua, aunado a ello mayor escasez, deterioro de la calidad del líquido y contaminación a gran escala, causados por las actividades industriales, agrícolas y domésticas, que generan aguas residuales que contienen contaminantes inorgánicos y orgánicos (Bhatnagar y Sillanpaa, 2009).

El arsénico es un elemento que, ocasiona efectos adversos a la salud. Es uno de los contaminantes más tóxicos del agua; puede encontrarse en aguas subterráneas y superficiales, que al estar en contacto con el agua se disuelve, y esta disolución produce altas concentraciones de arsénico en ésta (Sepúlveda, 2009). La toxicidad crónica, provocada por la acumulación de arsénico en el organismo, resulta en lesiones en la piel, ocasiona problemas vasculares, afecta al sistema nervioso y al aparato respiratorio (Petkova, 1999). Sin embargo, algunos autores sugieren que se necesitan estudios de investigación claves, con el propósito de mejorar urgente la evaluación del riesgo del arsénico a bajos niveles de exposición (Badal Kumar Mandal y Kazuo T. Suzuki, 2002).

La toxicidad del arsénico se incrementa considerablemente con la reducción de su estado de oxidación de As (V) a As (III) (Petkova et al, 1999). La remoción del arsénico depende de sus formas presentes en el agua y del grado de oxidación del mismo. En las aguas naturales el arsénico se presenta en varios estados de oxidación como semimetálico, As^0 , o en forma de iones como arsenato As^{5+} , arsenito As^{3+} y arsina As^{3-} .

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), clasifica el arsénico como cancerígeno del grupo "A", por lo que establece como límite máximo permisible (LMP) una concentración de 0.01 mg/L de arsénico en agua para el consumo humano. El LMP para arsénico para el agua de uso y consumo humano, en la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1996 es de 0.025 mg/L.

Por lo anterior, es importante el tratamiento de aguas para la eliminación de contaminantes, antes de su descarga en los ecosistemas (Bhatnagar y Sillanpaa, 2009), para lo cual se han utilizado números métodos, que dependen de la naturaleza de éstos. Sin embargo, el proceso de adsorción a menudo se considera más adecuado, ya que puede eliminar contaminantes inorgánicos y orgánicos (Bhatnagar y Sillanpaa, 2009). La biosorción se está convirtiendo en un método emergente y en una técnica efectiva de tratamiento de aguas residuales (Zhang, Xia, Teng, Liu, y Zhang, 2013). El estudio de biocomposites es uno de los campos de investigación más atractivos debido a la biodegradabilidad y a que son compatibles con el medio ambiente (Wang, Zhu, Yao y Wilkie, 2002), los biopolímeros son el constituyente básico de biocomposites. Algunos de bio- polímeros utilizados son el alginato, microalgal, quitina y quitosano se han estudiado para la eliminación de metales pesados. El anuncio ventajas de tales materiales son su abundancia natural, no toxicidad, respeto al medio ambiente y rentabilidad (Zhang et al., 2013).

El hierro y sus óxidos son materiales empleados en el tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de eliminación de contaminantes mediante la adsorción (Casal, 2015). Cuando los compuestos del hierro se llevan a un tamaño comprendido en la escala nanométrica, las nanopartículas muestran propiedades físicas y químicas únicas (Zhao et al., 2011). Las síntesis de nanopartículas metálicas mediante los métodos convencionales emplean reactivos agresivos y nocivos para el medio ambiente. Por otro lado, se han desarrollado métodos de síntesis verde de nanoestructuras de hierro, que permiten incrementar la eficiencia de eliminación de estos contaminantes, reduciendo a un tiempo los costos y el impacto ambiental (Casal, 2015). Los nanomateriales juegan un papel clave en el proceso de la química verde, reduciendo al mínimo el uso de productos químicos tóxicos, solventes y energía. (Zhao et al., 2011).

El quitosano al igual que el hierro, presenta propiedades de adsorción de diversos contaminantes acuáticos, es un biopolímero; el cual, se ha utilizado para eliminar diversos tipos de tintes aniónicos y catiónicos, así como iones de metales pesados. Existen modificaciones químicas que conducen a la formación de derivados de quitosano que han sido estudiados y reportados en la literatura (Wan Ngah et al, 2011).

Este biopolímero presenta grupos amino e hidroxilos reactivos, (Kumar et al, 2004), cuando se combina el quitosano con partículas magnéticas (compuestos de quitosano magnéticos), presentan ciertas características tales como, adsorción hacia varios contaminantes tóxicos en disolución acuosa, tienen una tasa de adsorción rápida, son fáciles de recuperar y por lo tanto de reutilizar (Kumar y Lee, 2013). Por lo tanto, mediante el desarrollo del presente proyecto se realizará la síntesis y caracterización de un compuesto de quitosano modificado con nanopartículas de hierro, el cual se empleará para remover arsénico de disoluciones acuosas.

II. OBJETIVO GENERAL

Remover arsénico de disoluciones acuosas, mediante la utilización de un compósito de quitosano sintetizado por el método de spray dryer y modificado con nanopartículas de hierro.

Objetivos particulares

- Definir el diseño de experimentos para la síntesis del compósito de quitosano modificado con nanopartículas de hierro.
- Determinar la estructura y química superficial, antes y después del proceso de adsorción.
- Determinar la cinética de biosorción y las relaciones de equilibrio en el proceso de adsorción del arsénico.
- Evaluar la influencia del pH y la temperatura en el proceso de remoción.

III. HIPÓTESIS

Se presentará remoción de arsénico en disolución acuosa, utilizando como absorbente un compósito de quitosano sintetizado por spray dryer y modificado con nanopartículas de hierro.

IV. JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua por metales pesados, y en particular por arsénico ha causado gran interés y preocupación mundial debido a problemas en los ecosistemas y en la salud humana. Entre los países con graves problemas por este elemento, se destacan India, Brasil, Australia y México.

En el territorio nacional se han identificado concentraciones de arsénico que rebasan el límite permisible vigente en fuentes de abastecimiento de agua en los estados de Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo y Morelos (Segovia, 2008).

La exposición crónica a través de la ingestión de agua contaminada con arsénico ocasiona lesiones cutáneas, se asocia con cáncer de piel y de órganos internos, además de enfermedades neurológicas y cardiovasculares. Por lo tanto, es una necesidad imperiosa llevar a cabo un método efectivo, barato y de fácil aplicación para reducir o eliminar este elemento de las aguas naturales y con ello mitigar las enfermedades y alteraciones que causa.

En los últimos años, la biosíntesis de nanopartículas metálicas constituye un método sustentable y respetuoso con el ambiente, además de que es más económico con respecto a otros procesos físicos y químicos (Kharissova et al 2013; Kulkarni y Uday, 2014). Los materiales compuestos consiste en la matriz y el componente activado, los compuestos son los adsorbentes superiores debido a la estabilidad química y alta propiedades mecánicas, en el que los biopolímeros como el quitosano son los materiales atractivos para composite adsorbentes (Porschová & Parschová, 2013).

Actualmente, no se han llevado a cabo estudios sobre compósitos de quitosano con nanopartículas de sintetizado por el método spray dryer para remover arsénico del agua, por lo cual este trabajo contribuirá a la descripción y caracterización del compósito y su capacidad para remover este contaminante tóxico, al igual lo.

V. ANTECEDENTES

La presencia en el agua del arsénico, elemento nocivo para el humano, lo determina la composición geomorfológica de las diferentes regiones del planeta (Vega, 2001) y las actividades humanas, que han introducido grandes cantidades de arsénico en el medio ambiente.

Los seres humanos están expuestos al arsénico, ya sea por el aire, los alimentos y el agua. En muchos países, las personas están sufriendo los efectos tóxicos de los compuestos de arsénico, debido a la contaminación del agua subterránea natural, así como problemas de efluentes industriales y drenaje (Mandal y Suzuki, 2002), por lo tanto, el tratamiento de las aguas es un tema de suma importancia (Kumar y Lee, 2013).

A lo largo del tiempo, se han desarrollado diferentes técnicas para reducir el arsénico del agua, entre ellas la destilación solar, la osmosis inversa y el paso del agua arsenical por mantos filtrantes de propiedades adsorbentes, tales como alúmina activada y óxido de hierro, entre otras (Sato et al. 2002; Yan et al. 2002). Estas y otras tecnologías tienen sus deficiencias (Driehaus et al. 1998, Haron 1999).

Las tecnologías convencionales para remoción del arsénico son coagulación, filtración, intercambio iónico, adsorción en alúmina activada y ósmosis inversa, estas tienen alta eficiencia, pero a la vez tienen limitaciones, por ejemplo, altos costos de inversión y mantenimiento, el requerimiento de personal tiene que estar calificado para la operación de las plantas y la generación de desechos tóxicos (Herrera Ruiz, 2005).

El uso de biosorbentes para la eliminación de contaminantes tóxicos del agua, es uno de los métodos más recientes desarrollos para la eliminación de contaminantes el medio ambiente. Las principales ventajas de esta tecnología comparada con los métodos convencionales incluyen, bajo costo, alta eficiencia, minimización de la producción de lodos químicos o biológicos, capacidad de regenerar los biosorbentes y la posibilidad de recuperación del elemento después de la adsorción (Park et al., 2010).

Hay que tener en cuenta las propiedades fisicoquímicas de un material (tamaño, grupos funcionales, morfología y estabilidad térmica), ya que son importantes para evaluar

el rendimiento de adsorción del material en el tratamiento de agua (Kumar y Lee, 2013). Por ejemplo, las nanotecnologías aplicadas para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias peligrosas se basan en nanomateriales con una mayor área superficial específica, que les confiere una mayor capacidad de remoción.

Zhao et al. (2011) mencionan que la nanotecnología ambiental desempeña un papel clave en el desarrollo y en la utilización de nuevas y rentables tecnologías para la degradación y la eliminación de contaminantes, para la separación y reutilización de éstos.

Herrera-Ruiz (2015), utilizó semillas de guayaba (*Psidium guajava*) modificadas con hierro para remover arsénico de disoluciones acuosas, concluyendo que esta modificación afecta de manera positiva la capacidad de adsorción de la semilla para remover As en medios acuosos.

Zhang et al. (2013), caracterizan un biocarbón magnético para remover arsénico con partículas de tamaño nanométrico de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incrustados en una matriz porosa de biocarbón. Encuentran que el biocarbón- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exhibió una excelente propiedad ferromagnética, y que presenta una fuerte capacidad de adsorción de arsénico acuoso, además, debido a sus propiedades ferromagnéticas, el arsénico podía separarse fácilmente de la disolución por un imán al final del proceso de adsorción.

El uso de los polisacáridos como el quitosano, para la remoción de As fue reportado en trabajos de Elson et al. (1980), Dambies et al. (2002), Juang y Shao (2002). El quitosano ha generado interés mundial en los últimos años, esto provoca una amplia investigación sobre la síntesis y aplicación de estos materiales en diversos campos de la ciencia. Kumar y Lee (2013), proporcionan información acerca de las características de los materiales compuestos de quitosano magnéticos (matriz de polímero de quitosano con una fase dispersa que contiene partículas magnéticas), mencionan ventajas, tales como, la selectividad para el adsorbato, son económicos, compatibles con el medio ambiente y reutilizables.

El quitosano y sus derivados se han empleado para la eliminación de aniones inorgánicos ya que estos son potencialmente dañinos y se encuentran en numerosas fuentes de agua; Kumar et al (2004), mencionan las propiedades químicas y biológicas del quitosano. Además, el quitosano se considera como un buen adsorbente utilizado en la separación de

metales tóxicos presentes en diferentes formas en el agua contaminada, ya que contiene grupos activos, grupos amino libres y grupos hidroxilo, que pueden ser injertados en la cadena principal (Abou El-Reash, 2016), también es capaz de interactuar con moléculas cargadas negativamente en la superficie de la partícula (Kumar y Lee, 2013).

Los iones de metales pesados y metaloides se unen a los centros activos de biosorción del material biológico mediante la formación de complejos, quelatos, intercambio iónico, microprecipitación en la parte interna del material, etc.

En los últimos años, han aumentado los intereses en la modificación del quitosano con sustancias químicas o procesos físicos, con el fin de mejorar y adaptar sus propiedades en lo que respecta a los requisitos de la aplicación designada (Abou El-Reash, 2016; Abou El-Reash et al, 2011; Monier and Abdel-Latif, 2012).

Yang-Chuang y Dong-Hwang (2005), prepararon un nano-adsorbente magnético, utilizando nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) como núcleos y ácido poliacrílico, para la eliminación de los iones Cu (II).

Kumar y Lee (2013), utilizan compuestos magnéticos de quitosano para la eliminación de metales y colorantes de soluciones acuosas, mencionan que varios métodos sintéticos se han aplicado para obtener el tamaño apropiado, la distribución y la gran estabilidad de las partículas magnéticas y, que el método convencional usado es la precipitación de iones férricos y ferrosos de una disolución acuosa básica. Además, mencionan que el método que ha sido utilizado con frecuencia es una técnica de reticulación en emulsión agua/aceite, la ventaja de esta técnica es que mejora la porosidad y la solubilidad de los compuestos magnéticos de quitosano y proporciona sitios para la unión de otros grupos funcionales.

Sivakami et al. (2013), prepararon y caracterizaron un nanoquitosano para el tratamiento aguas residuales, concluyendo que es un material excelente como biosorbente para la eliminación de Cr en el agua. El pequeño tamaño de partícula y una mayor área superficial facilita el proceso de adsorción, además presentan una alta capacidad de sorción y favorece la adsorción en múltiples capas. Concluyen que la elección de nanopartículas de

quitosano como un biosorbente para la recuperación de metales pesados es bastante prometedor.

Jiang et al. (2014), presentan un proceso in situ para la fabricación de gránulos de quitosano magnéticos con Fe, los cuales mostraron una cinética rápida y una alta capacidad para la extracción de cobre, mencionan además que podría ser reciclado y reutilizado en presencia de un campo magnético y que exhibe un potencial considerable en remediación ambiental.

Abou El-Reash (2016), modifica al quitosano magnético con cisteína-glutaraldehído como adsorbente para la eliminación de metales pesados del agua de soluciones acuosas, mostrando que el adsorbente tiene una buena capacidad de separar los iones tóxicos de Cu (II) y Cr (VI) a partir de muestras reales de agua.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas y secado de spray dryer se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que son métodos rápidos, uniformes y efectivos, que permiten incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud.

Los estudios realizados con respecto al uso de microondas y spray dryer para hacer nanoquitosano, están más enfocados en la industria farmacéutica y en medicina, en lo que respecta al tratamiento de aguas mediante estos métodos no se han realizado, en este trabajo estas técnicas se enfocaran al tratamiento de aguas.

Existen varias modificaciones del quitosano, todas éstas dependen de la naturaleza del contaminante que se pretenda remover. Mediante este trabajo, se obtendrá un compuesto de quitosano modificado con nanopartículas de hierro, el cual se utilizará para remover arsénico de disoluciones acuosas, contribuyendo así a describir el proceso de absorción de este contaminante utilizando al compuesto obtenido.

VI. MARCO TEORICO

6.1 QUITOSANO

El quitosano es uno de los pocos polisacáridos catiónicos naturales. Se deriva de la quitina mediante la desacetilación de la misma en condiciones muy alcalinas y a altas temperaturas (Hosokawa et al., 1990). Es un polímero biodegradable, no tóxico, biocompatible, semipermeable, con propiedades filmogénicas y antimicrobianas, lo que lo convierte en un material versátil y con un gran potencial en la actualidad (Khan et al., 2000). Además, presenta la habilidad de ligar lípidos y metales como cobre, zinc, plomo, hierro y vanadio, y puede extender la vida de anaquel de productos alimenticios frescos y con alta actividad de agua como frutas, verduras y carnes (Jeon et al., 2002). La quitina, el quitosano y la celulosa tienen la misma estructura química, la única diferencia es la N- grupos funcionales acetilo, amino e hidroxilo en la posición C-2.

El quitosano es obtenido comercialmente de los desechos quitinosos, es decir del cefalotórax de crustáceos, principalmente de camarón, cangrejo y langostino. También se ha demostrado que es posible extraerlo de jaiba y de la pluma del calamar, así como de ciertos hongos e insectos (Chandumpai et al., 2004). El proceso de obtención de quitosano comprende dos etapas principales, la primera es la extracción de la quitina de los desechos de crustáceos y la segunda la conversión de ésta en quitosano.

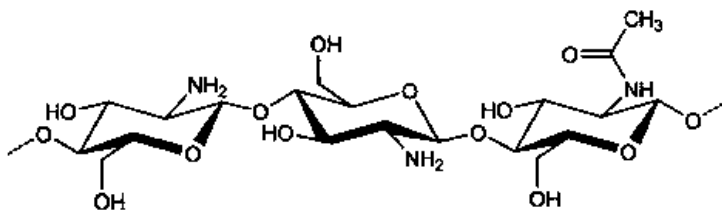


Figura 1. Estructura de la molécula de quitosano

6.1.1 Viscosidad

El quitosano forma soluciones viscosas en varios ácidos orgánicos. La viscosidad de la disolución obtenida depende del peso molecular, grado de desacetilación, concentración, temperatura, pH, la fuerza iónica y el ácido utilizado. La determinación de la viscosidad

permite una aproximación al peso molecular del quitosano puesto que la viscosidad puede relacionarse con el peso molecular (Rabea et al., 2003).

El método viscosímetro permite obtener el valor de la viscosidad intrínseca del quitosano, así como el peso molecular promedio del mismo. La magnitud de la viscosidad intrínseca depende del tamaño y la forma de la molécula de soluto, así como de su interacción con el disolvente y de las condiciones de análisis, principalmente de temperatura (Parada et al, 2004). En el caso del quitosano, la viscosidad intrínseca es mayor a la que presentan otros polímeros de peso molecular similar, lo que se atribuye a la rigidez de los enlaces β -(1,4) en la molécula (Hwang y Shin, 2000).

6.1.2 Solubilidad

El quitosano es insoluble en agua pura y en solventes orgánicos, pero es soluble en disoluciones acuosas diluidas de ácidos orgánicos y minerales a condiciones específicas (Park et al., 2002). Esta disolución, a diferencia de la quitina, es posible por la protonación de los grupos amino libres a lo largo de la cadena del polímero, generando así la correspondiente sal de quitosano en disolución (Argüelles et al., 1998). Por lo tanto, las cargas positivas presentes a lo largo de la molécula determinan en gran medida el comportamiento del quitosano en disolución. Sin embargo, no es únicamente el grado de desacetilación lo que influye en la solubilidad, sino la distribución de los grupos amino en conjunto con el peso molecular (Rinaudo, 2006).

Dado que la desacetilación de la quitina da como resultado una estructura irregular debido a la semicristalinidad de la misma, la distribución de los grupos amino a lo largo de la cadena del polímero es también azarosa.

El grado de solubilidad del quitosano no solo varía en función del grado de desacetilación, y del peso molecular, sino también de otros factores como son del tipo de solvente, la temperatura, el pH, el pK, la fuerza iónica del ácido donde se disuelva, así como de la concentración iónica (Argüelles et al., 2004; Rinaudo, 2006). El carácter polielectrolítico del quitosano influye en sus propiedades hidrodinámicas, ácido-base, conductimétricas, así como en la difusión y ósmosis, entre otras.

6.1.3 Toxicidad

El quitosano es considerado no tóxico y como un polímero biológicamente compatible con los seres vivos (Dash M. et al 2011). Se ha establecido que este polisacárido no puede ser digerido por los humanos, por lo que se considera como una fibra con cero calorías (Goycoolea F.M. et al 2000).

El quitosano ha sido aprobado en aplicaciones dietarias en Japón, Italia y Finlandia, este tiene un efecto en los ácidos biliares usados por el cuerpo para emulsificar contenidos insolubles como lípidos y colesterol en el estómago, previniendo su flujo a través de la mucosa intestinal y precipitándolos en el intestino delgado (Aranaz I. et al 2009).

La FDA (Food and drug administration) lo aprueba en apósitos para heridas (Dash. M. et al 2011), también es útil en el tratamiento de aguas, sin embargo, ciertas modificaciones implementadas en el quitosano podrían hacerlo más o menos tóxico por causa de los residuos de los reactantes que deben ser retirados cuidadosamente (M. Dash. et al 2011).

6.1.4 Aplicaciones del quitosano.

Debido a las peculiares propiedades fisicoquímicas del quitosano, que a su vez influyen en sus características funcionales y biológicas como su acción antimicrobiana, este polímero tiene múltiples aplicaciones en muy diversos campos. Además, es posible usarlo en diferentes formas como polvos, soluciones, geles, películas o membranas (Pastor e Higuera, 2004).

El quitosano ha encontrado una importante aplicación en el tratamiento de aguas residuales al remover los sólidos suspendidos, ya sea desechos del procesamiento de vegetales o iones metálicos provenientes de industrias químicas como el plomo, cadmio, mercurio y cobre. Los mecanismos propuestos para la capacidad quelante del quitosano son la floculación y la coagulación, que ocurren debido a las cargas positivas presentes en el polímero que pueden combinarse con las cargas negativas de dichos compuestos. La eficiencia del proceso, por lo tanto, dependerá mayormente del pH en el que se encuentre el quitosano, aunque también pueden intervenir factores como la cantidad y calidad del mismo, así como la concentración y tamaño de partícula a separar (Pastor e Higuera, 2004).

6.1.5 Capacidad de adsorción

Los polisacáridos tienen capacidad para asociar una amplia variedad de moléculas mediante interacciones físicas y químicas. En particular, el quitosano presenta una excelente selectividad hacia metales, colorantes, compuestos aromáticos y fenólicos, presenta excelentes capacidades de adsorción: es mayor a 1 mmol/g para la mayoría de los metales y 2498 mg/g en colorantes (Chiou y Li, 2002). y esta capacidad es de 3 a 15 veces más alta comparada con carbones activados comerciales (Chiou, et al., 2004).

En general la capacidad de absorción de agua se debe a la presencia de grupos hidrofílicos, como -OH, -COOH, -CONH y -SO₃H y la insolubilidad en agua es originada por la existencia de una red o malla tridimensional en su estructura.

Tabla 1, Ventajas y limitaciones del quitosano en su aplicación como adsorbente (Crini, 2005).

VENTAJAS	LIMITACIONES
Selectivo en la descontaminación de soluciones diluidas o concentradas	La capacidad de adsorción depende del origen del polisacárido, grado de desacetilación y pH
No dañino para el medio ambiente	Requiere modificación química para mejorar su rendimiento
Fácil regeneración	Baja afinidad por colorantes
Alta calidad del efluente tratado	No poroso
Bajo costo	

6.1.6 Irradiación con microondas y spray dryer

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.

Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras (en el caso del quitosano) se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material.

Otro método utilizado es el de la atomización o spray-drying, es un proceso de evaporación de solvente que se ha empleado para producir polvos secos, gránulos y aglomerados a partir de soluciones y suspensiones. Esta técnica se puede utilizar tanto para materiales resistentes al calor como para los sensibles, para materiales solubles o insolubles en agua y para polímeros hidrofílicos o hidrofóbicos. Se trata de un proceso de una sola etapa, es de bajo coste, produce partículas de pequeño tamaño y permite reformular las partículas en forma de suspensiones, cápsulas o comprimidos.

6.2 ARSÉNICO

Arsénico es un metal cristalino sólido con número atómico 33; específico gravedad 5.73 y presión de vapor 1 mm-Hg a 372 °C (Mohan y Pittman, 2007). La palabra arsénico se ha derivado de la Palabra griega arsenikon, que significa potente, se conoce como rey de todos los venenos (Thakur y Semil, 2013). El Arsénico es un elemento de elevada toxicidad cuya distribución en la naturaleza es muy variable (Matschullat, 2000). Este elemento químico se encuentra presente en el subsuelo formando parte de muchos compuestos (sobre todo sulfuros metálicos), entre los que cabe destacar la Arsenopirita.

El Arsénico ha sido ampliamente utilizado en medicina, cosmética, en la fabricación de pinturas, componentes electrónicos e incluso en la construcción de dispositivos láser. Todas estas aplicaciones han contribuido en gran medida a la dispersión de este contaminante en la naturaleza, pero probablemente la principal haya sido la utilización extensiva de varias formas inorgánicas de As como pesticidas y herbicidas en agricultura. Esta utilización se extendió desde el siglo XIX hasta el último tercio del siglo XX, llegándose incluso a observar respuestas fitotóxicas de algunos cultivos (Woolson et al. 1971).

