



MCIA
Maestría en Ciencias
en Ingeniería Ambiental
UMSNH

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE BIOLOGÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

**“Eliminación de As (V) de soluciones acuosas por adsorción
con semillas de guayaba (*Psidium guajava*) modificadas con hierro”**

Tesis para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta:

BIOL. MIGUEL ÁNGEL HERRERA RUIZ

Directores de tesis

Dra. En Ingeniería con énfasis en ciencias del agua

Ruth Alfaro Cuevas Villanueva

Dr. En Ingeniería Raúl Cortés Martínez.

Morelia, Michoacán Septiembre 24 de 2015.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1 .ANTECEDENTES.....	3
1.1El agua	3
1.2 Arsénico.....	4
1.3 Arsénico en México y sus efectos sobre la salud.....	7
1.4 Métodos de remoción de arsénico.....	9
1.5 Procesos de sorción.	10
1.5.1 Biosorción.....	10
1.5.2 Mecanismos involucrados en la biosorción	11
2. MODELOS EMPÍRICOS DEL PROCESO DE SORCIÓN.....	12
2.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren)	12
2.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden.	12
2.3 Modelo cinético de Elovich.....	13
2.4 Equilibrio de sorción.....	14
2.5 Modelos que describen las isothermas de sorción.	17
2.6 Columna de flujo continuo.	17
2.7 Modelos para el diseño de columnas de adsorción.....	20
3. Semilla de guayaba como biosorbente.	25
4. OBJETIVOS	27
4.1 Objetivo general	27
4.2 Objetivos particulares.....	27
5. HIPOTESIS.....	27
6. JUSTIFICACION.	28
7. MATERIALES Y MÉTODOS.	28
7.1 Obtención del biosorbente.	28
7.2 Preparación del biosorbente.....	28
7.3 Modificación con FeCl ₃	29
7.4 Caracterización de biosorbente.	29

Espectroscopia de infrarrojo.	29
7.5 Cinética de intercambio iónico de As (V).....	30
7.6 Dosis optima de biosorbente.....	30
7.7 Efecto del tiempo sobre la dosis ideal.....	31
7.8 Isoterma de sorción	31
Isotermas de intercambio iónico de As (V).	31
7.9 Experimentos en columna.....	31
9 .RESULTADOS	33
9.1 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier. (FTIR)	33
9.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	38
9.3 Cinética de adsorción de As (V).....	42
9.4 Dosis de biosorbente.....	43
9.5 Cinética de adsorción con dosis óptima.	44
9.6 Modelos empíricos que describen la cinética de sorción de arsénico.....	44
9.7 Isoterma de sorción.	46
9.8 Modelos matemáticos que describen el equilibrio de sorción de As.	48
10. Experimentos en columnas.....	50
10.1 Curvas de ruptura de arsénico.....	50
10.2. Aplicación del método BSDT.....	56
11. CONCLUSIONES.....	62
RECOMENDACIONES.....	64
Literatura Citada	65

DEDICATORIA

A mis padres, Ma. Eugenia Ruiz R. y Serafín Herrera C., que siempre me han alentado a seguir superándome en todos los aspectos de mi vida, por su apoyo, comprensión y consejos, por darme en cada momento transcurrido una valiosa parte de sus vidas, dándome las bases que me han hecho llegar a ser la persona que soy el día de hoy.

A todos los miembros de mi familia presentes en mi vida y a los que ya no están físicamente conmigo; por haber siempre creído en mí, por su cariño, ayuda, apoyo y comprensión en todos los sentidos.

Va por todos ustedes!!!.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACyT por el financiamiento otorgado para la realización de esta maestría.

A mis directores de tesis Dr. Raúl Cortés Martínez y Dra. Ruth Alfaro Cuevas-Villanueva por su apoyo para la realización de éste trabajo, por ayudarme a ser mejor cada día profesional y personalmente y enseñarme que todo es posible.