El As se encuentra en los estados de valencia -3 , 0 , $+3$ y $+5$, tanto en especies orgánicas como en inorgánicas (figura 2), estando por lo tanto sujeto a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación orgánica y bioquímica. Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son el arsénico trivalente As^{3+} , encontrado en aguas subterráneas, y el arsénico pentavalente As^{5+} que prevalece en aguas superficiales. El As^{5+} es presentado como H_3AsO_4 ; sus correspondientes productos de disociación son $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} . As^{+3} aparece

como H_3AsO_3 ; sus productos de disociación son H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} , considerado el más tóxico (Cullen y Reimer 1989).

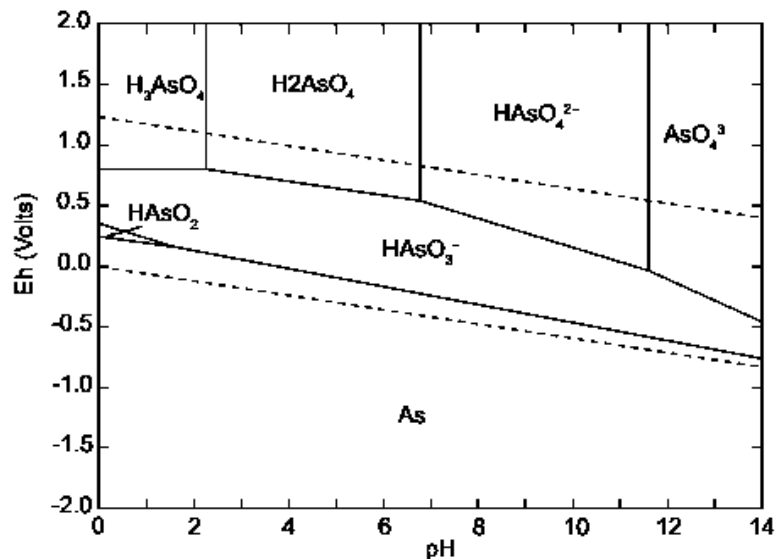


Figura 2. Diagrama Eh-Ph del sistema As-H₂O.

El Arsenato, As^{5+} (figura 3), es la forma más abundante en ambientes aerobios (zona superficial del suelo) y en general es la especie estable en experimentos en condiciones habituales de aireación (Deuel y Swoboda, 1972; Onken y Hossner, 1996). En condiciones naturales de pH, el As^{5+} existe en disolución como H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{a1}=2.3$, $\text{pK}_{a2}=6.8$ y $\text{pK}_{a3}=11.6$) (Calvo et al., 2003). En este estado de oxidación, el Arsénico es retenido por el suelo.

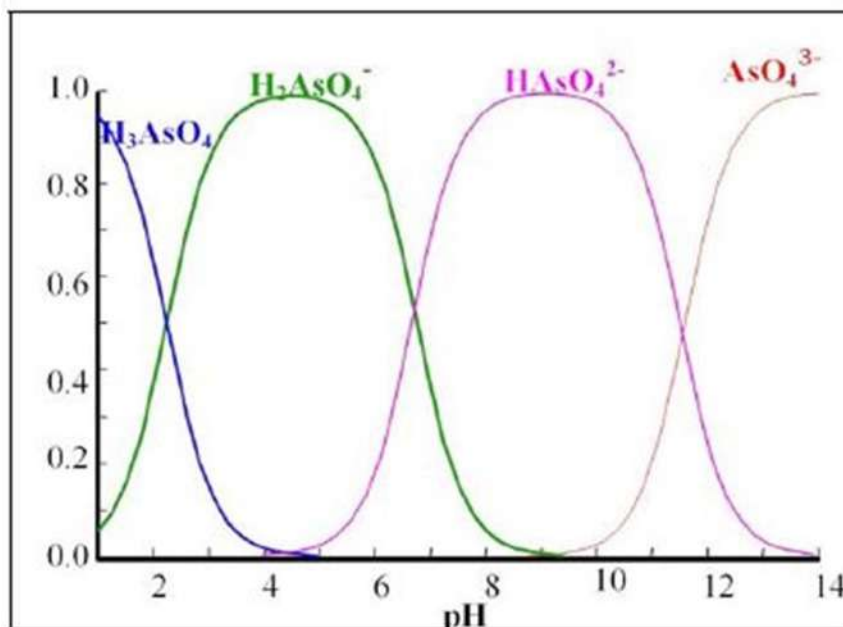


Figura 3. Especies de As(V) en función del pH.

El Arsenito (As^{3+}) es la forma más tóxica y destruye todos los tejidos con los que entra en contacto, por reacción con los grupos sulfhídricos de las proteínas (Wauchope, 1983). Además, es más soluble y móvil por lo que su disponibilidad para la absorción por los cultivos es mayor. El As^{3+} se encuentra en disolución en forma de H_3AsO_3 y $H_2AsO_3^-$ ($pK_{a1}=9.2$ y $pK_{a2}=12.7$) (Calvo et al., 2003). En presencia de otros elementos como aluminio, hierro o manganeso, pueden formarse compuestos poco solubles que también afectan a la disponibilidad del As por las plantas. Por último, existen formas orgánicas: todas ellas son compuestos volátiles y tóxicos.

Las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas (Manning y Suarez, 2000), de forma que no es extraño encontrar ambos estados de oxidación en la naturaleza, si bien el As^{5+} es la forma más estable en condiciones naturales de aireación.

En varios países de América Latina, así como a nivel mundial, existe el problema de hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que es una enfermedad producida por el consumo de aguas contaminadas con arsénico. Una enorme cantidad de personas consume en forma permanente agua con contenido elevado de arsénico lo que pone en riesgo su salud.



Figura 4. Ubicación de zonas con concentraciones elevadas de arsénico en México: (1) Comarca Lagunera, (2) Valle del Guadiana, (3) Hermosillo, (4) Meoqui, (5) Zimapán, (6) San Antonio-El Triunfo, (7) Sta. Ma. De la Paz, (8) Morales, (9) Los Azufres, (10) Los Humeros, (11) Altos de Jalisco, (12) Acozulco, (13) Río Verde, (14) Independencia, (15) Salamanca, (16) Acámbaro (Extraído de Aurora-Armenta, et al. 2010)

El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica y a ciertas concentraciones ocasiona afecciones severas. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha realizado investigaciones de la calidad del agua y ha llegado a la conclusión de que 1/10,000 habitantes tiene riesgo de adquirir cáncer de piel debido a la ingesta diaria de agua con concentraciones de 0.002 mg/L de arsénico (As). El arsénico, aun en concentraciones muy bajas (vestigios), puede causar a largo plazo enfermedades neoplásicas malignas, queratosis, atrofia cutánea, conjuntivitis, astenia o trastornos neurológicos y hematológicos (Ghimire et al. 2003).

6.3 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción se presenta graficando en las ordenadas la concentración de soluto en la superficie del adsorbente y en las abscisas el tiempo transcurrido. La velocidad de adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación puede ser establecida mediante el empleo de modelos que involucran coeficientes de transferencia de masa. Está determinada por las condiciones de operación tales como velocidad de flujo, temperatura, concentración y presión, así como por otras variables como el tipo de sistema (intermitente o de columna) y el tamaño del adsorbente.

Los procesos de adsorción son utilizados extensivamente en muchas áreas. Sin embargo, la dinámica de los procesos es compleja y no bien entendida. En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes.

La cinética de adsorción describe la velocidad de retención del sorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad de remoción en el efluente, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Hidalgo-Vázquez, 2010). Generalmente presentado por atracción electroquímica y no por procesos mecánicos, las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente se encuentran en un estado de insaturación. Dependiendo de la estructura del adsorbente se presentan dos tipos de mecanismos de difusión, difusión externa (película líquida) y difusión interna (poro o superficial), en algunos casos uno de los mecanismos domina en el proceso y algunas veces ambos compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones del proceso tales como la temperatura y la concentración (Cortés-Martínez, 2007).

6.3.1 Mecanismos de remoción

Según la naturaleza del enlace de adsorción se tiene diferentes tipos de mecanismos, donde la mayor parte de los fenómenos se llevan a cabo de forma simultánea:

Adsorción por intercambio iónico. En este proceso el adsorbato y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Los iones del adsorbato se concentran en la superficie del adsorbente, con cargas eléctricas de signo contrario a los iones del soluto, siempre uno con

mayor carga que otro pues es un factor determinante en el proceso, porque el de mayor carga será adsorbido, así mismo el tamaño particular también influye.

Adsorción por fuerzas de Van der Waals. También llamada adsorción física o fisisorción, el adsorbato está unida por fuerzas físicas o de dispersión; es decir con movilidad de interfase. Usado en la mayoría con sustancias orgánicas en agua, en este proceso el adsorbato conserva la naturaleza química, pero el proceso se considera de naturaleza física. Este proceso suele verse beneficiado a temperaturas bajas.

Adsorción química. Llamado adsorción activa o quimisorción. Se lleva a cabo cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. Esta fuerza de interacción es con enlaces químicos en centros activos del adsorbente, pues sufre transformaciones en su naturaleza química. Este proceso suele verse beneficiado a temperaturas altas.

Debido a que la remoción de contaminantes por biomasa se da por diferentes tipos de sorción, ésta se ve afectada por varios factores físicos y químicos. Dentro de los factores de interés se encuentra el efecto del pH, la temperatura, el tiempo de equilibrio, la concentración de la sustancia de interés y la presencia de otros iones en disolución (Patterson, 1991).

6.3.2 Proceso de adsorción

La transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas principales, que se observan en la Figura 5 (Cortés- Martínez, 2007; López-Leal, 2009):

1. Transferencia o desplazamiento del adsorbato o soluto, de la fase líquida hacia la película que rodea al adsorbente sólido (etapa rápida).
2. El transporte o transferencia del compuesto a través de la película fija o capa superficial del líquido al exterior del adsorbente (transferencia de masa externa).
3. Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente, bajo efectos de gradiente de concentración, y se lleva a cabo de dos formas: difusión del líquido dentro del poro (difusión intraparticular) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (homogénea), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida.

4. El último paso es la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente, sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intragranular superficial (D_s) y/o porosa (D_p). Sin embargo, para la mayor parte de los autores, el efecto de la difusión superficial es mayor al ser comparada con la difusión porosa (Dudamel et al., 2010).

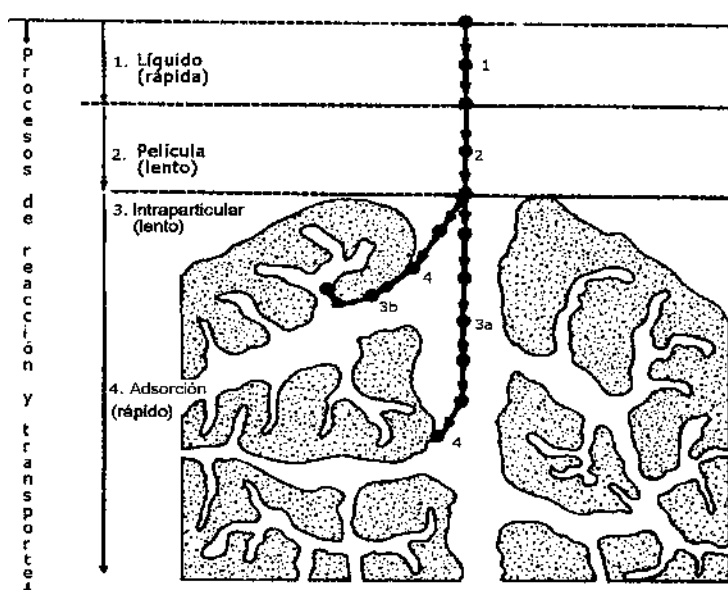


Figura 5. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez, 2007).

El proceso de biosorción se puede evaluar y describir por ecuaciones matemáticas, mediante diferentes modelos; dichos modelos desarrollados indican las condiciones óptimas y además predicen condiciones en el rango de las pruebas realizadas, describiendo dos aspectos principales de la biosorción: La cinética o dinámica de la biosorción corresponde al estudio de la cantidad que se adsorbe en el tiempo; y dependiendo del tipo de adsorbente puede ser el desarrollo más o menos complicado (Aguilar et al., 2009).

6.4 MODELOS CINÉTICOS DE PROCESOS DE ADSORCIÓN

Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la disolución o la carga en el adsorbente. Hoy en día se utilizan varios modelos matemáticos empíricos, para determinar los parámetros cinéticos del sistema adsorbato-adsorbente, algunos de estos modelos son: Lagergren de pseudo primer orden, Elovich y de Ho Pseudo segundo orden. Generalmente, estos modelos han sido comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción (Z. Aksu, A. İ. Tatlı, and Ö. Tunç, 2008; Zheng, et al., 2010; Vadivelan y Kumar, 2005).

6.4.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

En varios estudios han reportado que la ecuación de primer orden de Lagergren es válida para evaluar la adsorción de metales (Qiu et al., 2009), ésta fue la primera ecuación de velocidad para el sistema de adsorción de líquido/sólido basado en la capacidad del sólido; y es una de las ecuaciones más utilizadas, representando la tasa de adsorción de un soluto en el adsorbente en una disolución líquida (Özer et al., 2004); la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente) sobre su superficie. Y a cada ion se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e * (1 - \text{Exp}(-k * t))$$

Donde:

q_t = concentración de soluto removido al tiempo por cantidad de adsorbente (mg/g).

q_e =concentración de soluto removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g) (donde este parámetro debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo, considerando al adsorbente inicialmente libre de soluto).

K = es una constante de velocidad en el equilibrio de pseudo primer orden (min^{-1}).

t = es el tiempo en minutos.

6.4.2 Modelo cinético de Elovich

El modelo de Elovich o ecuación de Roginsky-Zeldovich es utilizada comúnmente para determinar la cinética en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

Este modelo muestra resultados en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Pinzón y Vera, 2009). Se ha utilizado para describir la sorción de contaminantes en soluciones acuosas (Qiu y et al., 2009), la expresión matemática de este modelo es la siguiente:

$$qt = \left(\frac{1}{\beta}\right) * (\text{Log } (\alpha\beta)) + \left(\frac{1}{\beta}\right) * (\text{Log } (t + \left(\frac{1}{\alpha\beta}\right)))$$

Donde:

qt = es la concentración de soluto adsorbido al tiempo t (mg/g).

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

β = es una constante de desorción, expresada en g/mg (relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimiadsorción).

t = es el tiempo en minutos.

Esta ecuación ha sido simplificada por Chien y Clayton (Ho, 2006) dando la siguiente ecuación:

$$qt = \alpha + 2.303\beta * \log t$$

6.4.3 Modelo cinético de pseudo-segundo orden

La ecuación de pseudo-segundo orden ha sido considerada como uno de los modelos más apropiados para explicar diferentes sistemas de adsorción. Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (2002), tomando en cuenta que la velocidad de reacción de pseudo segundo orden depende de la cantidad de ion metálico divalente, colorantes, herbicidas, aceites y sustancias orgánicas de soluciones acuosas en la superficie del sorbente y de la cantidad del

ion metálico, o según sea el adsorbato, sorbido en el equilibrio. Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. En este caso, la sorción en el equilibrio, q_e es una función de la temperatura, de la concentración inicial del adsorbato, la cantidad de sorbente y la naturaleza de la interacción entre soluto y sorbente. La expresión de velocidad para la sorción está descrita por la siguiente ecuación de forma lineal:

$$\left(\frac{t}{qt}\right) = \frac{k * t(qe^2)}{1 + (k * t * qe)}$$

ó

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

Donde:

qt = es la concentración del ion adsorbido a un tiempo dado, t (mg/g).

K = es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg min).

q_e = es la concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

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

6.5 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

El proceso de biosorción es el resultado de la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un adsorbente, por lo que luego de un tiempo, la cantidad de adsorbato remanente en la solución se encuentra en equilibrio con la cantidad que se concentra en dicha superficie. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida (Weber y Smith, 1987; Freeman, 1989; Suzuki, 1990).

El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser en función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores.

La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija. Esto se conoce como *isoterma de adsorción*. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido, q_e , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no siempre en proporción directa o en forma lineal.

Pueden presentarse diferentes tipos de isothermas de adsorción. Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido. Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido. Por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

6.6 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La capacidad de sorción está definida en base a las isothermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato retenido por el peso unitario del adsorbente con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio. La gráfica de la isoterma (Figura 6) representa el contaminante adsorbido (C_s) en función de la concentración de la disolución (C_m) cuya expresión general es: $C_s = K_d \cdot C_m$ Donde: K_d = constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición. Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el sólido y la disolución. Las más utilizadas para la recuperación de un único componente, son los correspondientes a las ecuaciones de Freundlich, Langmuir y la combinación de ambas (Langmuir-Freundlich). Ambos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (sorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente).

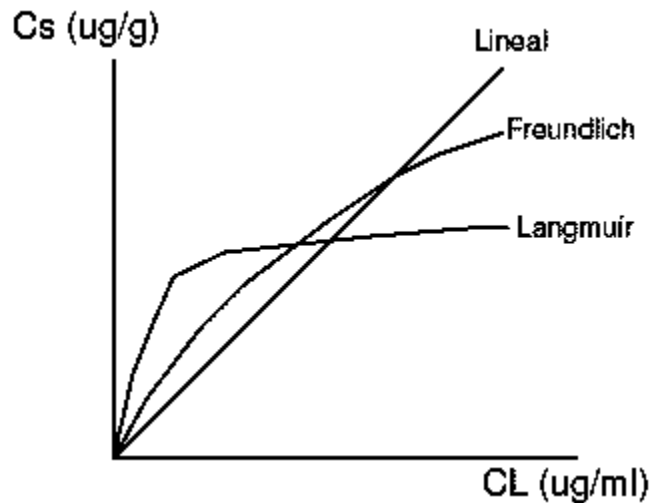


Figura 6. Modelos de isoterma de sorción más comunes

6.6.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir, es la ecuación de isoterma más ampliamente usada para modelar el equilibrio, la cual es, válida para sorción en monocapa sobre una superficie de un número finito de sitios idénticos. El modelo describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie adsorbente como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto. La adsorción se produce solamente en determinados lugares y no tiene una interacción entre las moléculas retenidas (Slejko, 1985). Es más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich.

La fórmula que describe este modelo es:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

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

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

Q_0 = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa en la superficie (mg/g).

b = constante de Langmuir, la cual se refiere a la energía de adsorción (L/mg).

6.6.2 Modelo de Freundlich

El modelo es una de las primeras propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución (Martín-Lara, 2008). La Isoterma de Freundlich, es el modelo más utilizado de isoterma no lineal, ya que ha demostrado ser termodinámicamente riguroso, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas.

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

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

Donde:

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

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

n = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

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

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

6.6.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

La isoterma de Langmuir-Freundlich es utilizada principalmente para describir una adsorción fuerte sobre superficies heterogéneas. A bajas concentraciones del adsorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de adsorbato predice

una capacidad de biosorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Günay *et al.*, 2007).

La ecuación de Langmuir-Freundlich puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}}$$

Donde:

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

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

K_{LF} y a_{LF} son constantes empíricas.

n = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

6.7 FACTORES QUE INFLUYEN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

La eliminación de los contaminantes en agua por adsorción depende de su interacción con el adsorbente, soluto y el ambiente que rodea el proceso, el cual puede verse afectado por la temperatura, pH, sitios de unión, concentración de biomasa, tamaño de partícula, velocidad de agitación.

6.7.1 Temperatura

La temperatura es uno de los factores que más influyen en procesos de sorción. El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). Cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo por lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por las altas temperaturas (Tenorio-Rivas, 2006). En la aplicación práctica del proceso de biosorción es frecuente el uso de un rango estrecho de temperatura, en el que la influencia de la misma es pequeña comparada con la de otros factores que intervienen en el proceso (Martín-Lara, 2008).

6.7.2 pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. La biosorción de cationes puede estar favorecida para valores de pH básico, mientras que la biosorción de aniones se encuentra entre valores de pH ácido.

6.7.3. Sitios de unión

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

6.7.4. Dosis de biosorbente

Cantidades mayores de adsorbente generan un decremento en la cantidad del contaminante por unidad de peso del biosorbente, incrementando la eficiencia de remoción. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención.

6.7.5. Tamaño de partícula

El efecto del tamaño de partícula lo evaluaron Soumen y colaboradores en el 2004. Quienes establecieron que la capacidad de adsorción aumenta con la disminución de tamaño; esto es debido a una mayor área de superficie disponible.

6.7.6. Velocidad de agitación

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

VII. METODOLOGIA

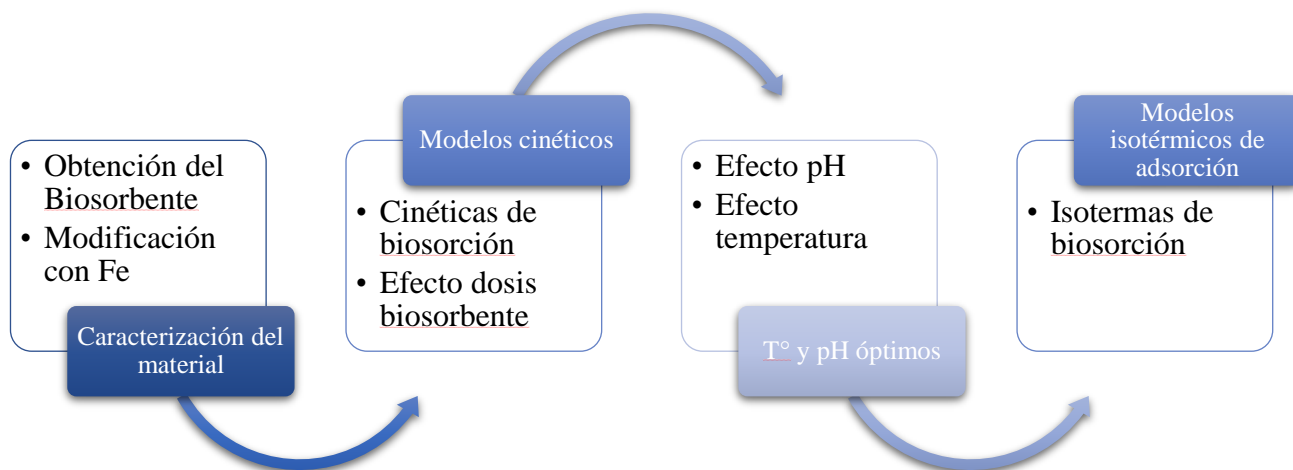


Figura 7. Diagrama general del experimento.

7.1 OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO DE QUITOSANO

7.1.1 Irradiación con microondas y spray dryer.

El método de atomización o spray-dryer, es un proceso de evaporación de solvente que se ha empleado para producir polvos secos, a partir de disoluciones y suspensiones. Este método se llevó a cabo utilizando la metodología propuesta por La Thi Kim Ngan, et al. (2014), combinado con el de Bhargavi, et al. (2013). Las nanopartículas de quitosano se prepararon usando una disolución de quitosano disolviendo 4-8 g de quitosano en 1 L de ácido acético glacial al 0.05% (v/v) con el objetivo de aportar la acidez necesaria para que se produzca la disolución, y se sometió a irradiación con microondas durante 60 segundos, se deja enfriar la muestra y se somete al proceso de evaporación, con ello se produce el polvo de quitosano seco de tamaño nano y micro y se coloca en tubos libre de humedad.

Se realizó un diseño experimental 2³, que incluye variación de factores tales como la concentración, la presión y la temperatura para estudiar el efecto conjunto de los factores sobre la respuesta (porcentaje de remoción). Cada factor contó con un nivel alto y otro bajo.

7.1.2 Producción de partículas magnéticas de óxidos de hierro

Las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro se prepararon siguiendo la metodología de Safarik y Safarikova (2014). Se disolvió 1g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua en un vaso de precipitados de 600-800 mL y se deja caer lentamente una disolución de hidróxido de sodio (1 mol/L) bajo mezcla hasta que el pH alcanzó el valor 10-12; Durante este proceso se formó el precipitado de hidróxidos de hierro. A continuación, la suspensión se diluyó hasta 200 mL con agua y se colocó en un horno de microondas estándar (700 W, 2450 MHz). La suspensión se trató durante 10 minutos a la máxima potencia. A continuación, se retiró el vaso de precipitado del horno y se lavaron las micropartículas de óxido de hierro magnético formadas repetidamente con agua desionizada.

Posteriormente, se mezcla un gramo de quitosano en un en un vaso de precipitado con 2 mL de suspensión de micropartículas de óxido de microondas (1 parte de partículas de óxido de hierro completamente sedimentadas y 4 partes de agua). La mezcla se disuelve con espátula para permitir la distribución homogénea de las micropartículas magnéticas dentro del material tratado. El material magnéticamente sensible se secó a 50°C.

7.2 CARACTERIZACIÓN

7.2.1 Microscopía electrónica.

El análisis se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido de alto vacío (MEB) para determinar la morfología superficial del material biosorbente y los posibles sitios de unión en poros y microporos, para conocer los elementos presentes en la estructura del material a trabajar, también para determinar la estructura y tamaño de las nanopartículas (Jiang et al., 2014).

7.2.2 Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y de la energía de la radiación utilizada (longitud de onda), la interacción será de diferente naturaleza. En la espectroscopía de infrarrojo, la molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. La espectroscopía de infrarrojo transformada de Fourier (FTIR), se utiliza para determinar los principales grupos funcionales en el material

biosorbente, antes y después de su retención de adsorbatos, con el propósito de determinar los grupos involucrados en la retención del anión.

7.2.3 Potencial zeta.

Esta prueba se realizó para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en una disolución acuosa, ya que indica los cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas, así como la carga superficial del adsorbente y el punto de carga cero.

7.2.3.1 Carga superficial del adsorbente

Normalmente, la superficie de un adsorbente en disolución acuosa puede estar cargada positiva, neutra o negativamente, dependiendo de la naturaleza de la superficie de la disolución, del tipo de iones presentes y pH de la disolución. La carga superficial de un adsorbente se genera como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la disolución y los grupos funcionales de la superficie. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la disolución es una información importante debido a que ayuda a explicar la adsorción de iones y dilucidar el mecanismo de adsorción.

7.2.3.2. El punto de carga cero (PCC)

PCC se define como el pH al cual la carga neta del adsorbente es neutra. Las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC y, por lo tanto, la carga de la superficie es neutra. La carga superficial del adsorbente es positiva para valores de pH menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para valores de pH mayores al PCC.

7.3 PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO

7.3.1 Cinética de adsorción.

Para determinar la cinética de remoción de arsénico se llevó a cabo experimentos tipo lote con 0.01 mg de biosorbente y una disolución de 6 mg/L de arsenato de sodio ($Na_3AsO_4 \cdot 7H_2O$), a diferentes tiempos de contacto de cinco minutos hasta ocho horas, a una velocidad de agitación de 100 rpm y una temperatura de 25 °C esto con la finalidad de establecer el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio del proceso. Las muestras se recolectaron en los

intervalos de tiempo deseados y el filtrado se realizó a través de un filtro de 0.45 μm . Se analizaron los sobrenadantes por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (AAS) AAnalyst 2000 Perkin Elmer. El estudio de la cinética de adsorción proporciona información principal sobre el mecanismo del proceso de adsorción. Cabe mencionar que cada uno de los experimentos se realizó por triplicado para determinar la desviación y su reproducibilidad.

7.3.2 Dosis óptima de adsorbente.

Con el objetivo de determinar la dosis óptima de biosorbente a la cual se tiene mayor remoción del As se realizaron experimentos tipo lote con una disolución de arsenato de sodio (4 mg/L) a distintas dosis de biosorbente (desde 0.01 g hasta 0.1 g), en condiciones de temperatura y agitación hasta alcanzar el equilibrio.

7.3.2.1. Efecto de las características del adsorbente.

Las características del adsorbente dependen de la materia prima y del procedimiento de preparación. Los sitios activos donde se efectúa la adsorción dependen de la naturaleza del adsorbente, y esto determina la capacidad de adsorción de este.

7.3.3 Efecto del pH.

Se realizaron experimentos tipo lote con una disolución de arsenato de sodio 6 mg/L a distintos valores de pH (2 a 8) en las mismas condiciones de temperatura (25 °C) y agitación de 100 rpm hasta alcanzar el equilibrio.

El pH de la disolución es probablemente el factor más importante en la adsorción de iones en disolución acuosa sobre sólidos. El pH influye considerablemente en el equilibrio de adsorción ya que la carga de la superficie del adsorbente y las especies o complejos iónicos que forma el adsorbato están función del pH.

En el caso del arsénico, las especies presentes en soluciones acuosas dependen del pH, estado de oxidación y potencial de oxidación-reducción. De acuerdo con el diagrama presentado en la Figura 1 y 2, el As (V) en disolución acuosa se adsorberá como anión en la superficie del adsorbente. Por lo tanto, se requiere que el adsorbente posea suficientes sitios para adsorber compuestos aniónicos.

7.3.4. Efecto de la temperatura. Isotermas de adsorción.

Desde un punto de vista termodinámico, el equilibrio de adsorción ocurre cuando no existen gradientes de ningún tipo entre el soluto en disolución acuosa y el soluto adsorbido en la superficie del adsorbente. Las interacciones entre el soluto y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura y, por esta razón, el equilibrio de adsorción es función de la temperatura. Dependiendo del adsorbente y el soluto, la temperatura puede favorecer, desfavorecer o no afectar el equilibrio de adsorción.

Para determinar la influencia que tiene la concentración en el proceso de biosorción, así como los parámetros de equilibrio, se llevaron a cabo experimentos de contacto tipo lote con diferentes de concentraciones (1 a 1000 mg/L) de disolución de arsenato de sodio, a distintos valores de Temperatura (25°C, 35°C y 45°C) y agitación de 100 rpm hasta alcanzar el equilibrio. Se utilizaron la dosis de biosorbente óptima y el pH óptimo, obtenidos en los experimentos tipo lote.

7.4 DISEÑO FACTORIAL

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. Es frecuente que cada factor cuente con un nivel alto y otro bajo.

El diseño factorial es muy útil en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores (concentración de quitosano, concentración de sulfato, temperatura, presión). El diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse varios factores en un diseño factorial completo.

En el caso de la utilización del equipo de spray dryer se realizó un diseño experimental 2^3 , modificando factores como la concentración del quitosano, la presión y la temperatura del equipo, para estudiar el efecto conjunto de los factores sobre la respuesta (tamaño promedio del material). Cada factor contó con un nivel alto y otro bajo.

7.5 ANÁLISIS DE DATOS.

Se realizó un análisis de varianza de una vía (ANOVA) con la finalidad de comparar las medias aritméticas de todos los parámetros en el estudio en el caso del diseño de experimento, para identificar si los niveles de cada una de las variables son significativos, así para identificar el óptimo de cada parámetro. Las pruebas se efectuaron con un nivel de significancia del 95%, con el fin de comparar la diferencia existente.

Con los datos registrados por las cinéticas, se ajustaron a modelos cinéticos, mediante la utilización de programas estadísticos, como Excel, Origin, Statistica y Statgraphics. Lo mismo se realizó en el caso de todos los contactos, así como en las isotermas de adsorción.

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se consideraron 3 variables importantes en el método por spray dryer, que son la temperatura, la presión y la concentración del quitosano en la disolución, de cada corrida del diseño experimental (tabla 2 y 3), se realizó la caracterización de éste material mediante microscopia electrónica de barrido, se determinó el tamaño promedio de cada muestra de quitosano, al igual se realizó un histograma de frecuencias para ver si la muestra presenta variabilidad en tamaños o son homogéneos los diámetros de partícula, mostrando los siguientes resultados:

Tabla 2. Diseño factorial 2^3 .

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
Temperatura	140° C	180°C
Concentración	4 g/L	8 g/L
Presión	1 atm	2 atm

Tabla 3: Diseño factorial 2^3 para la síntesis por el método spray dryer

Muestra	A	B	C	Tamaño promedio	Mínimo	Máximo
1	-	-	-	1.6402	0.643	4.577
2	+	-	-	1.6387	0.565	4.432
3	-	+	-	1.6518	0.174	4.801
4	+	+	-	1.6789	0.219	4.743
5	-	-	+	1.3868	0.682	4.965
6	+	-	+	1.4472	0.506	5.267
7	-	+	+	1.5498	0.247	4.256
8	+	+	+	1.2707	0.371	3.984

Con la finalidad de ver la variabilidad del diámetro de partícula se realizó un cuadro ANOVA (tabla 4), el cual muestra la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental, en este caso, la presión tiene un efecto significativo en el tamaño de partícula ya que tiene un valor-P menor que 0.05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla 4: Análisis de Varianza para Diámetro de partícula

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Temperatura	0.0000684756	1	0.0000684756	0.01	0.9399
B: Concentración	0.0421994	1	0.0421994	3.76	0.0938
C: Presión	0.306667	1	0.306667	27.30	0.0012
AB	0.00333218	1	0.00333218	0.30	0.6029
AC	0.00373016	1	0.00373016	0.33	0.5825
BC	0.00000175563	1	0.00000175563	0.00	0.9904
ABC	0.0408141	1	0.0408141	3.63	0.0983
Error total	0.0786213	7	0.0112316		
Total (corr.)	1.73213	15			

Por lo tanto, la variable que hay que tomar en cuenta es la presión, ya que esta influye en el tamaño del diámetro de las esferas de quitosano.

Con el objetivo de optimizar la respuesta, y ver las condiciones adecuadas de las variables para minimizar el diámetro de partícula, se elaboró la tabla 5, la cual muestra la combinación de los niveles de cada uno de los factores que tomamos en cuenta. Con la cual podemos considerar para la experimentación, la temperatura, la presión y la concentración en sus valores altos (180°C, 2 atm, y 8 g/L, respectivamente).

Tabla 5: Optimización de la respuesta (tamaño de partícula)

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Temperatura	-1.0	1.0	1.0
Concentración	-1.0	1.0	1.0
Presión	-1.0	1.0	1.0

La tabla 6 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. La figura 8 y 9 son complemento a la tabla 8, las cuales muestran los efectos principales de cada variable en la respuesta, y nos muestra gráficamente cual es la variable que más influye en el tamaño de partícula y la probabilidad de cada uno.

Tabla 6: Efectos estimados para diámetro de partícula (micras)

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>
Promedio	1.25276	0.0264948
A: Temperatura	-0.0041375	0.0529897
B: Concentración	-0.102713	0.0529897
C: Presión	-0.276888	0.0529897
AB	-0.0288625	0.0529897
AC	-0.0305375	0.0529897
BC	-0.0006625	0.0529897
ABC	-0.101013	0.0529897

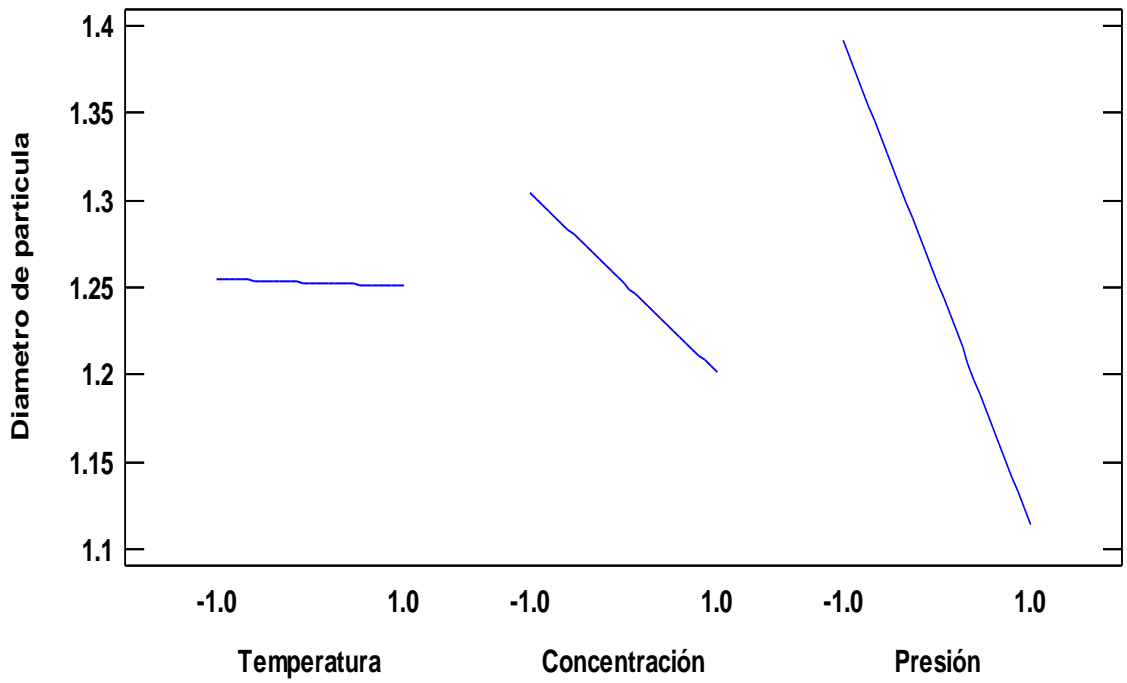


Figura 8. Grafica de Efectos principales para el diámetro de partícula.

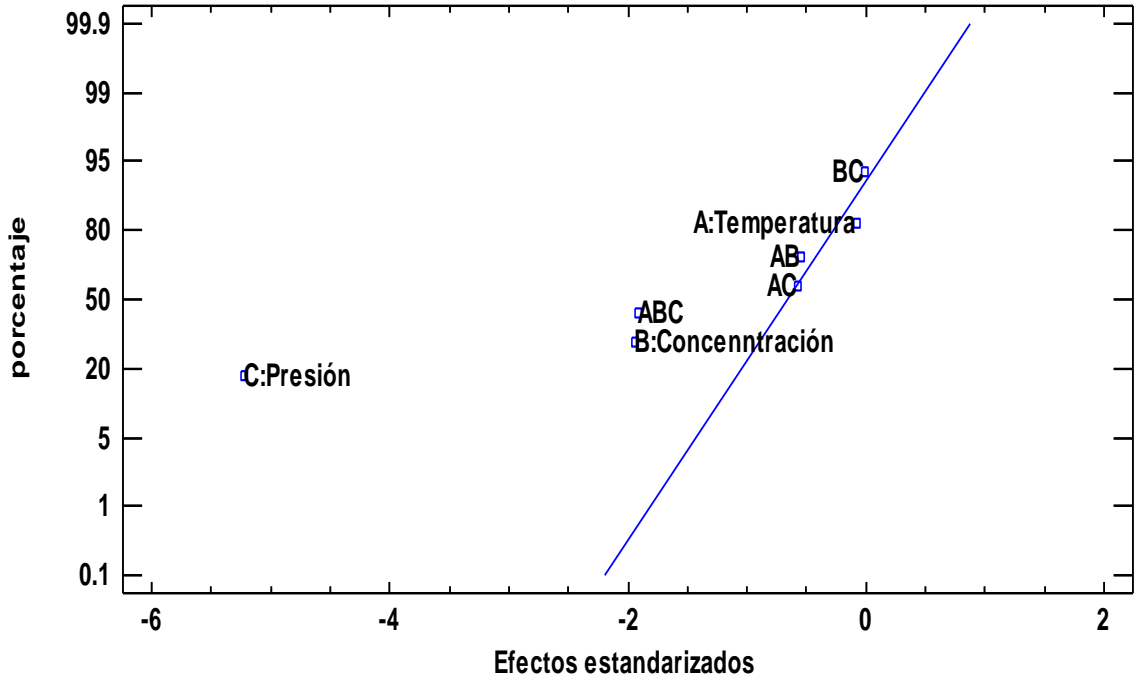


Figura 9. Grafica de probabilidad normal para el diámetro de partícula

8.2 CARACTERIZACIÓN

8.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por medio del infrarrojo del polímero realizada preparando pastillas de este material con KBr mostró el espectro que aparece en la Figura 10, donde se observan bandas debidas a los grupos funcionales o subestructuras $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O}-$ característicos de este material.

Para la molécula del quitosano podemos encontrar diferentes bandas, se pueden observar bandas de intensidad media correspondientes a vibraciones de estiramiento de NH_2 ubicadas en la región de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ traslapadas con las bandas de vibración de alargamiento del OH entre 3700 y 3000 cm^{-1} , los enlaces OH (3444 cm^{-1}) con mayor predominación, la definición de esta banda es aportada en cierta medida por el enlace de hidrógeno de las moléculas de quitosano, y la banda de absorción de intensidad media a fuerte, relativa a vibraciones de deformación del grupo amino a una frecuencia entre 1640 a 1500 cm^{-1} .

Se aprecian bandas que se encuentra alrededor de los 2920 cm^{-1} y 2880 cm^{-1} características del estiramiento de los enlaces C-H de forma asimétrica y simétrica respectivamente, en la banda alrededor de 1647 cm^{-1} se observó la banda correspondiente para el estiramiento en tensión del enlace C=O, otra de las bandas características es la que se identifica alrededor 1590 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento en tensión del enlace C-C.

También podemos observar la región típica de bandas de sacáridos entre aproximadamente 900 y 1200 cm^{-1} que se pueden atribuir a los modos de vibración de los enlaces C-O-C y C-C y el modo de flexión de los enlaces C-H, bandas de alargamiento del CH_2 en la región de 3000 a 2800 cm^{-1} , y bandas de flexión del enlace C-OH en el rango de $1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Están presentes, bandas de absorción de intensidad media a débil para el enlace C-N de las aminas alifáticas primarias en la región de 1250 a 1020 cm^{-1} .

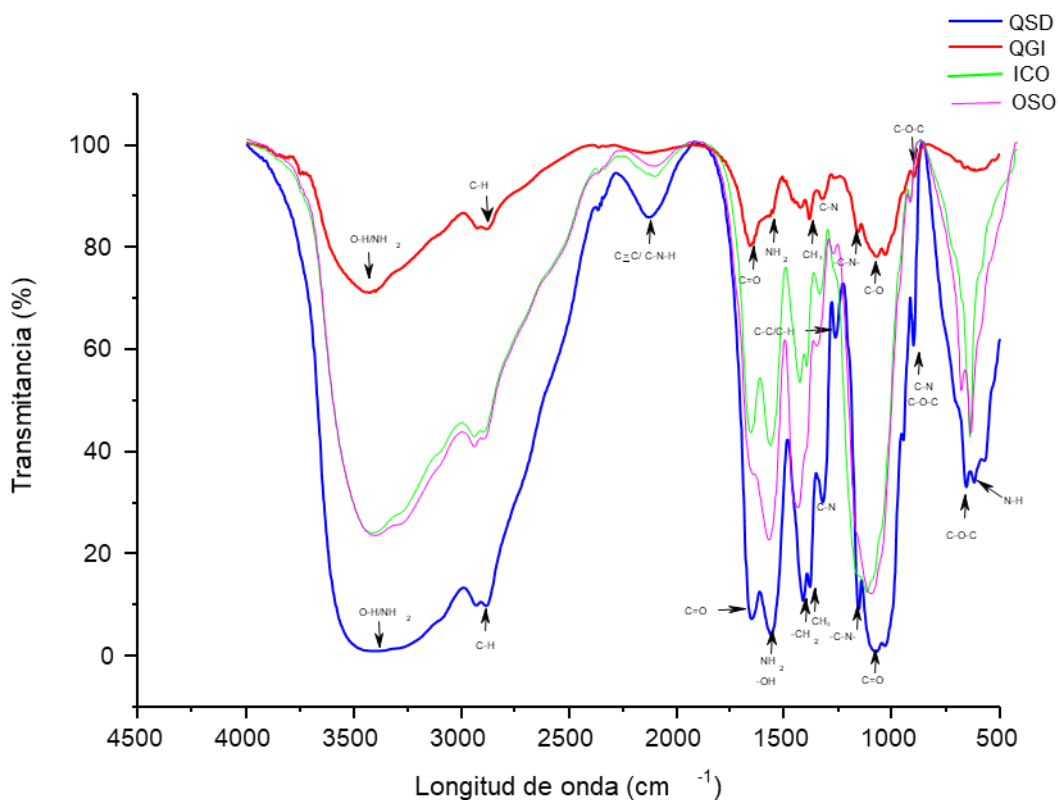


Figura 10. Espectro del quitosano obtenido

Tabla 7 Caracterización por espectroscopía infrarroja FT-IR de quitosano.

Núm. de onda	Valor obtenido QGI	Valor obtenido QSD	Grupo funcional	Enlace
3600-3000	3424.68	3442.45	Alcohol	O-H
3550-2500	3424.68	3442.45	Aminas	NH
1590	1552.32	1560.20	N-H ₂	
2850-2960	2922.57	2929.68	Alcanos	C-H
	2878.13	2882.58		
	659.07	651.96		
2260-2100	2129.86	2125.41	Alquinos	C=C
---	2129.86	2125.41	Amina	C-N-H
1600	1640.19		Alcano	C-C
1670-1610	1659.96	1651.74	Alquenos	C=C
1775-1650	1659.96	1651.74	Cetonas	C=O
Alrededor de 1500	1552.32	1560.2	Alcohol	-OH
	1422.46	1410.02		
	1259.83	1269.41	Metilenos	-CH ₂
100-1300	1031.43	1030.54	Éter	R-O-R
-	896.35	899.02	Aminas	C-N
-	612.86	617.30	Aminas	N-H
1243	1158.52	1154.07	Éter	C-O-C
		945.23		

La caracterización del polímero contaminado con arsénico mostró el espectro que aparece en la Figura 11, donde se observan los grupos funcionales -NH_2 , -OH , $\text{-CH}_2\text{OH}$, -O- característicos de este material, con una disminución en la transmitancia de cada uno de los grupos. Se pueden observar bandas de NH_2 ubicadas en la región de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ traslapadas con las bandas del OH , los enlaces OH (3444 cm^{-1}), el grupo amino entre 1640 a 1500 cm^{-1} .

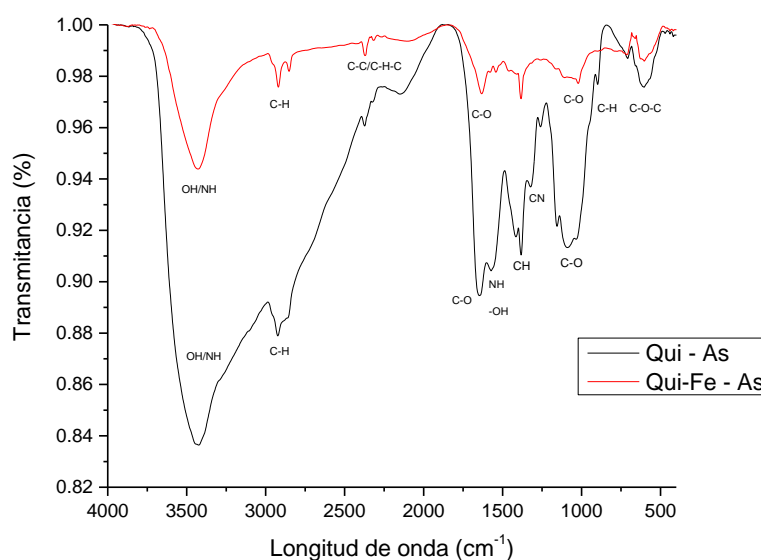


Figura 11. Espectro del quitosano obtenido

Tabla 8 Caracterización por espectroscopía infrarroja FT-IR de quitosano.

Núm. de onda	Valor obtenido QGI	Valor obtenido QSD	Grupo funcional	Enlace
3600-3000	3424.68	3442.45	Alcohol	O-H
3550-2500	3424.68	3442.45	Aminas	NH
1590	1552.32	1560.20		N-H ₂
2850-2960	2922.57-2878.13	2929.68-2882.58	Alcanos	C-H
	659.07	651.96		
2260-2100	2129.86	2125.41	Alquinos	C≡C
1600	1640.19		Alcano	C-C
1670-1610	1659.96	1651.74	Alquenos	C=C
1775-1650	1659.96	1651.74	Cetonas	C=O
~1500	1552.32-1422.46	1560.2-1410.02	Alcohol	-OH
	1259.83	1269.41	Metilenos	-CH ₂
-	896.35	899.02	Aminas	C-N
-	612.86	617.30	Aminas	N-H
1243	1158.52	1154.07-945.23	Éter	C-O-C

8.2.2 Microscopia electrónica.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido del quitosano modificado por el método de spray dryer se muestran en la figura 12 y 13, en cada una de las corridas del diseño experimental, la forma de éstas es esférica con surcos o pliegues en la mayoría, sin embargo, existen algunas esferas de quitosano que no presentan estos surcos, o en otros casos los presentan en menor proporción, en cuanto al tamaño de partícula, este varían un poco dentro de cada muestra y en cada una de las corridas, el diámetro promedio de estas esta entre 1.2-1.7 μm , el tamaño mayor que se encontró es de 5.5 μm y el menor de 0.1 μm , además la superficie que presentan las micropartículas de quitosano es lisa y no presenta poros. En el análisis elemental (EDS), todas ellas presentan solo C, N y O, con un 64-68%, 7-9.5% y 57-63%, respectivamente, esperados para este biopolímero.