A mis sinodales Dr. José Apolinar, Dra. Maricela Villicaña Mendez y al Dr. Marco Antonio Martínez Cinco por sus valiosos consejos para la realización de éste trabajo.

A la M.C. Rosa María Arredondo R. por su incondicional apoyo, por traspasar las fronteras del aspecto profesional, por su amistad, cariño y comprensión en los buenos momentos pero sobre todo en los difíciles, gracias Rosita.

A mi compañera Selene, por las largas horas de trabajo y apoyo en el laboratorio.

A Mimí por su incondicional compañía sin importar la hora, el lugar ni las circunstancias; por estar siempre a mi lado en todas las situaciones.

A quien no nombro en estos agradecimientos pero que sin duda fueron parte importante de este trabajo.

RESUMEN

El uso del desecho agrícola como biosorbente es prometedor debido a su abundancia y su bajo costo. (Foo *et al.*, 2011). *Psidium guajava* mejor conocida como guayaba, es una fruta importante considerada como nativa de México y se extiende a lo largo de América del Sur, Europa, Asia, África e India.. Michoacán ocupa el primer lugar a nivel nacional en producción de guayaba, con una cosecha de 131 mil 093 toneladas, la piel de la guayaba es comúnmente desechada, al igual que las semillas, mientras que la carne blanda del centro es usada como alimento para la preparación de jugos o de embutidos. Este producto genera un monto significativo de desecho agrícola, y el reciclaje y rehúso de éste puede en gran medida reducir la masa de desecho y su impacto en el ambiente.

En este trabajo se utilizó la semilla de guayaba, la cual se lavó, molió y tamizó hasta obtener una partícula de 1mm y se modificó con cloruro férrico para ser utilizada en experimentos de sorción tipo lote y en columnas empacadas y soluciones de arsenato de sodio.

Existen diferentes modelos matemáticos en la literatura que se utilizan para describir la cinética y el equilibrio de sorción. En este trabajo se ajustaron los resultados experimentales a algunos de estos modelos con el propósito de identificar los mecanismos dominantes tanto en la cinética como en el equilibrio de los sistemas estudiados.

Los resultados muestran que la semilla de guayaba modificada es capaz de remover cantidades considerables de arsénico del agua y que el mecanismo principal de remoción fue por quimisorción de acuerdo a los modelos aplicados. La eficiencia de las columnas es aceptable considerando las condiciones en que fueron operadas.

Este trabajo demuestra que la utilización de los desechos de la industria de la guayaba después de su acondicionamiento pueden ser utilizados para la remoción de arsénico de soluciones acuosas según los resultados obtenidos para los sistemas estudiados.

ABSTRACT

The use of agricultural waste such as biosorbent is promising because of its abundance and low cost. (Foo et al. , 2011). *Psidium guajava* better known as Guava is an important fruit, considered native to Mexico and stretches along South America , Europe , Asia , Africa and India . Michoacán ranks first nationally in production of guava, with a harvest of 131 000 093 tonnes . Skin Guava is commonly discarded, like seeds, while the soft flesh of the center is used as feed for the preparation of juices and sausages. This product generates a significant amount of agricultural waste, and recycling and reuse of it can greatly reduce the mass of waste and its impact on the environment.

In this work the seed guava was used, which was washed, ground and sieved to obtain a particle 1mm and modified with ferric chloride to be used in experiments batch type sorption and columns packed and solutions of sodium arsenate.

There are several mathematical models in the literature are used to describe the kinetics and equilibrium sorption. In this experimental work some of these models in order to identify the dominant mechanisms in both kinetic and equilibrium of the systems studied were adjusted results.

He results show that modified seed guava can remove significant amounts of arsenic from water and that the main mechanism of removal was by chemisorption according to the models applied. The efficiency of the columns is acceptable considering the conditions in which they were operated.

This work demonstrates that the use of industrial waste guava after preparation can be used to remove arsenic from aqueous solutions according to the results obtained for the systems studied.