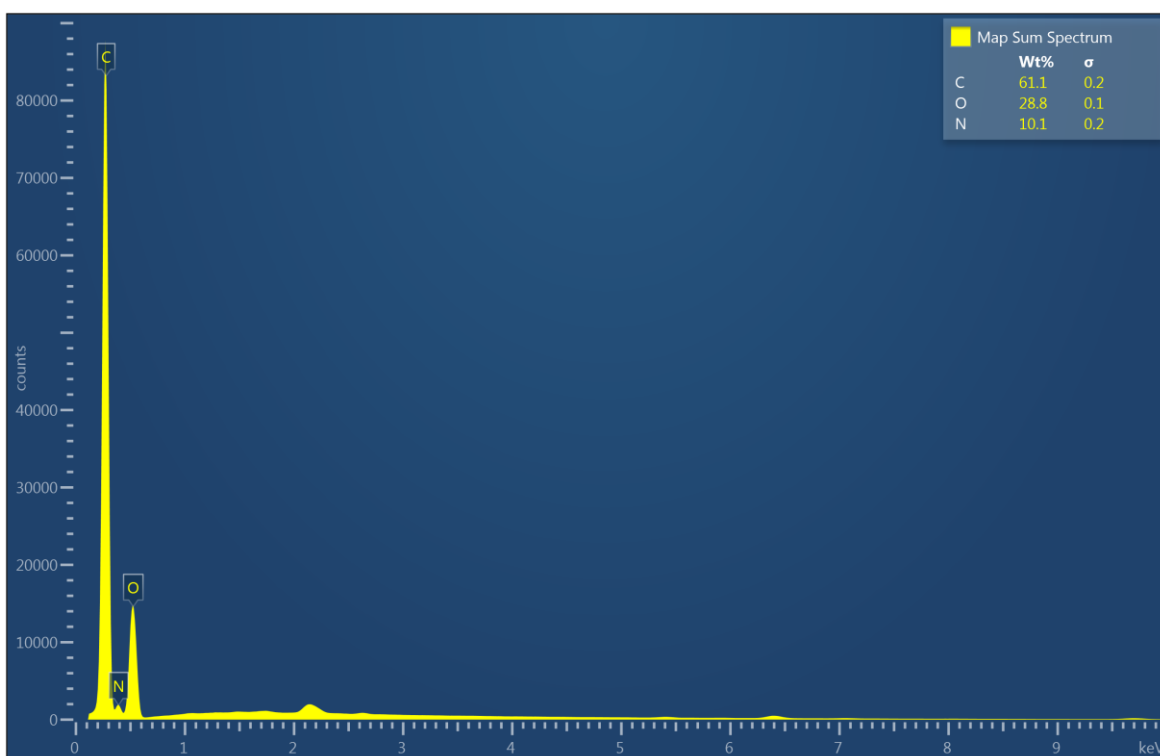


Figura 12. Microanálisis elemental realizado al quitosano modificado con el método de spray dryer

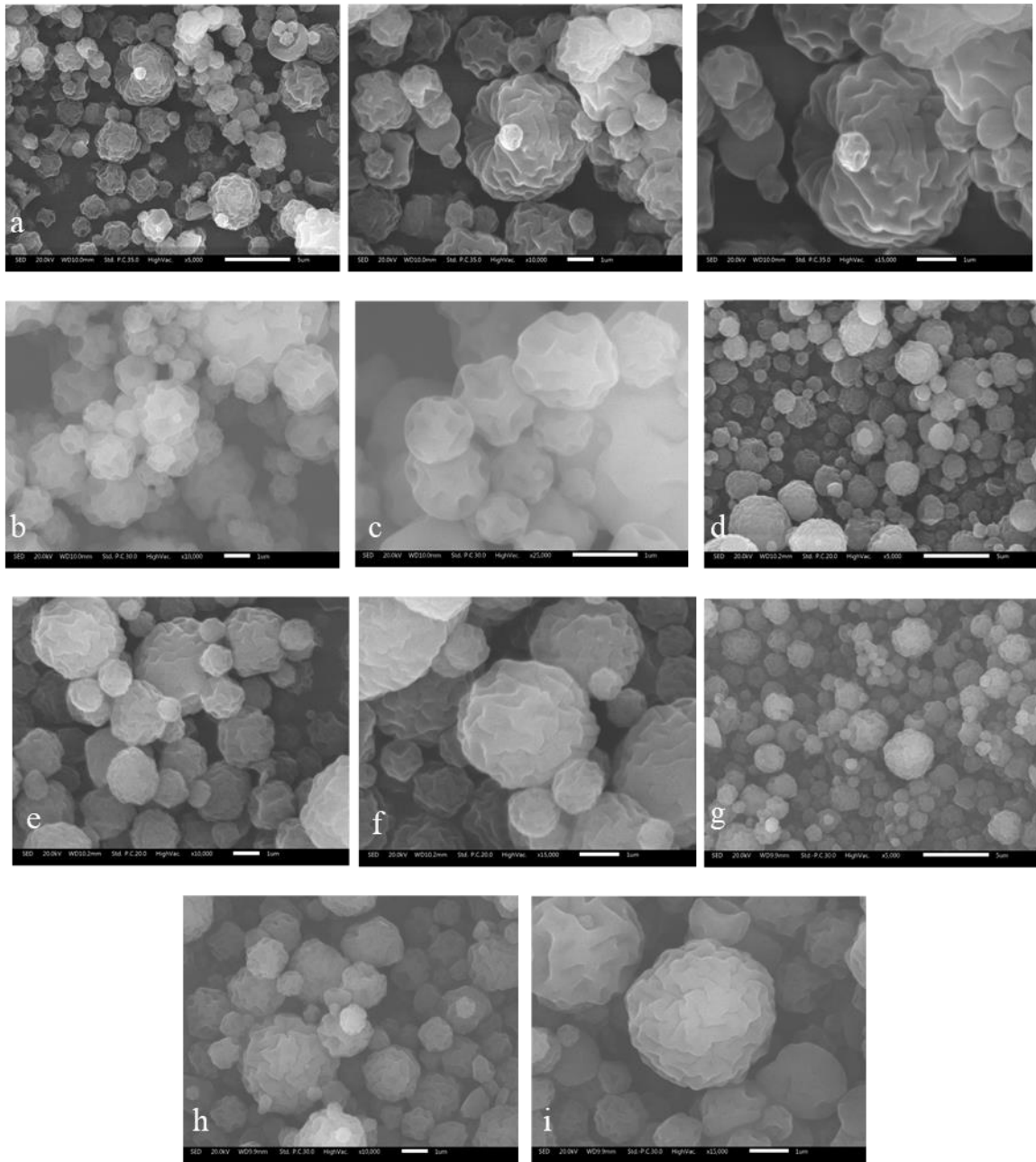


Figura 13. Micrografía del quitosano sintetizado por spray dryer, mostrando las 8 corridas del diseño factorial (a=1, b=2, c=3, d=4, e=5, f=6, g=7 y h=8) 5000x, 10000x, 15000x y 20000x.

En el análisis elemental se llevó a cabo para cada una de las corridas, con el objetivo de ver el porcentaje de cada elemento, con el cual se observó casi el mismo porcentaje elemental, con una variando solo de 1 a 3% para cada elemento. La tabla 9 muestra el

contenido de carbono, nitrógeno y oxígeno de cada corrida, y el diámetro promedio de cada una de estas, notando que el diámetro promedio de partícula es entre 1.2 y 1.6 μm .

Tabla 9: Análisis elemental para cada corrida experimental

Muestra	C Atómico %	N Atómico %	O Atómico %	C (Wt%)	N (Wt%)	O (Wt%)	Diámetro medio (μm)
1	64.07	8.34	27.59	57.96	8.80	33.24	1.6402
2	65.34	8.03	26.63	58.29	8.44	33.27	1.6387
3	66.62	7.79	25.59	60.68	8.27	31.05	1.6518
4	66.13	7.42	26.45	60.54	8.65	30.81	1.6789
5	67.78	9.45	22.77	62.49	10.08	27.43	1.3868
6	66.84	9.48	23.69	61.07	10.10	28.83	1.4472
7	65.37	9.54	25.09	60.32	9.97	29.71	1.5498
8	68.48	9.40	22.12	62.88	10.06	27.05	1.2707

8.2.3 Quitosano modificado con hierro

En el caso de la modificación con sulfato ferroso, con el objetivo de ver de qué manera y como estaba el Fe en el quitosano se hizo el análisis elemental (tabla 10), el cual confirma la presencia del Hierro en la muestra, también se observa que este se encuentra incrustado en la molécula del quitosano (Figura 13).

Tabla 10: Análisis elemental para el quitosano modificado con Hierro.

Elemento	Wt%	Atomic %
C	47.43	55.72
N	6.79	6.84
O	40.54	35.75
S	1.97	0.87
Fe	3.27	0.83
mean	1.72	1.29

Las imágenes de microscopía electrónica (Figura 14) muestran partículas lisas, con un menor número de surcos, semicirculares, debido a la presencia de algunas concavidades

o hundimientos de las partículas. En la modificación se ven partículas de diferentes tamaños que van desde 0.5 μm hasta 5 μm . Las micrografías electrónicas de barrido mostraron que se dispersó uniformemente el hierro sobre la superficie del quitosano.

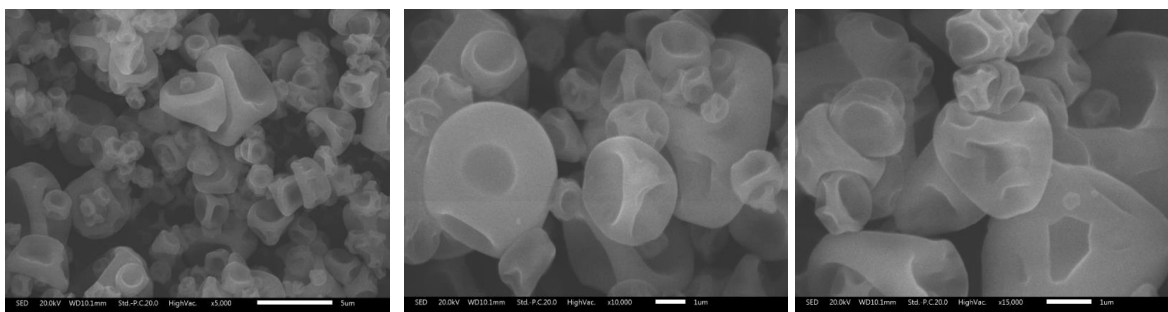
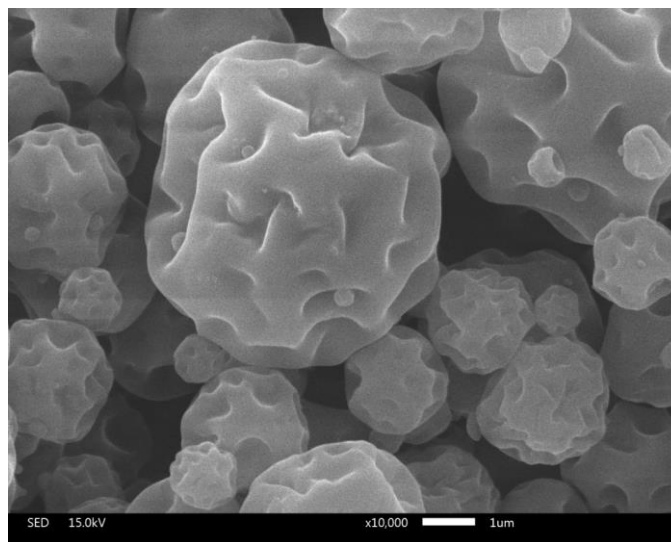


Figura 14. Micrografía del quitosano sintetizado por spray dryer, modificado con Hierro 5000x, 10000x y 15000x.

Con el fin de conocer la presencia de elementos en el biosorbente se realiza el microanálisis elemental del quitosano modificado, obteniendo que los elementos presentes son el carbono, oxígeno, nitrógeno, hierro y el azufre por la modificación con sulfato ferroso que se incorpora en el proceso de modificación (Figura 15), así como un mapeo elemental (Figura 16) en el cual se muestran los elementos de su composición y la distribución de éstos en la muestra.

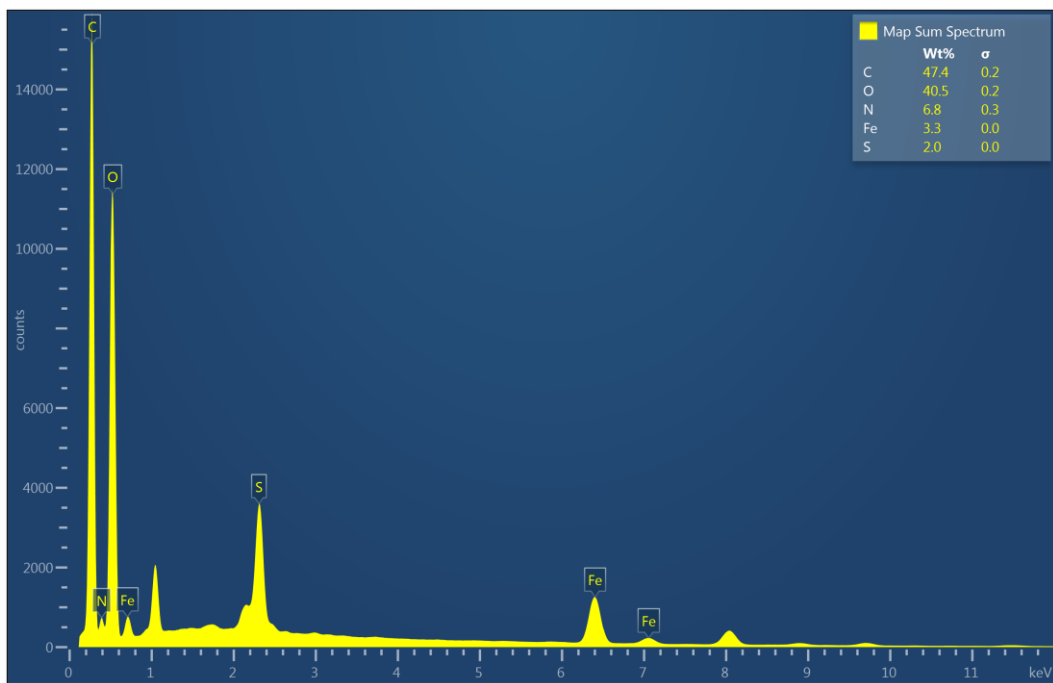


Figura 15. Microanálisis elemental realizado al quitosano modificado con hierro

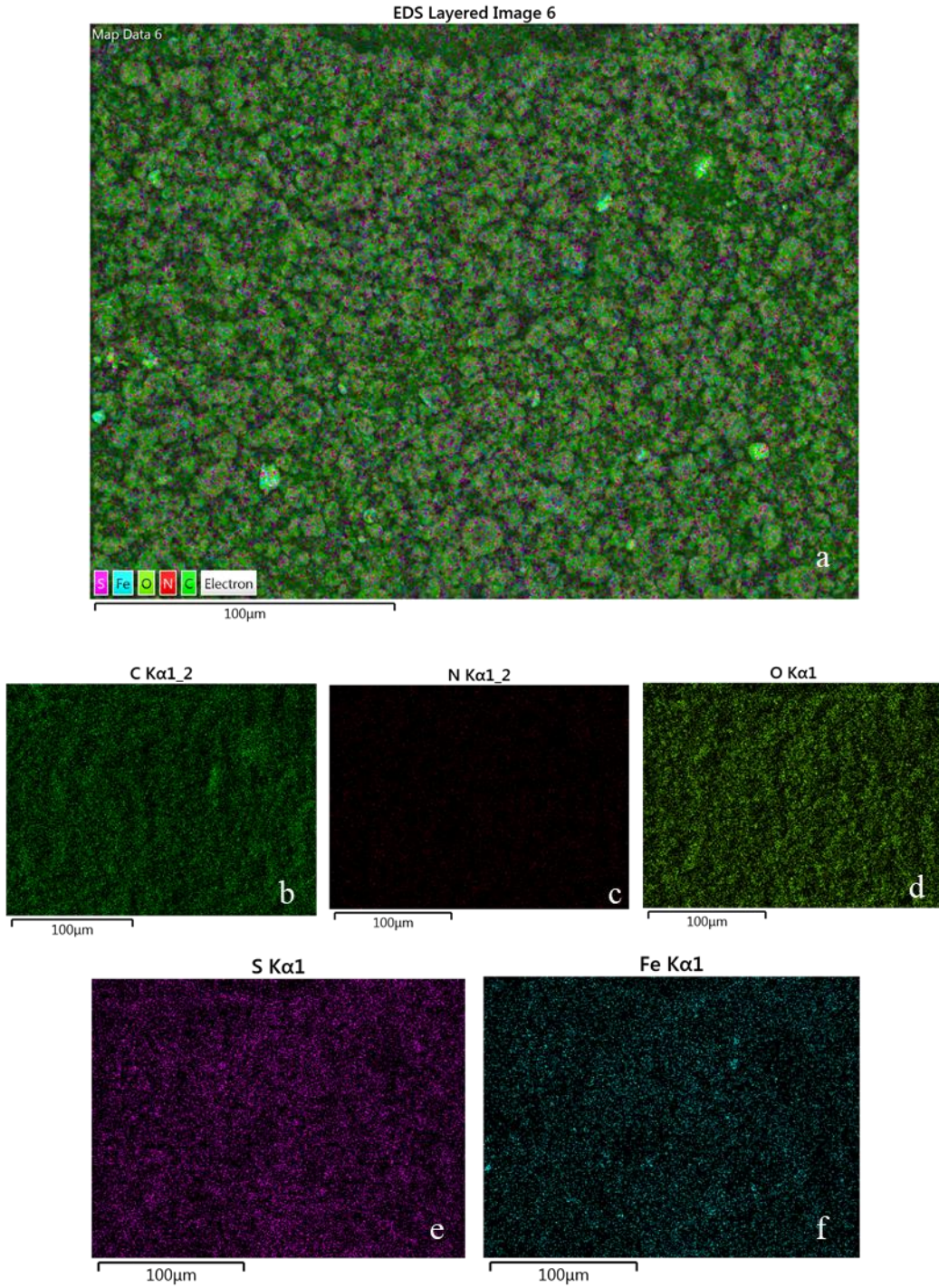


Figura 16. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe. a: mapeo total, b: Carbono, c: nitrógeno, d: oxígeno, e: azufre y f: hierro.

Se realizó la caracterización de las nanopartículas de hierro, con el objetivo de verificar su tamaño y morfología, dando como resultado, una forma circular y con tamaño nanométrico de 50-100 nanómetros.

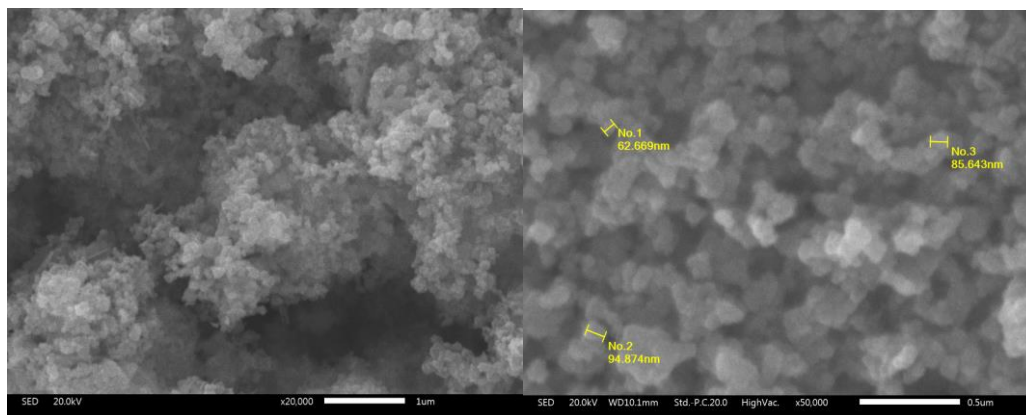
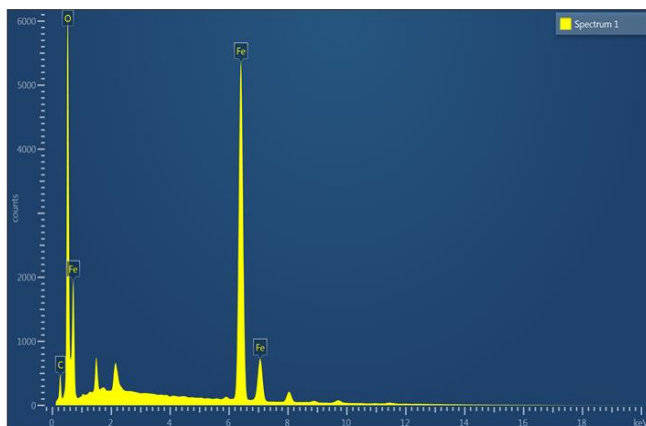


Figura 17. Micrografía de la nanopartícula de Hierro 10000x y 20000x.

Se realizó a la par un análisis elemental, para determinar lo elementos presentes en las nanopartículas, dando como resultado la presencia de Fe, O y S.

Tabla 11: Análisis elemental para las nanopartículas de Hierro.



Element	Wt%	Atomic %
S	9.51	20.17
O	33.91	54.01
Fe	56.58	25.82
Total:	100.00	100.00

Figura 18. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe.

8.2.4 Material en contacto con arsénico.

Con el fin de confirmar el proceso de remoción se caracterizó el material mediante un análisis elemental, para observar la presencia de arsénico en el quitosano.

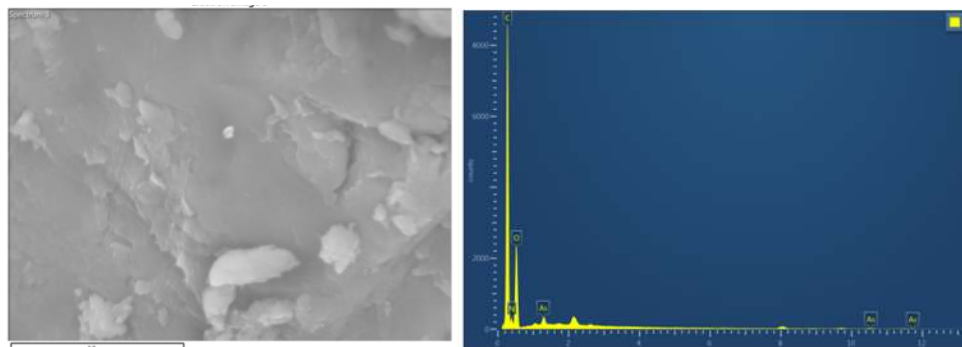


Figura 19. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano.

Tabla 12: Análisis elemental para el quitosano contaminado.

Element	Wt%	Atomic %
C	57.08	63.38
N	11.02	10.49
O	31.20	26.01
As	0.69	0.12
Total:	100.00	100.00

En el caso del material modificado con Hierro (Quitosano-Fe), también se llevó a cabo el análisis elemental, en donde se confirmó la presencia del arsénico.

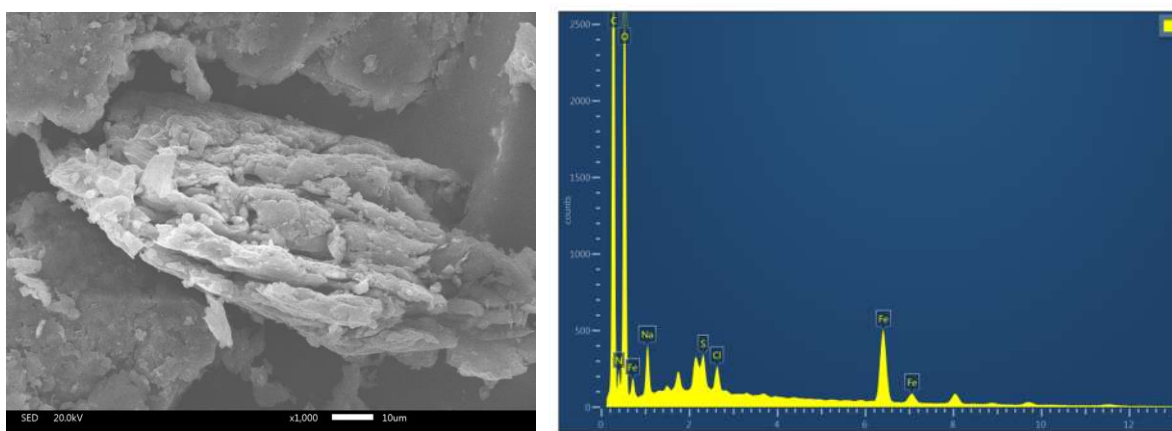


Figura 20. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe.

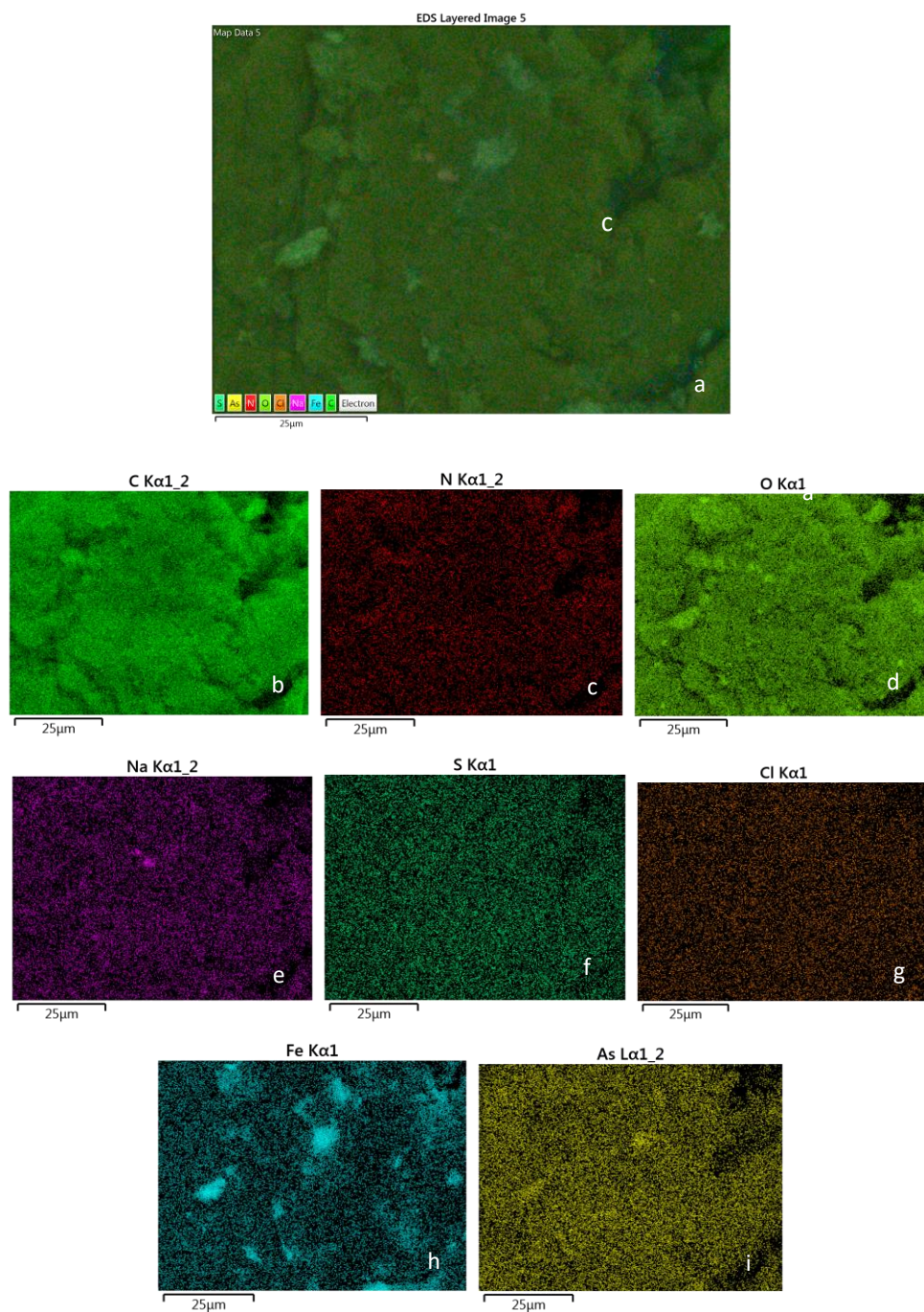


Figura 21. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe. a: mapeo total, b: Carbono, c: Nitrógeno, d: Oxígeno, e: Sodio, f: Azufre, g: Cloro, h: hierro e i: Arsénico.

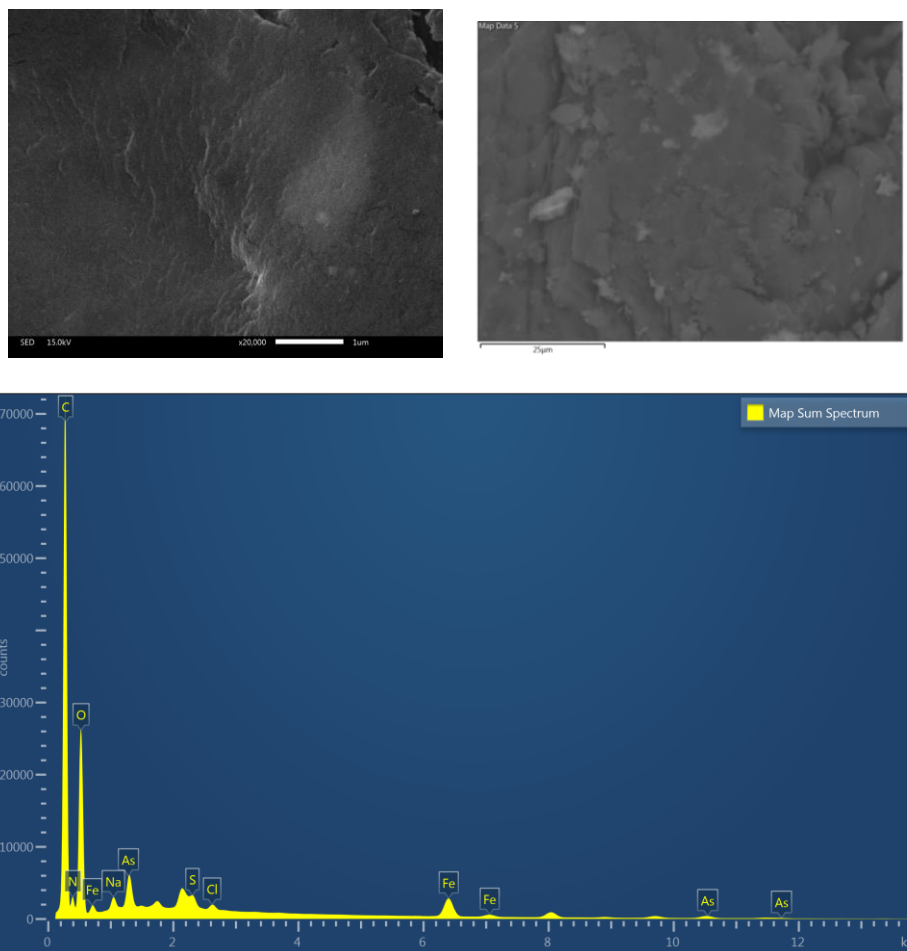


Figura 22. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de quitosano modificado con Fe.

Tabla 14: Análisis elemental para el quitosano modificado con Hierro contaminado.

Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	53.70	0.14	61.50
N	10.03	0.19	9.86
O	31.88	0.11	27.41
Na	0.45	0.01	0.27
S	0.32	0.01	0.14
Cl	0.15	0.01	0.06
Fe	2.04	0.02	0.50
As	1.42	0.02	0.26
Total:	100.00		100.00

8.2.5 Potencial Zeta

El valor del pH de la solución acuosa determina la carga de la superficie de los adsorbentes, por lo que el proceso de adsorción se rige por la carga de punto cero o potencial zeta. El valor del punto isoeléctrico para el material Quitosano y Quitosano-Fe es de pH 10.78 indicando que a este pH la partícula tiene una carga superficial de cero (Figura 23 y 24).

En el caso de ambos materiales los valores de potencial zeta son positivos a $\text{pH} < 10.78$, es decir, las partículas de quitosano y quitosano-Fe presentan una carga superficial positiva debido a la presencia de H^+ , favoreciendo la adsorción de aniones en la superficie. De forma contraria cuando los valores de $\text{pH} > 10.78$, la carga de la superficie es negativa, evitando la remoción. Como se mostró en la Figura 32 y 33 la mejor remoción se obtiene en un rango de 6 a 8.

En diferentes trabajos usando nanopartícula de quitosano, el punto isoeléctrico estuvo en el rango de 6.8 a 7.4 (Velasco-Rodríguez, et al, 2012; Du et al. 2009), por lo tanto, se puede decir que el material sintetizado, removerá contaminantes aniónicos en un amplio rango de pH.

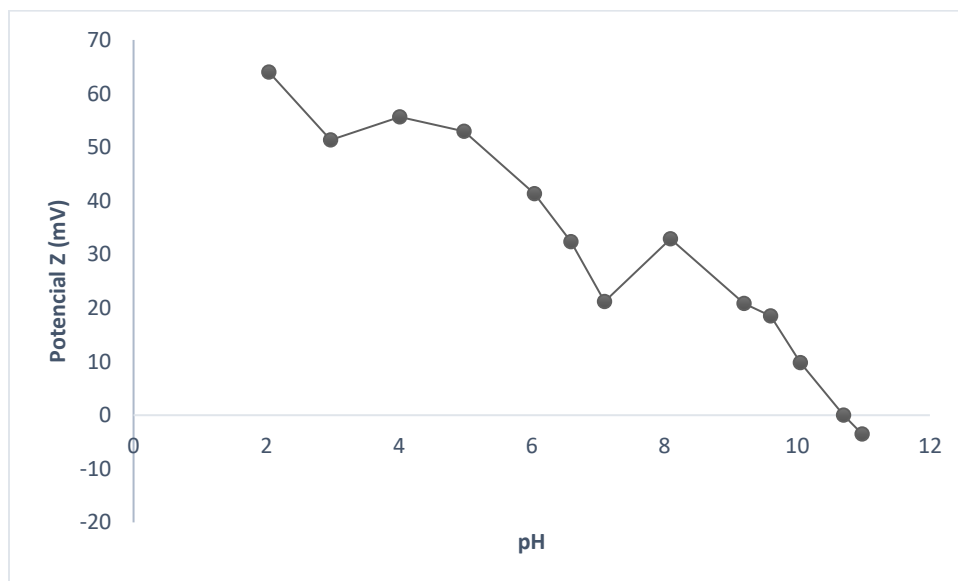


Figura 23. Potencial z a diferentes valores de pH para la partícula de quitosano.

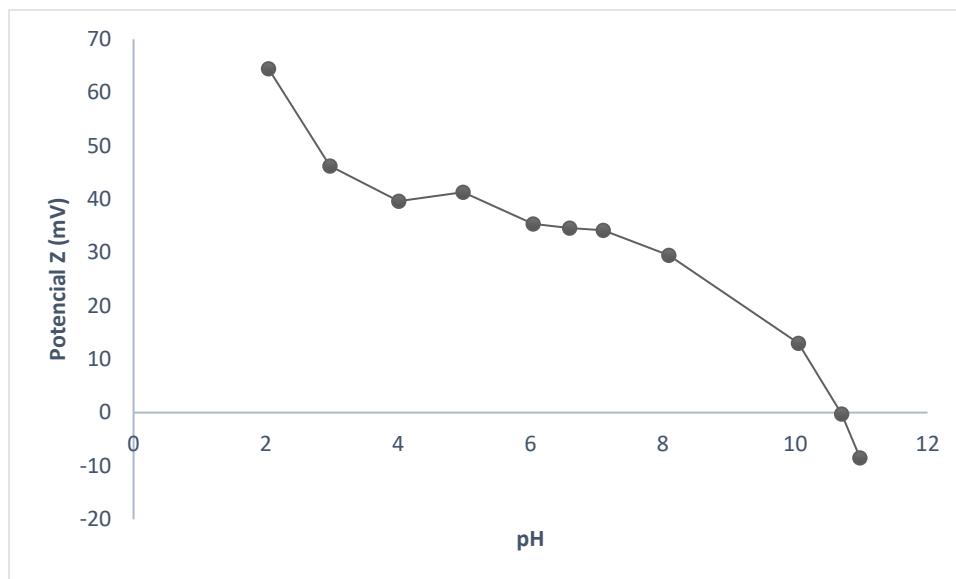


Figura 24. Potencial z a diferente valore de pH para la partícula de quitosano-Fe.

Se puede observar que el potencial zeta disminuye cuando aumenta el pH. La superficie de las micropartículas de quitosano se carga positivamente en condiciones ácidas, neutras y ligeramente alcalinas por el contrario se cargan negativamente en condiciones básicas con la transición que ocurre en su punto Isoeléctrico. Una carga superficial positiva es ventajosa para la adsorción As porque generalmente está presente como un oxianión; por el contrario, una superficie con carga negativa es desventajosa para la adsorción de As.

8.3 PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO

8.3.1 Cinética del quitosano

Para comprender los mecanismos de adsorción y para confirmar si las reacciones químicas, la difusión o los procesos de transporte masivo fueron los pasos dominantes de control de la velocidad, la cinética de adsorción del compósito fueron examinados.

La naturaleza del proceso de adsorción dependerá de las características físicas o químicas del sistema adsorbente y también de las condiciones del sistema. Se utilizaron tres modelos cinéticos, Lagergren de pseudo primer orden, Elovich y de Ho Pseudo segundo orden, con el fin de predecir el mecanismo involucrado en el proceso de obtención.

Los resultados obtenidos en los experimentos de contacto del quitosano con el arsenato se muestran en la Figura 25, se puede ver que la adsorción del As fue inicialmente más rápido seguido de un proceso de remoción más lento.

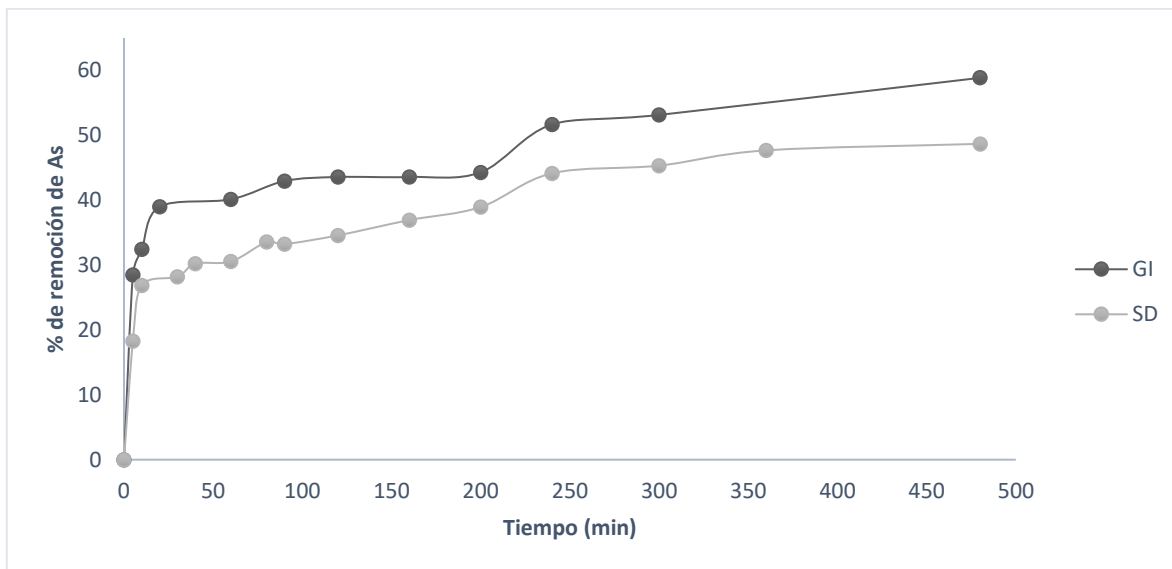


Figura 25. Cinética de adsorción del arsénico con 0.1 g y 0.02 g de quitosano

En la gráfica anterior, se observa un incremento de la remoción conforme se aumenta el tiempo de contacto, se aprecia que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es a los 240 minutos, donde se obtiene remoción de hasta el 50% del arsenato; posterior a este tiempo la remoción del anión no es significativamente mayor, aunque sigue aumentando el porcentaje de remoción.

La tasa de sorción más alta en el período inicial (primeros 40 min) puede ser debida a un mayor número de lugares vacíos disponibles en la etapa inicial, como resultado existen mayores gradientes de concentración entre adsorbato en disolución y adsorbato en la superficie adsorbente. Este aumento en el gradiente de concentración tiende a aumentar la velocidad de sorción del arsénico en las etapas iniciales. A medida que transcurre el tiempo, esta concentración se reduce debido a la acumulación de las partículas de arsénico en los lugares vacíos, dando lugar a una disminución en la velocidad de sorción en etapas posteriores de 40 a 150 min.

Lin et al. 2017, prepararon Fe-Mn impregnado con carbón activado, mencionan que más del 90% de los compuestos As fueron eliminados dentro de 1440 min, y se alcanzó el equilibrio a los 2880 min.

El quitosano ha sido usado anteriormente para la remoción de metales; Cumbal Flores y Zúñiga Salazar (2010), mencionan que las esferas de quitosano resultan un material muy eficiente para la remoción de las especies del As (V) del agua. La presencia de sitios positivamente cargados (grupos amino) en la matriz orgánica del quitosano, además de ligar electrostáticamente una parte de los arsenatos, permite el paso de los oxianiones de As(V) hacia adentro y hacia fuera del sorbente, mediante interacciones ácido-base de Lewis, formando complejos de esfera interna.

Abou El-Reash et al. (2011), mencionan que la adsorción de iones de arsénico (V) alcanzó el equilibrio en 110 min, y permaneció constante hasta el final del experimento.

Montero-Álvarez et al. (2010), menciona el porcentaje de remoción del arsénico era del 68 a un 87%. El quitosano ha sido usado para la quelación de iones metálicos en soluciones cercanas a la neutra donde se ve la reducción en la concentración de As en el agua.

Para aclarar el mecanismo de adsorción y para confirmar los pasos de control de velocidad, los datos cinéticos experimentales se analizaron ajustando los datos a tres distintos modelos cinéticos Lagergren, Elovich y Pseudo segundo orden, esto para determinar qué modelo puede explicar mejor el comportamiento del sistema adsorbato-adsorbente (quitosano- arsénico) que se ha estado trabajando.

Las figuras 26 y 27 se muestra la cantidad de arsénico adsorbido (mg/g) frente al tiempo de contacto para una concentración iniciales de arsenato de sodio de 10 ppm. A partir de la figura se observó que la cantidad de absorción del arsénico, q_e (mg/g), se incrementa con el tiempo de contacto a todas las concentraciones iniciales del contaminante. En las Figuras, se aprecian los tres modelos Elovich, Lagergren y Pseudo 2do Orden. Se observó que el modelo que más se ajusta a ambos métodos, gelación y spray dryer, es la ecuación de Elovich que muestra una correlación de 0.9313:0.9394, seguida del modelo Pseudo 2do Orden con $R=0.8321:0.8331$ y para Lagergren de 0.7387:0.6751, para cada método respectivamente.

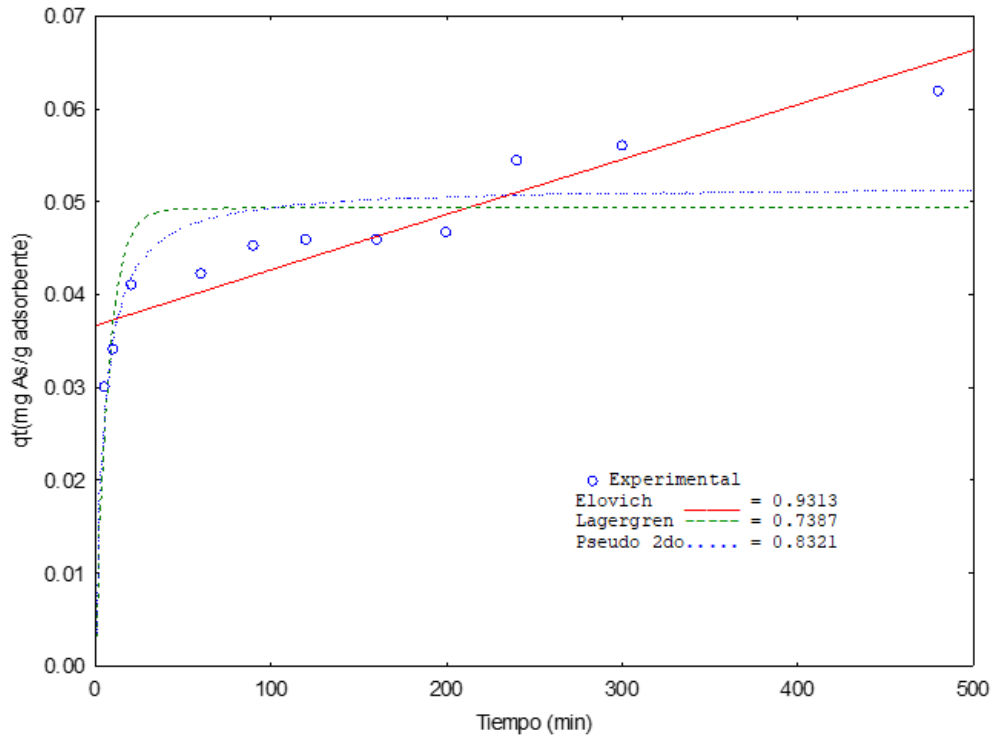


Figura 26. Modelos de la cinética de adsorción del quitosano modificado por gelificación.

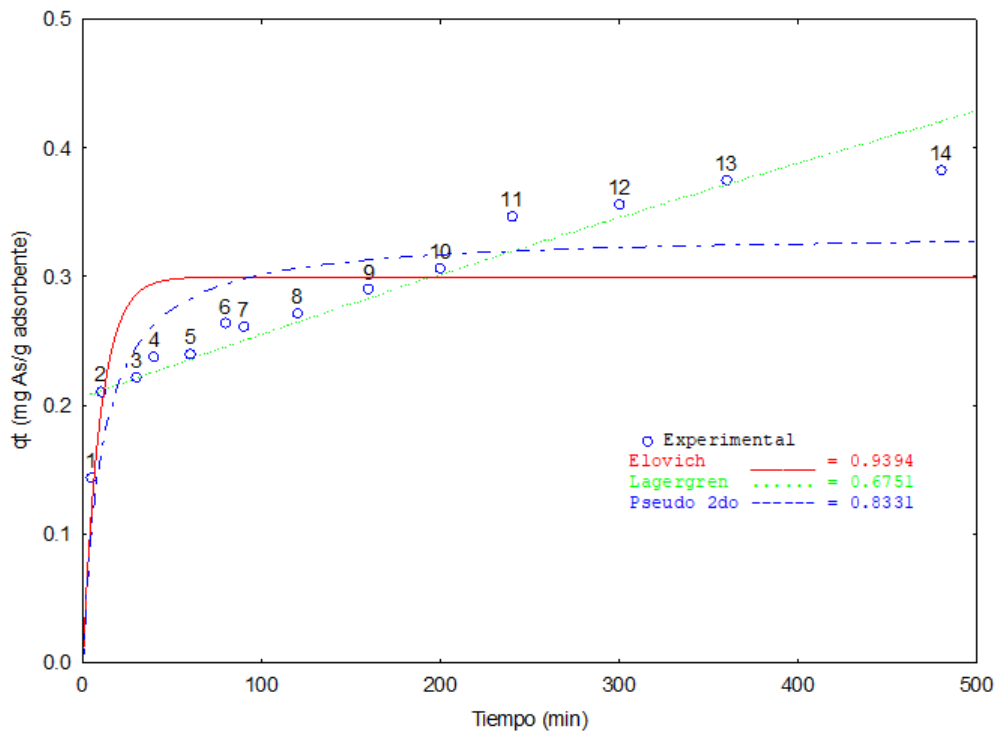


Figura 27. Modelos de la cinética de adsorción del quitosano modificado por Spray Dryer.

A partir de estos modelos, se realizó la Tabla 11, en donde se observan los resultados obtenidos para cada modelo, el modelo al que más se ajusta en ambos métodos es la ecuación de Elovich con una correlación de 0.93.

El modelo de Elovich o ecuación de Roginsky-Zeldovich, involucra una variación de la energía de quimisorción con respecto a la cantidad de superficie recubierta y ha sido utilizada adecuadamente en sistemas altamente heterogéneos (Ho y McKay, 2002).

Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos.

Método	Elovich	Lagergren	Pseudo 2do ord
GI	$\alpha = 1.0188 \text{ mg/g}$ $\beta = 0.000063 \text{ g}^*\text{mg}$ R= 0.9313	$K_L = 0.1385 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 0.0493 \text{ mg/g}$ R = 0.9313	$K = 4.0240 \text{ g/mg h}$ $q_e = 0.0517 \text{ mg/g}$ R= 0.8321
SD	$\alpha = 1.1226 \text{ mg/g}$ $\beta = 0.000637 \text{ g}^*\text{mg}$ R= 0.9394	$K_L = 0.1034 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 0.2997 \text{ mg/g}$ R = 0.6751	$K = 0.2755 \text{ g/mg h}$ $q_e = 0.3343 \text{ mg/g}$ R= 0.8331

En la quimisorción, el mecanismo consiste en una producción de sitios activos al contacto con el adsorbato, seguido de una decaída casi espontánea de dichos sitios; resultando en una concentración inicial de sitios estables cuya etapa es marcada por una cantidad de soluto que se adsorbe casi instantáneamente. A partir de este punto, ocurre una adsorción lenta, con una desaparición bimolecular de sitios y el correspondiente declive exponencial en la velocidad de adsorción (Low, 1960).