Keywords: Arsenic V, biosorption, guava seeds, columns, agricultural waste.

INTRODUCCIÓN

Existe una gran cantidad de agua en nuestro planeta; sin embargo la mayoría no se encuentra disponible para el consumo humano debido a que no se encuentra en estado líquido o contiene sustancias que la hacen inadecuada para su uso (Manahan, 2007). Dentro de los organismos vivos, el agua actúa como mecanismo de transporte de nutrientes y productos de desecho entre los tejidos y órganos, de igual forma se encarga de la termorregulación del organismo, es decir, ayuda a mantenerlo una temperatura constante.

Uno de los problemas ambientales más avivantes es la contaminación; que se define como la presencia en el ambiente de una sustancia o sustancias que inmediatamente o en última instancia produce daño o molestia para el hombre y seres vivos. Ésta puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza o bien, debido a los diferentes procesos productivos del hombre que conforman las actividades de la vida diaria (Moss 1980).

El agua subterránea constituye la mayor reserva de agua potable en el mundo, por ello, es primordial conservarla y mantenerla libre de contaminación antropogénica, sin embargo, la composición geomorfológica en diferentes regiones del planeta determina la presencia en el agua subterránea de varios elementos y compuestos inorgánicos potencialmente nocivos para el humano como es el caso del arsénico (Vega, 2001).

El problema de la contaminación del agua por metales pesados y metaloides como el arsénico, está ampliamente distribuido en todo el mundo debido a las diversas actividades humanas, dando como consecuencia alteraciones en la salud humana.

El arsénico es un elemento que se encuentra comúnmente en la atmósfera, suelos, rocas, aguas naturales y organismos. Sus diferentes formas y comportamiento versátil, explican la preocupación existente a nivel mundial acerca de este elemento potencialmente tóxico, por lo que la EPA (Environmental Protection Agency) ha establecido los límites permisibles en agua potable hasta 10 µg/L (EPA, 2008).

En la República Mexicana se ha detectado el arsénico en concentraciones por arriba de los límites que marcan los correspondientes criterios de calidad del agua, en

acuíferos de los estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas, principalmente (Vega, 2001).

Se han detectado concentraciones de arsénico en aguas potables en la región de la Comarca Lagunera; aunque la presencia del arsénico ha sido fuertemente discutida, influyen aspectos naturales y antropogénicos; también se ha registrado presencia de arsénico en Los Azufres, Los Humeros y Acapulco. (Segovia, 2008).

La contaminación por arsénico también se ha detectado en la zona minera de San Antonio-El Triunfo en el sur de Baja California, y Santa María de la Paz, en el estado de San Luis Potosí (Segovia, 2008). Se han encontrado concentraciones de arsénico en el Estado de Michoacán, donde los niveles de este elemento en aguas superficiales y subterráneas oscilan entre 0.047 y 3.81 mg/L (Alfaro *et al.*, 2007; Páez, 2008); así como en pozos del Estado de Guanajuato en la región de Acámbaro y Jerécuaro con concentraciones que rebasan los 0.025 mg/L (Sol, 2013).

Existen muchas técnicas que se han desarrollado para la eliminación de arsénico del agua, como coagulación/precipitación (Fiol y Villaescusa 2001), ósmosis inversa, electrodiálisis (Lankford y Eckenfelder 1992, Ochoa 1996) y adsorción (Goel *et al.*, 2004) desafortunadamente, algunas de ellas no tienen efectividad ante concentraciones traza de éste contaminante, además de ser costosas y de bajo rendimiento en esas condiciones.

El término biosorción se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso. El proceso involucra una fase sólida (sorbato) y una fase líquida (sorbente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas.

El objetivo de este trabajo consiste en utilizar semillas de guayaba (*Psidium guajava*) modificando su superficie con FeCl_3 para demostrar su eficacia como biosorbente en la remoción de arsénico en una disolución acuosa patrón, proponiendo así una posible solución al problema de contaminación por arsénico en el agua.