Por lo anterior se puede deducir, teóricamente, que el quitosano modificado por microondas/gelificación podría presentar una superficie heterogénea donde la sorción del arsénico es debida principalmente por quimisorción.

El proceso de adsorción de metales en quitosano se puede producir a través de varias interacciones (Crini, 2005): Quelación en grupos amino o en combinación con grupos hidroxilos vecinos; Intercambio iónico entre los iones metálicos y los grupos amino protonados del quitosano; Formación de complejos por atracción electrostática en medios ácidos.

El quitosano se caracteriza presentar nitrógeno en su estructura, presente en forma de grupos NH_2 , éstos en conjunto con los grupos OH^- (especialmente en la posición C-3 de la

cadena) son los principales grupos reactivos que contribuyen a la adsorción de los iones metálicos mediante mecanismos de quelación (Kumar, 2000).

8.3.2. Cinética del Quitosano-Fe

La Figura 28 muestra los resultados obtenidos de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C y diferentes tiempos de contacto, en donde se utilizó quitosano-fe, incrustado por el método spray dryer. Se observó que el porcentaje de remoción es parecido al del microquitosano sin el hierro, con un porcentaje de remoción del 76%, a los 90 minutos, después hay un proceso de desorción, luego del minuto 120 se vuelve a incrementar el porcentaje llegando nuevamente a un porcentaje de remoción del 76%.

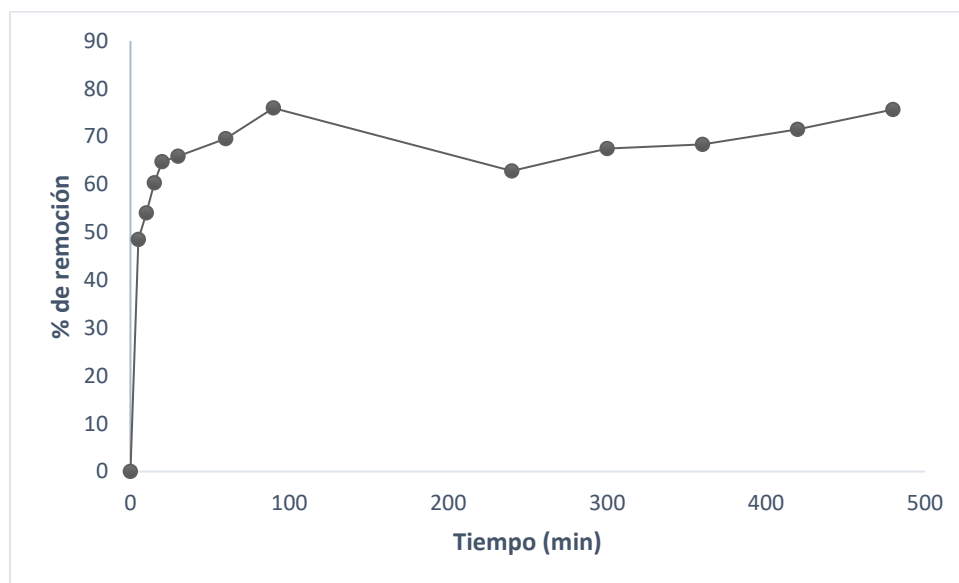


Figura 28. Cinética de adsorción del arsénico con 0.01 g de quitosano-Fe SD a 25°C

Por lo anterior, con el objetivo de incrementar el porcentaje de remoción, se realizó la modificación al quitosano sintetizado por el método spray dryer, una vez obtenido el microquitosano por este método se le incorporó el hierro. La Figura 29 muestra los resultados obtenidos de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C y diferentes tiempos de contacto. Se observó que el punto de equilibrio aproximadamente se alcanza a los 150 minutos con una remoción de 83.9% de la solución de As^- . Sin embargo, con este método se observó que el porcentaje de remoción alcanza hasta un 99.35%.

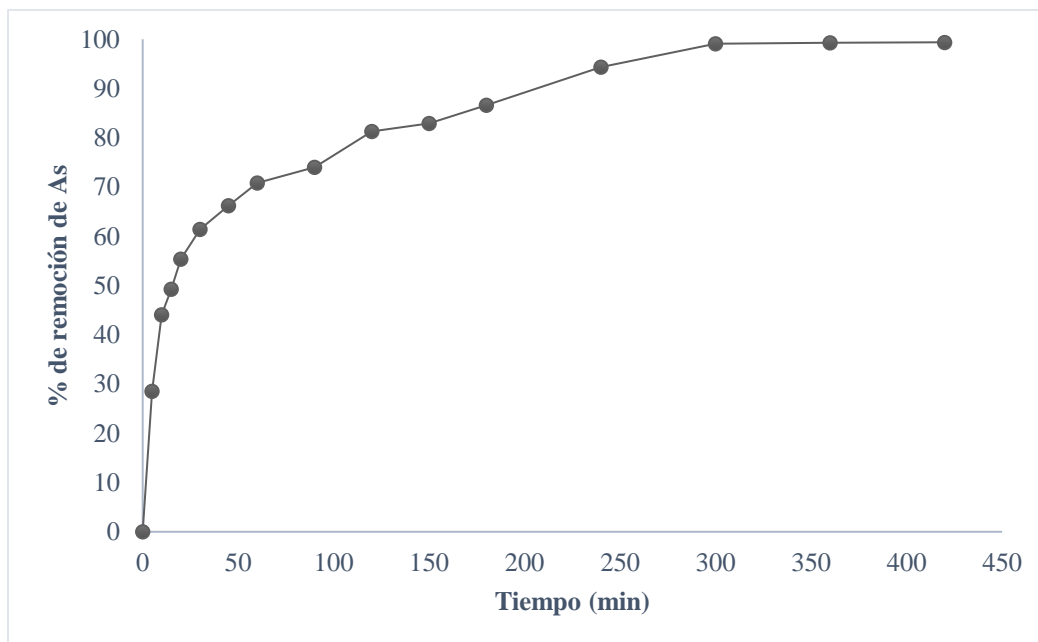


Figura 29. Cinética de adsorción del arsénico con 0.01 g de quitosano-Fe a 25°C

La figura anterior muestra que As fue adsorbido en dos etapas: sorción inicial rápida durante los primeros 50 minutos seguida de una fase mucho más lenta hasta el equilibrio de sorción después de aproximadamente 75 min. La etapa de sorción rápida se puede atribuir a sitios de adsorción superficial fácilmente accesibles, probablemente a través de la sorción física (Ahmad et al., 2014; Mohan et al., 2014), la etapa de sorción lenta se puede atribuir a un peculiar e irrecuperable quimisorción o asociada a la formación de complejos de capa interna (Mohan et al., 2014). En la gráfica anterior, se observa un incremento de la remoción conforme se aumenta el tiempo de contacto, se aprecia que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es a los 240 minutos, donde se obtiene remoción de hasta el 90% del arsenato; posterior a este tiempo la remoción del anión no es significativamente mayor, aunque sigue aumentando el porcentaje de remoción.

La tasa de sorción más alta en el período inicial (primeros 60 min) puede ser debida a un mayor número de lugares vacíos disponibles en la etapa inicial, como resultado existen mayores gradientes de concentración entre adsorbato en disolución y adsorbato en la superficie adsorbente.

Los resultados obtenidos para la cinética con el arsenato se ajustaron a tres distintos modelos cinéticos Lagergren, Elovich y Pseudo segundo orden, esto para determinar qué modelo puede explicar mejor el comportamiento del sistema adsorbato-adsorbente (quitosano- arsénico) que se ha estado trabajando.

La figura 29 muestra la cantidad de arsénico adsorbido (mg/g) frente al tiempo de contacto para una concentración inicial de arsenato de sodio de 6 ppm. A partir de la figura se observó que la cantidad de absorción del arsénico, q_t (mg/g), se incrementa con el tiempo de contacto a todas las concentraciones iniciales del contaminante. En la Figura 30, se aprecian los tres modelos Elovich, Lagergren y Pseudo 2do Orden. Se observó que el modelo que más se ajusta a la ecuación de Pseudo 2do Orden que muestra una correlación de 0.97, seguida del modelo Lagergren con $R=0.91$ y para el modelo de Elovich de 0.90.

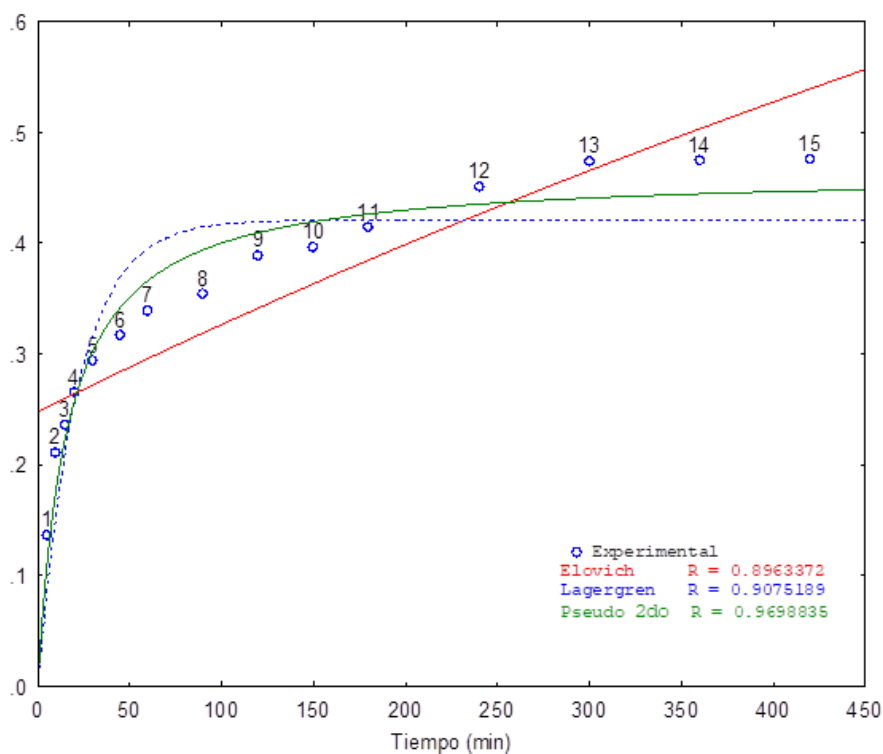


Figura 30. Modelos de la cinética de adsorción del quitosano modificado con Hierro.

A partir de estos modelos, se realizó la Tabla 12, en donde se observan los resultados obtenidos para cada modelo, el modelo al que más se ajusta en ambos métodos es la ecuación

de pseudo segundo orden con una correlación de 0.96. El cual toma en cuenta que la velocidad de reacción depende de la cantidad de ion de soluciones acuosas en la superficie del sorbente y de la cantidad del adsorbato, sorbido en el equilibrio. Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. En este caso, la sorción en el equilibrio, que es una función de la temperatura, de la concentración inicial del adsorbato, la cantidad de sorbente y la naturaleza de la interacción entre soluto y sorbente (Ho y McKay 2002).

El proceso de adsorción de metales en quitosano se puede producir a través de varias interacciones (Crini, 2005): Quelación en grupos amino o en combinación con grupos hidroxilos vecinos; Intercambio iónico entre los iones metálicos y los grupos amino protonados del quitosano; Formación de complejos por atracción electrostática en medios ácidos.

Tabla 12. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de arsenatos con las microquitoano+Fe.

Pseudo primer orden (Lagergren)			Pseudo-segundo orden			Elovich		
K_L (g/mg·min)	Q_e (mg/g)	R	K_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R	A (min ⁻¹)	B (mg/g)	R
0.0467	0.4209	0.9075	0.134	0.4644	0.9698	0.0011	1.1535	0.8963

El parámetro K_2 presenta un valor mayor de $K_2=0.0467$ g/mg.min, lo que indica que la velocidad de biosorción. El parámetro K_L es de $K_L=0.134$ g/mg.min, siendo el modelo de Elovich el que menos se ajustó (los coeficientes de correlación fluctuaron entre 0.8963 y 0.9698).

8.3.3 Efecto de la dosis del Quitosano.

La dosis óptima es la mínima cantidad de adsorbente en donde obtenemos una considerable remoción. Para determinar el efecto de la dosis de biosorbente se realizaron experimentos de contacto, con una solución de arsenato de sodio a 6 mg/L y diferentes dosis de quitosano (0.01-0.1 g). Esto permitió determinar la cantidad óptima para el proceso de biosorción.

En la Figura 31 se puede observar la concentración óptima de biosorbente que es de 10 g/L. Con la que se trabajó para los experimentos siguientes. El porcentaje de remoción de Arsenatos se incrementa cuando la dosificación aumenta, debido a que a mayor dosis de biosorbente provee una mayor cantidad de sitios activos.

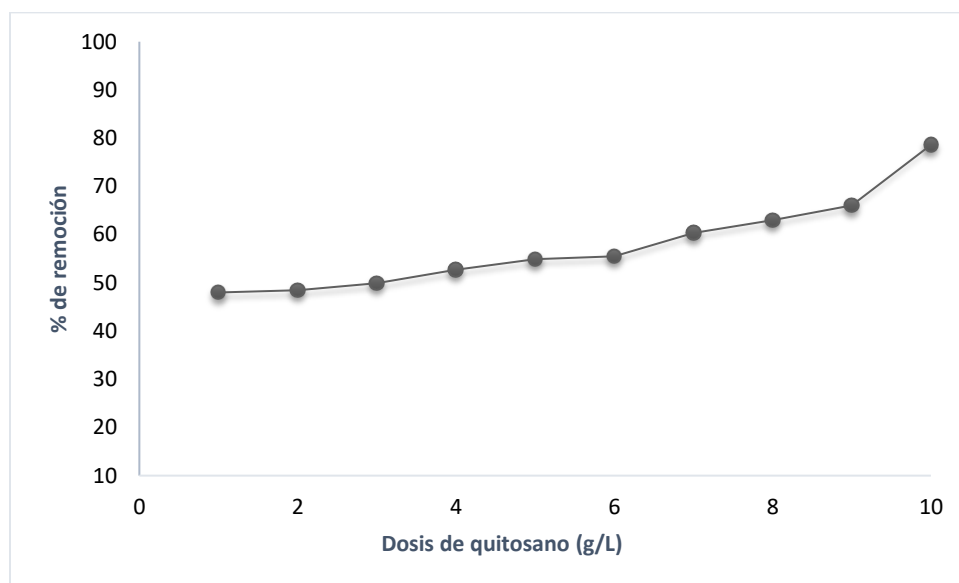


Figura 31. Concentración óptima de biosorbente.

8.3.4 Efecto de la dosis del Quitosano-Fe.

En la Figura 32 se puede observar que la dosis óptima de biosorbente es de 10 g/L. Sin embargo, se trabajó con la mitad (5 g/L) en los experimentos siguientes, debido a que el porcentaje de remoción no difiere significativamente de 5 a 10 g/L, sin embargo, la cantidad del biosorbente se duplica, por lo tanto, en términos de ahorro de recurso es mejor disminuir la dosis. El porcentaje de remoción de As^- se incrementa cuando la dosificación cambia, debido a que a mayor dosis de biosorbente provee una mayor cantidad de sitios activos.

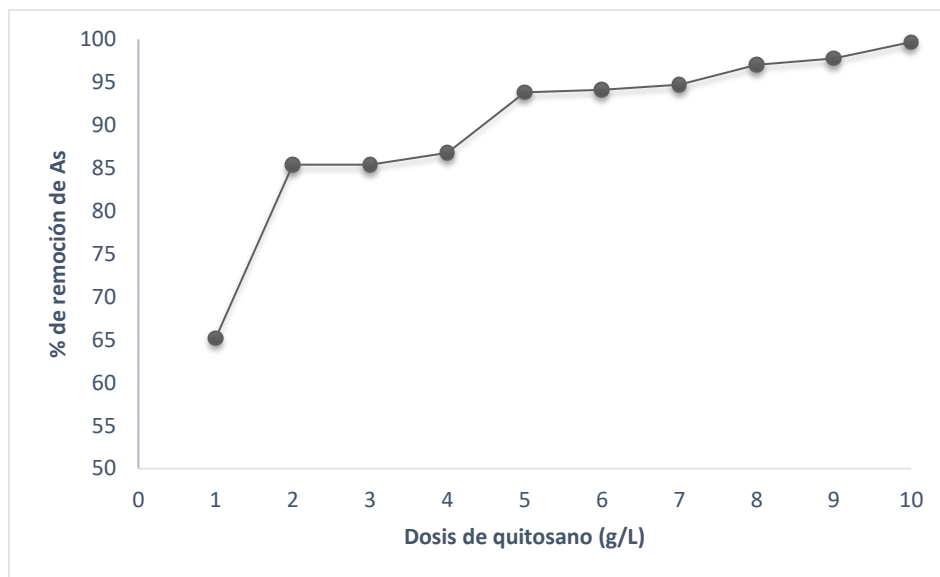


Figura 32. Concentración óptima de biosorbente.

8.3.5 Influencia del pH (Quitosano)

El pH de la solución es uno de los parámetros más importantes a controlar en el proceso de biosorción. El pH afecta la especiación de As así como la características de los absorbentes, como la carga superficial. El efecto del pH de la solución sobre la remoción de arsenatos con quitosano, en un rango de pH de 2 a 10, se muestra en la Figura 33. Donde se puede observar que la mayor remoción del contaminante se encuentra en un rango de pH de 8. Sin embargo, no hay diferencia significativa de un pH a otro en lo que respecta a este material, ya que el porcentaje de remoción va de un 76 a un 80%.

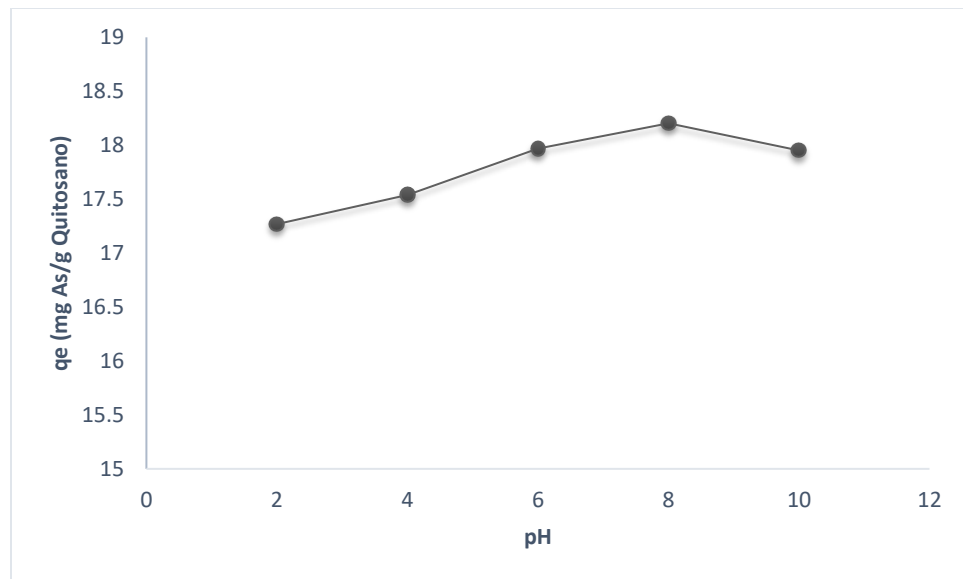
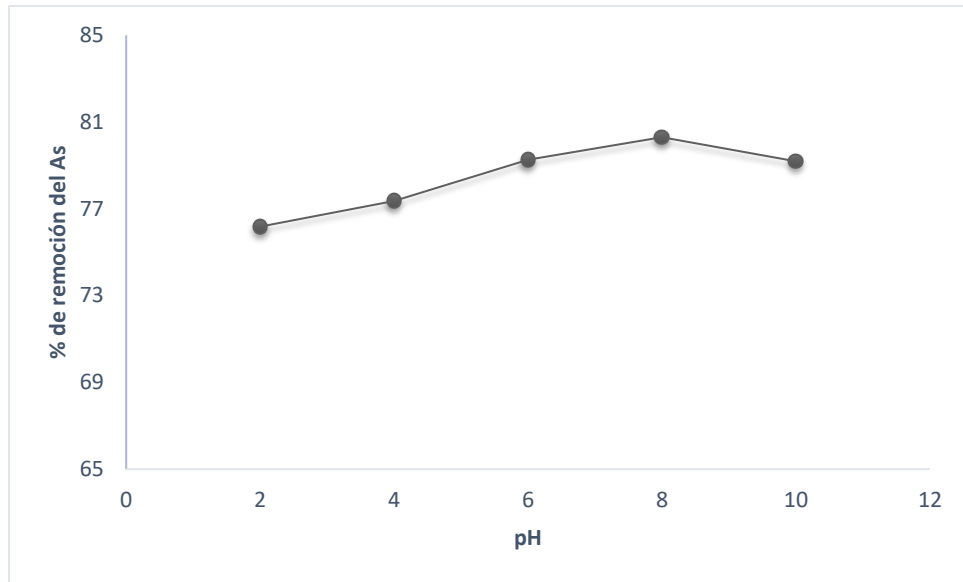


Figura 33. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de As^- con Quitosano

El pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente. Cuando los grupos de unión del material son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos; mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del sorbente (Martín-Lara, 2008.).

Gao et al. (2000) informaron que la adsorción de la especie aniónica con el quitosano muestra un mecanismo de intercambio de iones. Esto significa que la interacción entre NH_3^+ del quitosano con las especies aniónicas es principalmente atracción electrostática en la naturaleza. La adsorción de aniones ocurre en grupos funcionales amina.

Boddu et al. 2007, reportan que para alúmina de cerámica recubierta con el quitosano, la atracción iónica entre el sorbente y sorbato es el mecanismo dominante, existen otros factores tales como formación de nódulos que contienen el contaminante en la superficie y difusión de sorbato en los polímeros, se consideran plausibles mecanismos de aceptación. Por lo tanto, el mecanismo involucrado en As (V) eliminación de un medio acuoso por adsorción en el CCB puede deberse a uno o una combinación de varios factores tales como (1) atracción iónica, (2) formación de nódulos y (3) absorción.

8.3.6 Influencia del pH (Quitosano-Fe)

En la Figura 34 se muestra el efecto del pH de la solución sobre la remoción de arsenatos con el quitosano modificado con hierro, en un rango de pH de 2 a 10. Donde el q_e son mg de As^- adsorbidos por g de microquitosano-Fe, la remoción de arsenatos se encuentra en un rango de pH de 6-8.

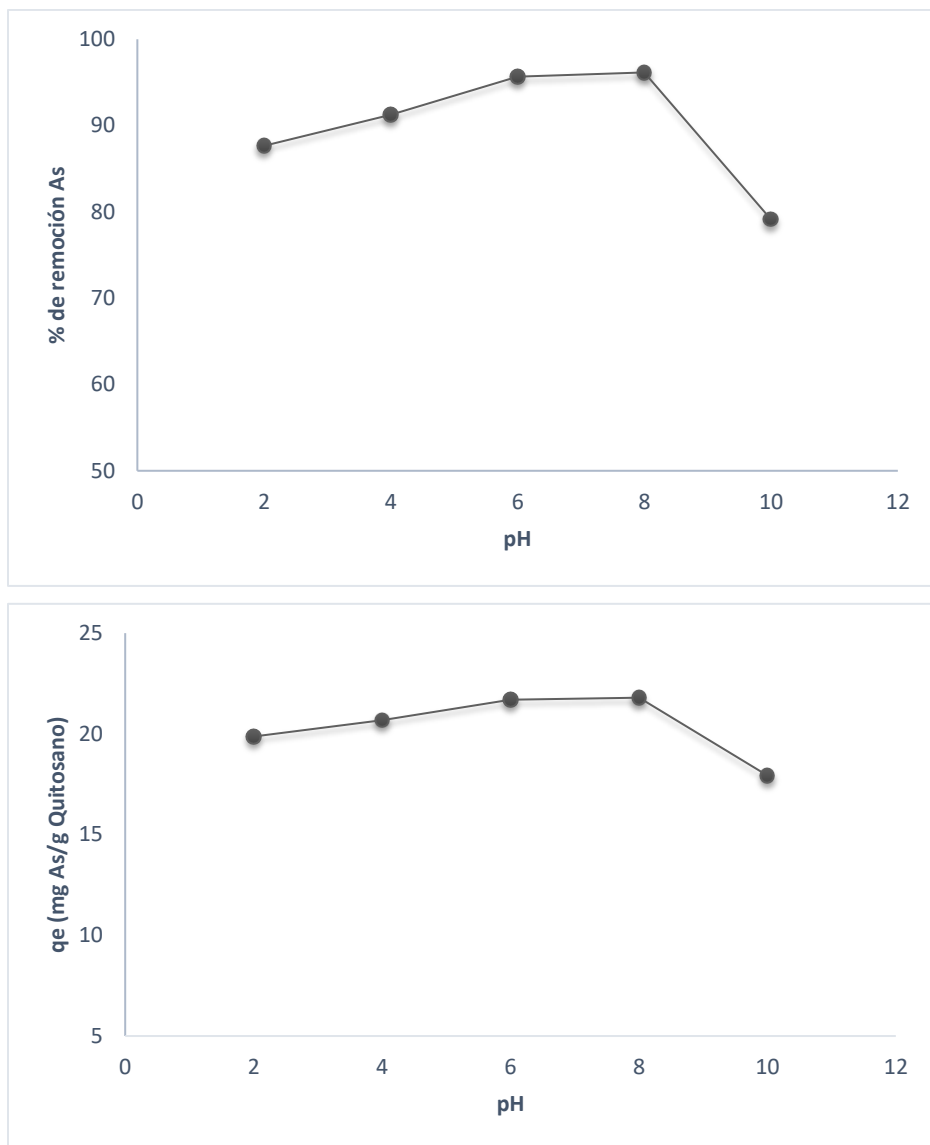


Figura 34. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de As^- con Quitosano-Fe

Se observó en ambos métodos (quitosano natural y modificado) un porcentaje de remoción mayor en un pH de 8. Aunque en los experimentos de contacto con el contaminante se trabajó a un pH neutro, 6.6, debido a que no había diferencias significativas, es decir, las pruebas mostraron que los valores no difieren significativamente entre el rango de 6-8, debido a que en estos pH se encuentran especies de arsenato con cargas de -1 y -2.

En pH ácidos, aunque el material tenga un potencial zeta positivo, el contaminante presenta cargas de -1 y 0, así que posiblemente por las cargas neutras que presenta el contaminante, es el motivo por el cual no se remuevan en su totalidad los arsenatos, y por esto el porcentaje de remoción baja en estos pH.

Aumentos en carga positiva los sitios promovidos por la protonación mejorada se cree que fortalecen la atracción por fuerza electrostática entre la superficie del adsorbente con los aniones As, que conducen a una mejor adsorción en el rango de pH bajo. En el mayor rango de pH, la adsorción de As se inhibe debido a los sitios cargados negativamente que dominan la superficie e inducen un efecto repulsión.

8.4. ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN DE ARSENATOS (QUITOSANO)

Las isotermas de biosorción del arsénico con micropartículas de quitosano se presentan en la Figura 35 donde q_e es la concentración del contaminante retenido en el biosorbente (mg/g); y C_e es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Ésta se presenta como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

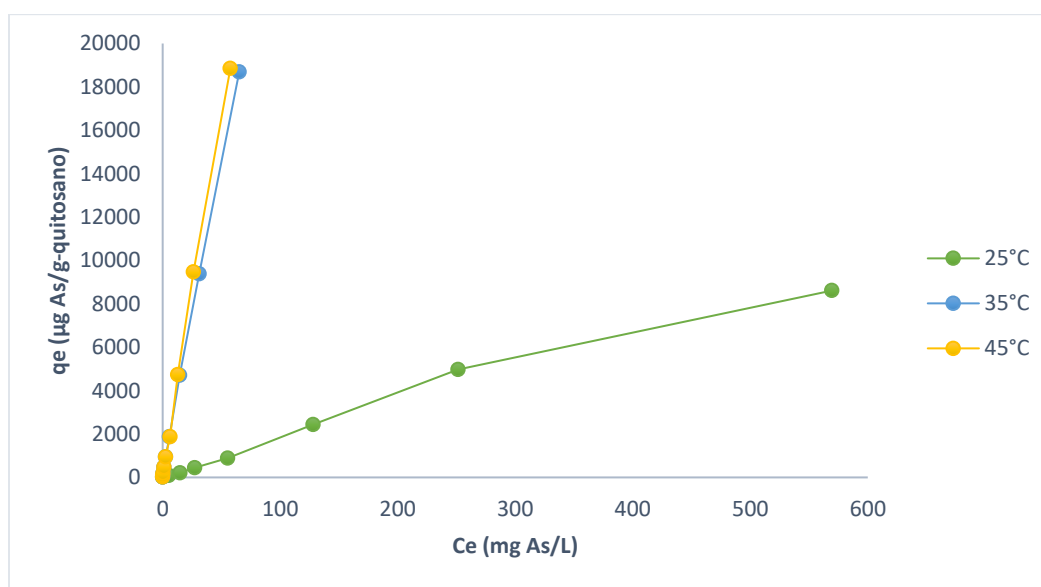


Figura 35. Isoterma de adsorción del quitosano a diferentes temperaturas

El estudio del efecto de la temperatura sobre la biosorción de arsenatos, se observa que la capacidad de biosorción de las muestras aumenta a medida que la temperatura de la solución crece, sin embargo, no se observa diferencia entre la temperatura de 35 y 45°C. Esto se puede atribuir al hecho de que la temperatura provoca un aumento de la energía cinética del movimiento de los iones. La interacción química entre los aniones y de los centros de la superficie puede aumentar a medida que la temperatura de la solución crece (Flores Rojas, 2015).

8.4.1 Modelos que describen la isoterma de biosorción

De acuerdo con los resultados obtenidos las isotermas, se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción de los arsenatos con micropartículas de quitosano.

La Figura 36 presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema arsenato-micropartículas de quitosano a una temperatura de 25 °C. Se observa que los tres modelos se ajustan Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R = 0.99$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

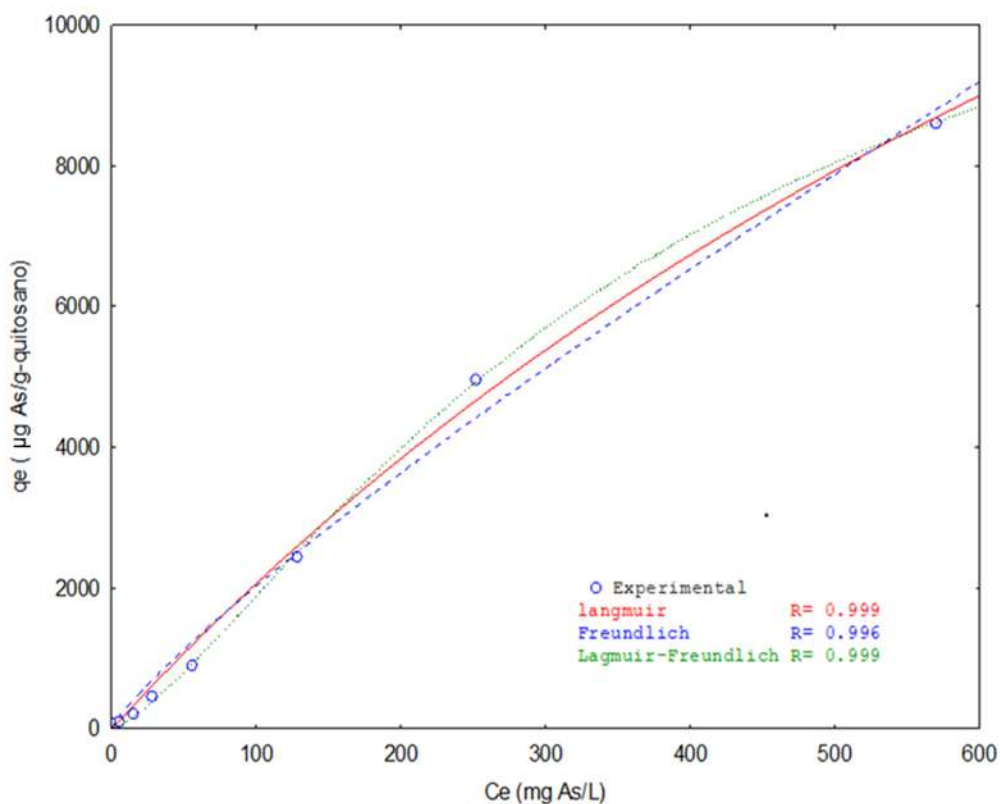


Figura 36. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano a 25 °C

La siguiente figura 37 representa la forma ajustada de la isoterma de biosorción del sistema de arsenato-micropartículas de quitosano a una temperatura de 35°C. Se puede observar que ésta se ajusta mejor a los modelos empíricos de Freundlich y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R= 0.999$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

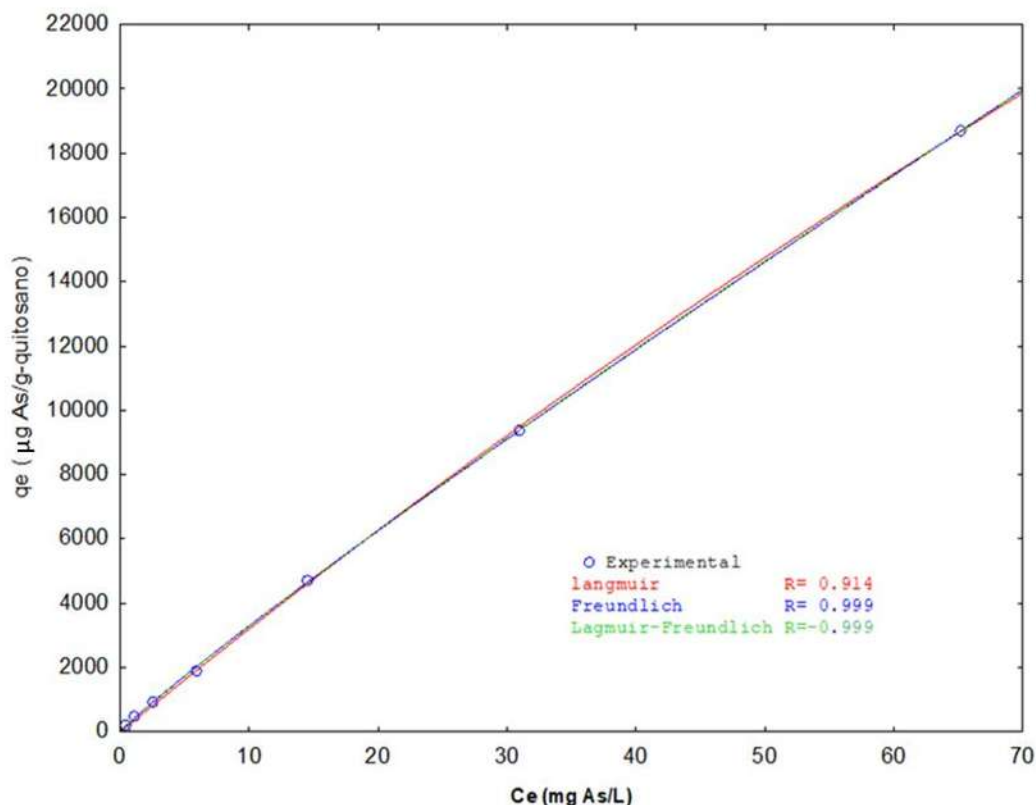


Figura 37. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^{3-} con Quitosano a 35 °C

La Figura 38 muestra los datos de la isoterma de biosorción del sistema microquitosano- arsenato a una temperatura de 45°C. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, con un factor de correlación de $R= 0.999$, lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

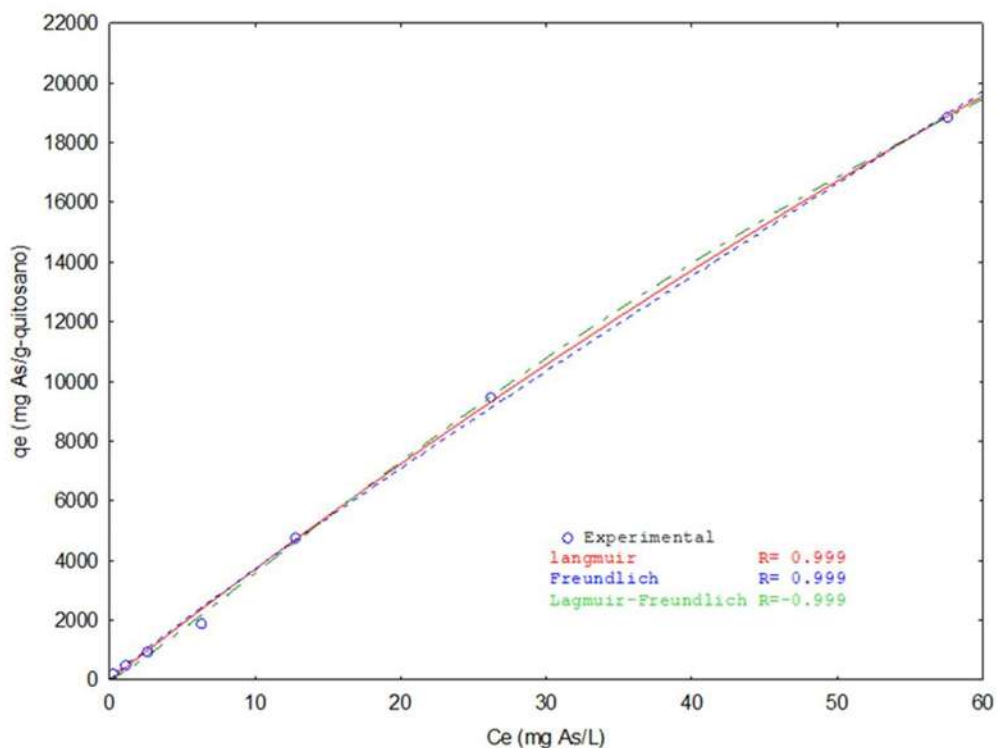


Figura 38. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano a $45\text{ }^{\circ}C$

En la Tabla 13 se muestran los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de arsenatos con las micropartículas a tres temperaturas (25 , 35 y $45\text{ }^{\circ}C$) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie es de tipo heterogénea, es decir, el microquitosano modificado por spray dryer tienen diversos sitios de unión para los arsenatos. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura.

Tabla 13. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para arsenato-microquitosano SD.

Temperatura ($^{\circ}C$)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q_0 (mg/g)	B (L/mg)	R	K_F	n	R	K_{LF}	a_{LF}	N	R
25	27.467	0.0008	0.9998	41.6693	1.1853	0.996	4.1776	0.0026	1.3603	0.9998
35	150.18	0.0021	0.9141	390.3993	1.0796	0.9999	385.7691	0.0001	0.9316	0.9999
45	132.834	0.0028	0.9995	438.3337	1.0757	0.9992	284.37	0.0085	1.2645	0.9997

8.5 ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN DE ARSENATOS (QUITOSANO-FE)

Las isotermas de biosorción de arsenato-microquitoano Fe se presentan en la Figura 39 donde q_e = es la cantidad de arsenato retenido en el biosorbente (mg/g) y C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Ésta se presenta como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

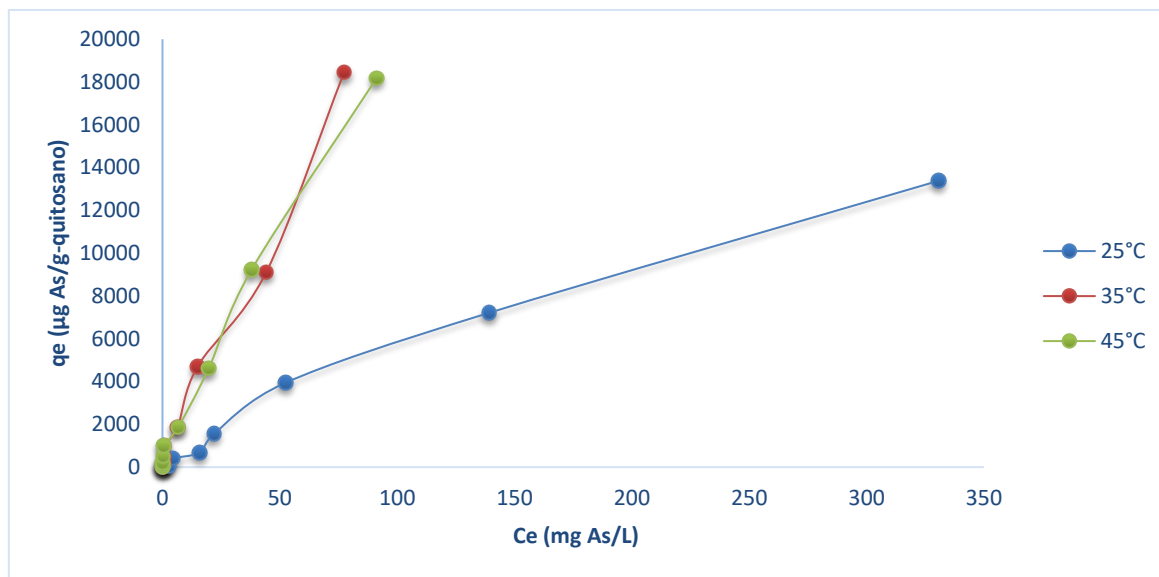


Figura 39. Isoterma de adsorción del quitosano-Fe a diferentes temperaturas

8.5.1 Modelos que describen la isoterma de biosorción

De acuerdo con los resultados obtenidos en isotermas, se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción de los arsenatos con quitosano modificado con Fe.

La Figura 40 presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de arsenato con quitosano-Fe a una temperatura de 25 °C. Se observa que los modelos que mejor se ajustan son Langmuir y Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R = 0.998$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

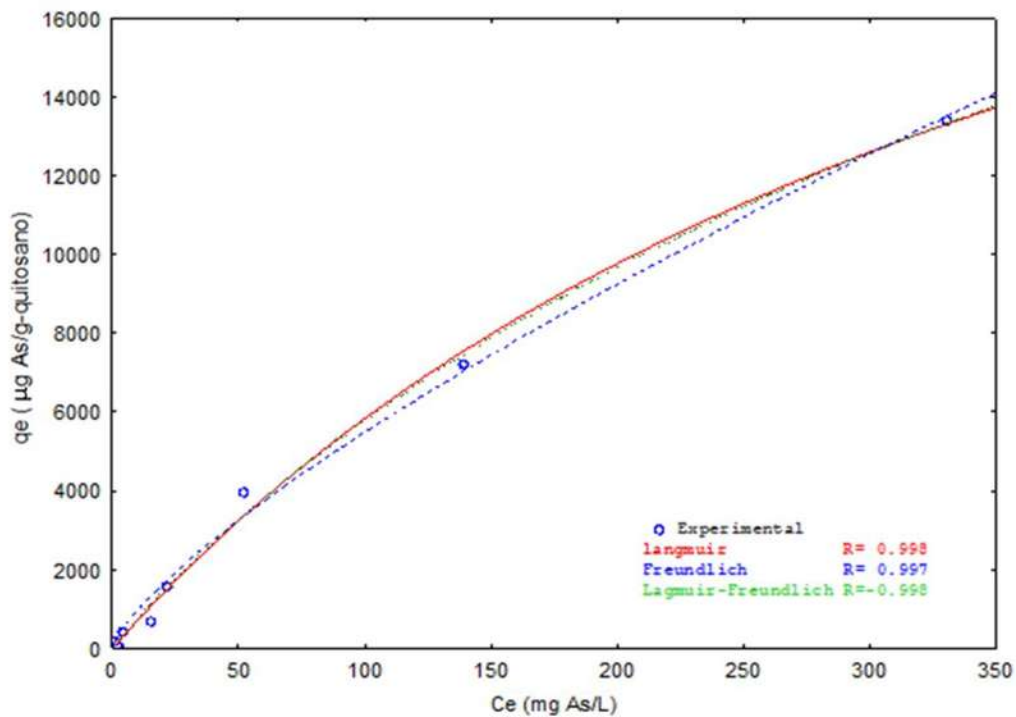


Figura 40. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^{3+} con Qitosano-Fe a $25^{\circ}C$

La Figura 41 presenta la forma ajustada de la isoterma de biosorción del sistema de arsenato con quitosano-Fe a una temperatura de $35^{\circ}C$. Se puede observar que se ajusta a los tres modelos empíricos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R= 0.993$, presentándose una biosorción de tipo heterogénea en la superficie con diversos tipos de sitios activos.

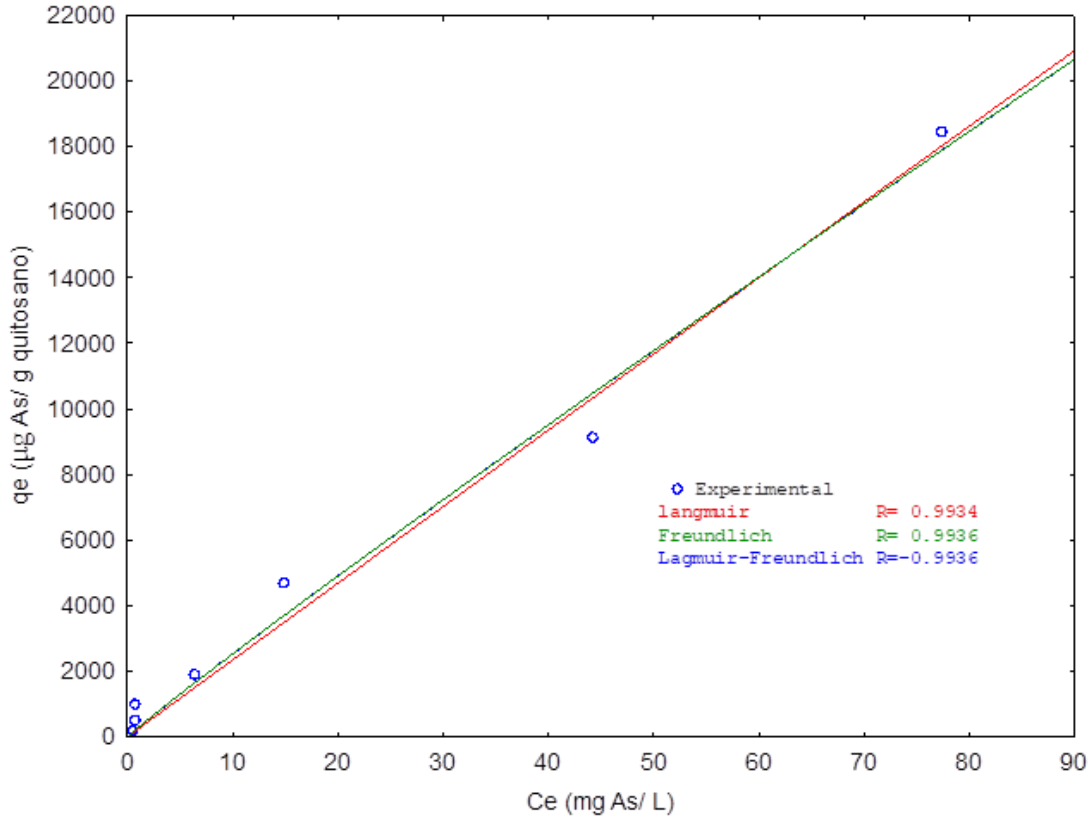


Figura 41. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano-Fe a $35^{\circ}C$

La Figura 42 muestra los datos de la isoterma de biosorción del sistema de arsenato con quitosano-Fe a una temperatura de $45^{\circ}C$. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, con un factor de correlación de $R= 0.998$, lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

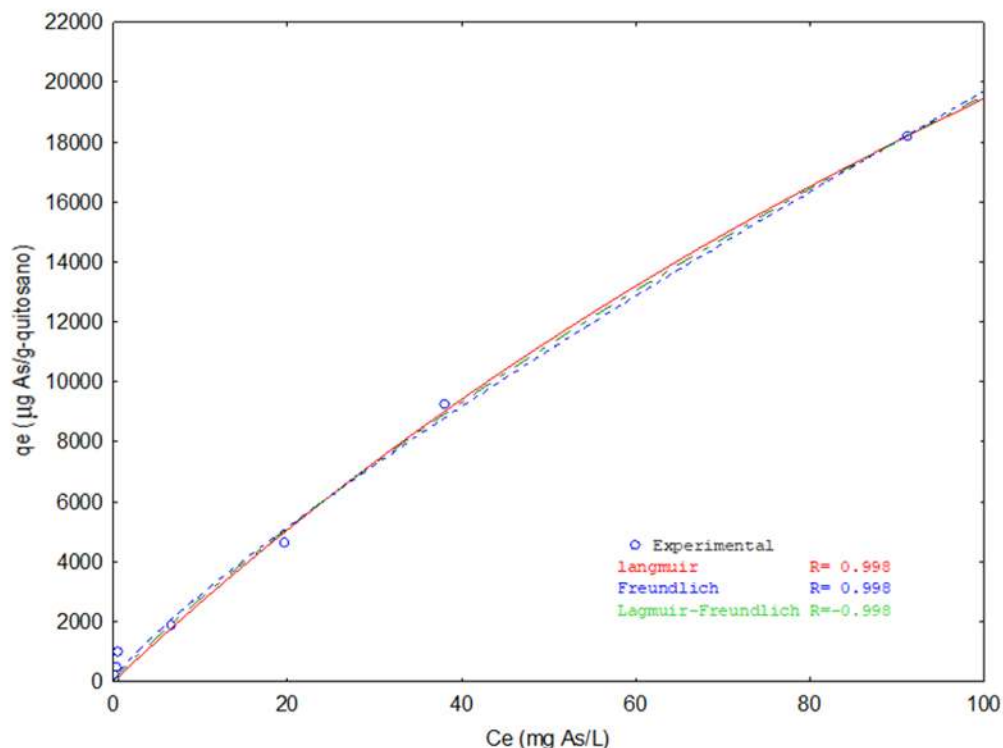


Figura 42. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de As^- con Quitosano-Fe a $45^{\circ}C$

Tabla 14. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para As^- con Quitosano-Fe.