1 .ANTECEDENTES

1.1El agua

A través de la historia, saber la cantidad y calidad del agua disponible para consumo humano ha sido de gran importancia para el bienestar del hombre. Civilizaciones enteras han desaparecido debido a su escasez por cambios en el clima. Aún en climas templados las fluctuaciones en los niveles de las lluvias pueden llegar a causar problemas.

Como puede disolver muchas sustancias, el agua es el disolvente por excelencia, formando las soluciones complejas que conocemos como océanos, ríos, lagos y fluidos celulares. Los animales acuáticos no podrían sobrevivir sin el oxígeno disuelto, ni las plantas acuáticas sin el dióxido de carbono, ambos contenidos en el agua. (Silberberg, 2002).

La disponibilidad del agua depende no sólo de su cantidad, sino también de su calidad. Aunque haya agua, si está contaminada, su empleo se limita. En la antigüedad, la calidad del agua se clasificaba sólo por su aspecto, sabor, color y olor. Actualmente, los avances científicos y tecnológicos han permitido desarrollar técnicas analíticas y procesos capaces de identificar y de remover una amplia lista de compuestos, a tal grado que es posible hacer agua “potable” mediante la depuración de agua residual (Jiménez, 2002).

Los recursos de agua en el mundo han sido contaminados debido a las diversas actividades humanas. La contaminación ambiental por metales tóxicos ocurre globalmente debido a la actividad industrial, procesos agrícolas y la generación de basura (Kumari *et al.*, 2005).

Elemento traza o vestigial es un término que se refiere a aquellos elementos que existen a niveles de microgramos por litro, en un sistema dado. Algunos de estos están reconocidos por ser nutrientes requeridos por plantas y animales siendo esenciales a niveles traza pero tóxicos en niveles más altos (Manahan, 2007). Este grupo de elementos puede provenir de fuentes diversas como pueden ser las actividades agrícolas, industriales (metalúrgicas, papeleras, azucareras), e incluso urbanas y sanitarias

(fungicidas, herbicidas e insecticidas). El peligro que estos elementos potencialmente tóxicos representan es su combinación con compuestos orgánicos presentes en los sedimentos y su ingreso a las cadenas alimentarias, donde puede ocurrir el proceso de bioacumulación (Ponce y Botello, 1992).

Algunos de los metales pesados son tóxicos para los humanos. Estos elementos son, en general, los metales de transición, muchos de ellos tienen una marcada afinidad por el azufre evitando la función de las enzimas; el ácido carboxílico y los grupos amino también se enlazan químicamente con los metales pesados (Manahan, 2007).

Otros, como los metaloides, elementos frontera entre los metales y los no metales, son también contaminantes importantes del agua; el arsénico, el selenio y el antimonio son de interés particular.

En diversos estudios se ha considerado la posible utilización de biosorbentes como cáscaras de semillas (Ajmal *et al.* 1998), tallo de maíz (*Zea mays*) (Ikhuoria y Okieimen 2000), residuos de hojas de té (Tee y Khan 1988), cáscara de almendra (Hasar *et al.*, 2003), zeolitas (Ouki y Kavannagh 1999), mazorca de maíz, fibra de coco y el aserrín que tiene una buena capacidad descontaminante (Igwe *et al.* 2005), así como caparazones de crustáceos (Hui Volesky, Cleiman, 2007) , derivados de maracuyá (Martínez, *et al.*, 2009), polvo del tallo de la *Acacia nilotica* (Baig, *et al.*, 2010), etc.

1.2 Arsénico

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre con una concentración media de entre 1.5 a 2 mg/kg, se ubica en el vigésimo lugar en abundancia en relación con otros elementos. El arsénico es el metaloide más importante como contaminante del agua (Frankenberg, 2001).