Temperatura ($^{\circ}C$)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q_0 (mg/g)	B (L/mg)	R	K_F	N	R	K_{LF}	a_{LF}	N	R
25	29.94685	0.00241	0.998	171.0913	1.3279	0.997	88.6803	0.0017	0.9463	0.998
35	42.5619	0.00011	0.993	279.6047	1.0457	0.993	280.0796	0.000	0.9558	0.993
45	67.24379	0.004	0.998	423.9609	1.1996	0.998	339.7435	0.0017	0.9203	0.998

En la Tabla 14 se muestran los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de arsenato con quitosano-Fe a tres temperaturas (25, 35 y $45^{\circ}C$). Los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Langmuir y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie del material es de tipo heterogenia con diferentes sitios con afinidad para remover el arsénico y por lo tanto es una biosorción es de tipo heterogénea. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción incrementa con la temperatura.

8.6. COMPARACIÓN DEL MATERIAL CON OTROS QUE TAMBIÉN HAN UTILIZADO HIERRO Y QUITOSANO PARA LA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO (V) DE DISOLUCIONES ACUOSAS.

He, et al. (2016), realizaron una incorporación de nanopartículas de óxido de hierro (goetita) en la matriz de quitosano, obteniendo perlas, que eliminan As (V) eficientemente del agua, en el rango de pH 5 – 9, en este caso, podemos decir que el material obtenido por este método lo podemos utilizar en un rango de pH de 2-11.

Por su parte Westergren (2006), evaluó el rendimiento de adsorción de quitosano, encontrando una capacidad máxima de adsorción de 20.9 mg As / g a un pH controlado de 5.5 usando la isoterma Langmuir. Se encontró que la adsorción era fuertemente dependiente del pH, indicando que el intercambio iónico fue el mecanismo más importante. Estos resultados concuerdan con los que encuentran Gupta et al. (2009), en donde prepararon un compuesto de hierro-quitosano para la eliminación de As (V) de aguas subterráneas de vida real contaminadas con arsénico mediante adsorción a pH 7.0, los datos de equilibrio se ajustaron a los modelos de adsorción de Langmuir, la capacidad de adsorción 22.47 mg/g para As (V). En este trabajo se encontró una capacidad de adsorción de 29.9 mg As/g a un pH controlado de 6.6, y los tres modelos de isothermas se ajustan al sistema adsorbato-adsorbente.

Qi, et al., 2015 fabricaron un sorbente de perlas de quitosano impregnadas con óxido binario de Fe-Mn, encontrando capacidades de sorción máximas de 54.2 mg/g, mencionan que con ello superan a la mayoría de los sorbentes granulares informados, en este trabajo, con una temperatura de 45°C se puede obtener hasta una capacidad de 67 mg/g.

Dos Santos et al. (2010), informaron la adsorción de As (III) en la superficie del complejo quitosano-Fe-reticulado, en donde encuentran que la correlación teórica de los datos de adsorción de equilibrio para el sistema se explica mejor por la forma no linealizada del modelo isoterma Langmuir-Freundlich. La cinética de adsorción de As (III) sobre quitosano-Fe se describe mediante la ecuación cinética de pseudo primer orden, estos datos concuerdan con los encontrados.

Gupta et al, 2012, evaluaron nanopartículas de hierro zerovalente de quitosano para la eliminación de arsénico, en donde encuentran que, con una tasa de dosis inicial de 0.5 g, las concentraciones de As se redujeron en menos de 180 min y que el adsorbente puede ser aplicable en un amplio rango de pH. Mencionan que la capacidad de adsorción de la monocapa de Langmuir era 119 mg/g a pH 7 para As (V). Estos autores presentan una considerable capacidad de adsorción, sin embargo, hay que tomar en cuenta la cantidad del adsorbente, mencionan una dosis inicial de 0.5 gramos, en este trabajo, se utilizaron para la isotermas solo 0.05 g.

Malana et al., 2011, modificaron al manganeso con diferentes polímeros (ácido acrílico, metilacrilato y vinilo acetato) y encontraron que a capacidad de sorción del compuesto era encontrado es de 0.053 mg/g y el fenómeno de quimisorción es el que dominaba el proceso de adsorción. Baig et al. 2014, informaron la preparación de un compuesto de Fe_3O_4 con cenizas de briquetas de panal de abejas, para eliminación de arsénico del agua contaminada. la capacidad de absorción máxima del compuesto se encontró de 3.35 mg/g en un rango de pH de 4 -10. La capacidad encontrada por estos autores es muy baja comparado con el material sintetizado en este trabajo.

Por su parte Boddu, Smith y Nano, 2001, mencionan que la absorción de iones puede deberse a procesos de intercambio iónico, adsorción y/o quelación en un compuesto de quitosano-alúmina, en este trabajo, se puede observar que, los procesos que gobiernan son fisisorción, quimisorción, intercambio iónico e interacción electrostática.

IX. CONCLUSIONES

Se descartó método convencional de gelación debido a su bajo porcentaje de eliminación del arsénico en comparación con el método de Spray Dryer, debido a la presencia de una mayor saturación de grupos funcionales en la estructura del quitosano, los cuales, aumentan la remoción del arsénico de la disolución acuosa.

Este método (SD) proporciona una alternativa a la modificación del quitosano usado para el tratamiento de agua, ya que en su mayoría el método se emplea en la industria farmacéutica y alimenticia, por lo tanto, este trabajo da pie a la realización de nuevos estudios para la remoción de diversos contaminantes, utilizando este método.

Las partículas de Ch-SD al modificarlas con hierro (Ch-Fe) presentan un incremento en la capacidad de biosorción de arsenatos, lo que es favorable para el proceso de separación del biosorbente después de los contactos, debido a que se pueden utilizar las propiedades magnéticas que el hierro le brinda al quitosano, haciendo este proceso con mayor facilidad.

El As^+ fue adsorbido en dos etapas: una inicial que es rápida que se puede atribuir a sitios de adsorción superficial fácilmente accesibles, probablemente a través de la sorción física seguida de una fase mucho más lenta, esta se atribuye a una quimisorción.

Debido al potencial zeta positivo del material, podremos encontrar una remoción del contaminante aniónico a cualquier pH, ventaja significativa al uso de este material, debido a que podemos encontrar en la naturaleza aguas con diferente pH.

En los estudios de adsorción la eliminación de arsénico resultó para una amplia gama de concentraciones iniciales (1-1000 mg/L), y es una ventaja debido a que, en condiciones reales de campo, las concentraciones de arsénico en aguas naturales pueden variar desde muy baja concentración a muy alta.

Los tres modelos isotérmicos utilizados, fueron capaces de representar los datos experimentales, lo cual indica que la biosorción es un fenómeno de superficie y se relaciona con la biosorción heterogénea, donde tiene sitios disponibles con diferentes energías de adsorción, relacionados con grupos funcionales.

El enfoque actual puede ser utilizado para la mejora del rendimiento en la adsorción de contaminantes, ya que este nuevo compuesto tiene un gran potencial para uso como adsorbente para reducir arsénico en sistemas acuosos.

X. RECOMENDACIONES

Realizar estudios con muestras reales de agua, para determinar la viabilidad de la aplicación de este método en dichas aguas, así como, estudios adicionales para analizar la competencia con otros iones, para ver el porcentaje de adsorción hacia otros contaminantes.

Se necesita ampliar la experimentación variando la concentración tanto del adsorbente como el adsorbato, para conocer la capacidad máxima de adsorción.

Falta bastante por realizar en este campo del uso de absorbentes a escalas micro y nano, ya que deben considerarse antes de la selección de adsorbentes para la eliminación de arsénico u otro contaminante no solo el potencial de adsorción, área de superficie, estabilidad física y química, solubilidad del adsorbente, sino también proceso de separación, rentabilidad, campo de aplicación, la evaluación de impacto ambiental y riesgo, en este sentido, se deben llevar a cabo, diferentes pruebas y análisis para conocer éstos.

Llevar a cabo la regeneración del material, y realizar pruebas para ver el porcentaje de remoción en cada ciclo de regeneración, al igual que proporcionar algún tratamiento para la recuperación del material.

X. BIBLIOGRAFÍA

- Abou El-Reash Y.G., Ottoa M., Kenawy I.M. and Oufb A.M. (2011). Adsorption of Cr(VI) and As (V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *International Journal of Biological Macromolecules*. 49, 513–522
- Abou El-Reash Y.G. (2016). Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from wáter. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 3835–3847
- Aguilar, A. S., Cortés, M. R., Martínez, F.H.E., Alfaro, Cuevas-Villanueva R., Bartolomé, C.M.C. 2009. Uso de residuos de naranja (*Citrus sinensis*) y tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de agua contaminadas. Memorias del 5º Congreso Estatal de Ciencia y Tecnología, Morelia, Michoacán, México
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99, 19–33.
- Aksu, A Z. Tatlı İ., and Tunç Ö., (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal*, vol. 142, n.º 1, pp. 23-39.
- Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., ... & Heras, Á. (2009). Functional characterization of chitin and chitosan. *Current chemical biology*, 3(2), 203-230.
- Argüelles, W.; I. García, D. Oviedo, J. M. Nieto y C. Peniche. 1988. Diseño de un Proceso Tecnológico para el Aprovechamiento del Cefalotórax de Langosta. *Tecnología Química* 1: 54-62

- Baig, S. A., Sheng, T., Sun, C., Xue, X., Tan, L., & Xu, X. (2014). Arsenic removal from aqueous solutions using Fe₃O₄-HBC composite: effect of calcination on adsorbents performance. *PloS one*, 9(6), e100704.
- Bhargavi G., Ishita Matai, Abhay Sachdev, S. Uday Kumar, and P. Gopinath (2013). Microwave Assisted Synthesis of Chitosan Nanorods and Assessment of Its Antibacterial Activity Against GFP-Expressing Antibiotic Resistant E. coli. *Journal of Chitin and Chitosan Science* Vol. 1, 1–6.
- Bhatnagar A. y Sillanpää M. (2009). Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review. *Advances in colloid and interface science. Elsevier*.152 26-38.
- Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D., & Haasch, R. (2008). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water research*, 42(3), 633-642.
- Boddu, V. M. Smith, E. D., Krishnaiah, A., Talbott, J. E. (2007). Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbente. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4449-4456
- Boddu, V. M., Smith, E. D., & Nano, G. (2001). Adsorption of arsenic (III), arsenic (V) and lead (II) on a new composite chitosan biosorbent. In *Bridging the Gap: Meeting the World's Water and Environmental Resources Challenges* (pp. 1-9).
- Calvo-Revuelta C.; J. Álvarez-Benedí; M. Andrade-Benítez; P. Marinero-Diez y S. Bolado-Rodríguez, *Contaminación con Arsénico en Aguas Subterráneas en la Provincia de Valladolid: Variaciones Estacionales*, Estudio de la Zona No Saturada del Suelo, VI, 91-98 (2003).
- Casal Beiroa P. (2015). Síntesis de nanopartículas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible. Memoria de trabajo de grado.
- Cardona Trujillo V y Beatriz cristina padilla quintero B. C. (2012). Preparación y caracterización fisicoquímica y estructural de un gel conductor a base de quitosano

Universidad del valle facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Santiago de Cali.

Chandumpai, A., Singhpibulporn, N., Faroongsarng, D., & Sornprasit, P. (2004). Preparation and physico-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species, *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*. *Carbohydrate Polymers*, 58(4), 467-474.

Chiou M. y Li H. (2002) Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads,» *Journal Hazardous Materials*, p. 233–248.

Chiou M., Ho P. y Li H., (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads,» *Dyes Pigments*, vol. 60, pp. 69-84.

Cortés-Martínez Raúl. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctorado en Ingeniería en Ciencias del Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México Centro Interamericano de Recursos del Agua. Toluca, Estado de México, México. 182 pp.

Crini G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, pp. 38-70.

Cullen, W. R., y Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical reviews*, 89(4), 713-764.

Cumbal Flores L. y Zúñiga Salazar M. Capítulo 18. Quitosano impregnado con partículas de óxido de hierro: un biosorbente que remueve selectivamente arsénico de aguas. *Tecnologías Económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. Editoras: Litter, Sancha, e Ingallinella.

Deuel, L. E., y Swoboda, A. R. (1972). Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Science Society of America Journal*, 36(2), 276-278.

- Dos Santos, H. H., Demarchi, C. A., Rodrigues, C. A., Greneche, J. M., Nedelko, N., & Ślowska-Waniewska, A. (2011). Adsorption of As (III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe). *Chemosphere*, 82(2), 278-283.
- Dudamel, D., Wilmer J., Wolbert, D., Cazeaudumec, Y.R. 2010. Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura. *Interciencia*, 35:255-262
- Flores Rojas, A. I. 2015. Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano (*Doctoral dissertation, Agenda Ambiental*).
- Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Peniche, C., y Higuera-Ciapara, I. (2000). Chitin and chitosan. *Developments in Food Science*, 41, 265-308.
- Gui-yin, L., Yu-ren, J., Ke-long, H., Ping, D., Jie, C. (2008) Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 466(1-2), 451-456.
- Guibal E, Larkin A, Vincent T, Tobin JM (1999) Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions. *Ind Eng Chem Res* 38:4011-4022.
- Günay A., E. Arslankaya y I. Toson. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and petreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetic. *Journal of Hazardous Materials* 146(1-2): 362.371.
- Gupta, A., Chauhan, V. S., & Sankararamakrishnan, N. (2009). Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water research*, 43(15), 3862-3870.
- Gupta, A., Yunus, M., & Sankararamakrishnan, N. (2012). Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres—A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. *Chemosphere*, 86(2), 150-155.

- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E. (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in polymer science*, 36(8), 981-1014.
- Driehaus, W., Jekel, M., & Hildebrandt, U. (1998). Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 47(1), 30-35.
- Duarte et al, (2009). Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camaron Scientia et Technica Año XV, No 42, Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- Gao, Y. Lee K. Oshima, M., Motomizu, S. (2000). Adsorption behavior of metal ion on cross-linked chitosan and the determination of oxoanions after pretreatment with a chitosan column. *Anal. Sci.* 16, 1303-1308
- Ghimire, K. N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., & Miyajima, T. (2003). Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*, 37(20), 4945-4953.
- Haron, M. J., Yunus, W. W., Yong, N. L., y Tokunaga, S. (1999). Sorption of arsenate and arsenite anions by iron (III)-poly (hydroxamic acid) complex. *Chemosphere*, 39(14), 2459-2466.
- He, J., Bardelli, F., Gehin, A., Silvester, E., y Charlet, L. (2016). Novel chitosan goethite bionanocomposite beads for arsenic remediation. *Water research*, 101, 1-9.
- Herrera Ruiz M. Á. 2015. Eliminación de As (V) de soluciones acuosas por adsorción con semillas de guayaba (*Psidium guajava*) modificadas con hierro. Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, UMSNH. Morelia, México.
- Hidalgo Vázquez Aura R. (2010). Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio). Tesis Licenciatura. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 80 pp.

- Ho Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, (136): 682-684.
- Hosokawa Jun, Masashi Nishiyama, Kazutoshi Yoshihara, y Takamasa Kubo Biodegradable Film Derived from Chitosan and Homogenized Cellulose. (1999). *Materials and interfaces Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 800-805
- Ho, Y. S. y McKay, G. (2002). Application of kinetics models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science and Technology*. 20 (8), 797- 815
- Huang H., Yuan Q. y Yang X. (2004). Preparation and characterization of metal–chitosan nanocomposites. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 39, 31-37.
- Hwang, J. K., & Shin, H. H. (2000). Rheological properties of chitosan solutions. *Korea-Australia Rheology Journal*, 12(3-4), 175-179.
- Jeon You-Jin, †. Kamil Janak Y. V. A, y Shanidi F. (2002), Chitosan as an Edible Invisible Film for Quality Preservation of Herring and Atlantic Cod. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (18), pp 5167–5178
- Jiang W., Wang W., Pan B., Zhang Q., Zhang W., and Lv L. (2014). Facile fabrication of magnetic chitosan beads of fast kinetics and high capacity for copper removal. *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 3421-3426.
- Khan Tanveer Ahmad, Khiang Pehl Kok and Seng Ch'ng Hung. (2000) Mechanical, Bioadhesive Strength and Biological Evaluations of chitosan films for wound dressing. *J Pharm Pharmaceut Sci* 3(3):303-311.
- Kharissova O. V., Rasika Dias H.V., Kharisov B I., Olvera Pérez Be, y. Jiménez Pérez V. M. (2013) The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, Vol. 31, No. 4
- Kulkarni N. y Uday M. (2014) Biosynthesis of Metal Nanoparticles: A Review. *Journal of Nanotechnology*. 2014 ID 510246.

- Kumar M. Ravi, (2000) umA review of chitin and chitosan applications,» *React. Funct. Polym*, vol. 46, pp. 127.
- Kumar Dutta P., Dutta J., y Tripathi V. S. (2004). Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial research*. 63, 20-31.
- Kumar D. H., Lee S-M. (2013). Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 201–202, 68–93.
- La Thi Kim Ngan • San-Lang Wang • Đinh Minh Hiep • Phung Minh Luong • Nguyen Tan Vui • Tran Minh Đinh • Nguyen Anh Dzung. (2014). Preparation of chitosan nanoparticles by spray drying, and their antibacterial activity. *Res Chem Intermed* 40:2165–2175
- Lin, Lina; Qiu, Weiwen; Wang, Di; Huang, Qing; Song, Zhengguo; Chau, Henry Wai. (2017). Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 144, 514-521
- López Leal M. A. (2009). Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la Madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Tesis Licenciatura. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 64 pp.
- Malana, M. A., Qureshi, R. B., & Ashiq, M. N. (2011). Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 721-727.
- Mandal B. K., Suzuki K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, Elsevier, Pp. 201-235.
- Manning, B. A., & Suarez, D. L. (2000). Modeling arsenic (III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 64(1), 128-137.

- Martín-Lara María A. 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. *Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente*. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 424pp.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249(1), 297-312.
- Mohan D. y Pittman Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.* 310 (1), 57–73.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent e a critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191–202
- Monier M. and Abdel-Latif D.A. (2012). Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 209–210, 240–249.
- Monier M., Abdel-Latif D.A., Abou El-Reash Y.G. (2016). Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd(II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 469, 344–354
- Monier M., Ayad D.M., Abdel-Latif D.A. (2016). Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff's base. *Journal of Colloid and Interface Science*. 469, 344–354
- Montero-Álvarez. J. A., Paredes-Bautista M. J., Rivera-Morales (2010). Utilización de quitosana para la remoción de arsénico (As) del agua Superficies y Vacío 23(S) 136-139, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.

- Moon-Park, J. Donghee Park, Y. Yeoung-Sang, Y. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and bioprocess engineering*, (15): 86-102.
- National Interim Primary Drinking Water Regulation (1976) USEPA. Water Supply. EPA-570/9-76-003.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial Mexicano 18-01-1996.
- Onken, B. M., & Hossner, L. R. (1996). Determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 60(5), 1385-1392.
- Özer A, D. Özer. (2004) The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.* (39): 2183– 2191
- Parada, L., Crespín, G., Miranda, R., & Katime, I. (2004). Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Revista iberoamericana de polímeros*, 5(1), 1-16.
- Pastor A, Higuera I. Quitina y quitosano (2004): obtención caracterización y aplicaciones. Fondo Editorial de la PUCP, Lima.
- Park, D., Yun, Y-S., Park J.M. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 15:86-102
- Patterson J. W. (1991). *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Stoneham, Butterworth Publishers. p. 37-49.
- Peña Ballesteros Darío Yesid * Estupiñán Durán Hugo Armando, Córdoba Tutta Elcy María, Martínez Ricardo, Vásquez Quintero Custodio (2010). Recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio obtenidos por electrodeposición sobre una aleación de titanio *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 54 pp. 15-23.

- Petkova Simeonova V. (1999). Estudio piloto para remoción del arsénico, Estado de Hidalgo, México. *Ingeniería hidráulica en México*. 14, 65-77.
- Petkova Simeonova V., Rivera Huerta M. L., Piña Soberanis M., Avilés Flores M. y Pérez Castrejón S. (1999). Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Pinzón, B.M.L., Vera, V.L.E. 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160):95-106
- Qi, J., Zhang, G., & Li, H. (2015). Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe–Mn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresource technology*, 193, 243-249.
- Qiu, H., Lv, L., Pan B-C, Zhang, Q-J., Zhang, W-M., Zhang, Q-X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5): 716- 724.
- Rabea, E.; Badawy, M.; Stevens, C.; Smagghe, G.; Steurbaut, W. 2003. Biomacromolecules 4: 1457-1465
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- Sepúlveda Saa, R. (2009) El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas. *Ciencia UANL*, Vol. XII, Núm. 3, pp. 239-244
- Safarika Ivo, Mirka Safarikova (2014) One-step magnetic modification of non-magnetic solid materials. *International Journal of materials research*. 105, 1.
- Salinas H. C. (2011). Evaluación de la sorción de un colorante de uso alimenticio con un material zeolítico acondicionado con sales de hierro. *Tesis para obtener el título Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental*. División de Estudios de Investigación. Instituto Tecnológico de Toluca. Edo. México, México.

- Sato, Y., Kang, M., Kamei, T., Magara, Y., 2002. Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Res.* 36, 3371–3377. S
- Sivakamia M.S., Thandapani Gomathib, Jayachandran Venkatesanc, Hee-Seok Jeongc, Se-Kwon Kimc, Sudhaa P.N. (2013). Preparation and characterization of nanochitosan for treatment wastewaters. *International Journal of Biological Macromolecules* 57, 204–212.
- Soumen Dey, Saswati Goswami y Uday Chand Ghosh. (2004). Hydrous ferric oxide (HFO) - a scavenger for fluoride from contaminated water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158: 311-323.
- Tenorio-Rivas. G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. *Tesis de doctoral*. Fac. De ciencias. Universidad de granada
- Thakur L. S. y Semil P. (2013). Removal of arsenic in aqueous solution by low cost adsorbent: a short review. *International Journal of ChemTech Research*, 5, 1299-1308.
- Vadivelan V. and Kumar K. V., (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 286, n.º 1, pp. 90-100.
- Vázquez Guerrero, A. (2014). Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con aserrín de pino (*Pinus michoacana*) modificado con cloruro de aluminio. Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, UMSNH. Morelia, México.
- Vega G. S. (2001). Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. Comisión Nacional del Agua. Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua México.
- Wauchope, R. D. (1983). Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives*, 348-377.
- Wan Ngah W.S., Teong L.C. y Hanafiah M.A.K.M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites- A review. *Carbohydrate Polymers* 83 1446–1456.

- Westergren, R. (2006). Arsenic removal using biosorption with Chitosan: Evaluating the extraction and adsorption performance of Chitosan from shrimp shell waste. *Kemi*.
- Woolson, E. A., Axley, J. H., & Kearney, P. C. (1971). The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: I. Contaminated field soils. *Soil Science Society of America Journal*, 35(6), 938-943.
- Yang-Chuang Chang y Dong-Hwang Chen (2005). Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 283, 446-451.
- Zhang M., Gao B., Varnoosfaderani S., Hebard A., Yao Y. y Inyang M. (2013) Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology* 130 457–462
- Zhao X., Lv L., Pan B., Zhang W., Zhang S. y Zhang Q. (2011) Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*.170, 381-394.
- Zheng, Z. Dang, X. Yi, and H. Zhang, (2010). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, n.º 1-3, pp. 650-6.
- Velasco-Rodríguez V., Cornejo-Mazón M., Flore-Flore JO., Gutierrez-Lopez G. F. and Hernandez anchez H. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 11, No 1 (do 0doce) 155-161