El arsénico aparece junto a los minerales de fosfato y entra en el ambiente con algunos compuestos de fósforo. Algunos de los minerales primarios que contienen arsénico son: arsenopirita (FeAsS), realgar (As_4S_3) y oropimente (As_2S_3). El arsénico y sus componentes se presentan en forma cristalina, en polvo, amorfa o vítrea. Presenta varias formas alotrópicas: gris metálico, amarillo y negro. Algunos plaguicidas que se usaban

anteriormente, particularmente antes de la segunda guerra mundial, contenían compuestos de arsénico muy tóxicos (Jiménez, 2002). Por su origen, el arsénico en general, en el agua subterránea se encuentra asociado a otras especies químicas como el flúor, vanadio y selenio, entre otros (Carro, 2009). Las formas solubles del As son los iones arsenito (AsO_2^-) y arsenato (AsO_4^{3-}). De los estados de oxidación del arsénico el más tóxico es el trivalente o forma de arsenito; sin embargo, éste sólo se encuentra en aguas subterráneas, mientras que la pentavalente o arsenato en aguas superficiales (Kumari *et al.*, 2005).

El arsénico, es un metaloide que es un componente de más de 245 minerales, éstos son, en su mayoría, minerales que contienen sulfuro, junto con el cobre, níquel, plomo, cobalto, y otros metales. El arsénico y sus compuestos son móviles en el medio acuoso; el desgaste de las rocas se integra el arsénico al agua, por lo tanto, la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico es una grave amenaza; puede también entrar en la cadena alimenticia y difundirse entre los organismos vivos. Se han encontrado concentraciones altas de arsénico inorgánico (Acido monometil-arsónico MMA) en los moluscos bivalvos, tales como almejas, ostras y mejillones, y en crustáceos como los cangrejos y langostas. Las formas orgánicas de arsénico que se encuentran en la comida de mar; principalmente la arsenobetaina y la arsenocolina, son también conocidas como “arsénico de los peces” y son consideradas generalmente como no tóxicas, y excretadas en la orina 48 horas después de haber sido ingeridas (ATSDR 2007). Sin embargo, el pescado, las frutas y verduras contienen principalmente arsénico orgánico, (se considera a aquel que está unido a elementos como el carbono o hidrógeno) (ATSDR, 2007) menos de 10 % del arsénico en estos alimentos existe en la forma inorgánica (refiriéndose al arsénico que está unido a elementos como el cloro, azufre y oxígeno) (ATSDR, 2007) aunque el contenido de arsénico de muchos alimentos como la leche, los productos lácteos, la carne de cerdo, aves de corral y los cereales es principalmente en su forma inorgánica, por lo general 65% al 75 %. Algunos estudios recientes informan que del 85% al 95 % en el arroz y las verduras es arsénico inorgánico (Mandal y Zuzuki, 2002).

La demanda de agua subterránea de los sistemas municipales, privados y en los pozos de agua potable puede causar disminución de los niveles de agua y la liberación de este metaloide de las formaciones rocosas (EPA, 2008). La combustión de combustibles

fósiles como el carbón introduce grandes cantidades de arsénico en el medio ambiente, gran parte del cual alcanza las aguas naturales (Manahan, 2007).

Los seres humanos están expuestos al arsénico principalmente por el aire, los alimentos y el agua. Miles y miles de personas están sufriendo los efectos tóxicos de los compuestos de arsénico en muchos países de todo el mundo debido a contaminación del agua subterránea natural, así como problemas de efluentes industriales y drenaje (Mandal y Zuzuki, 2002).

Se han encontrado altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas de varias partes del mundo: Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, México, Taiwan, EE.UU., etc. Estas aguas proceden de diferentes tipos de acuíferos, con profundidades variables y con condiciones físico químicas distintas, tanto en entornos oxidantes como reductores y superan ampliamente el límite de 10 µg/L (Smeldley and Kinniburgh 2002).

En varios países de América Latina como Argentina, Chile, México, El Salvador, Nicaragua, Perú y Bolivia, por lo menos cuatro millones de personas beben en forma permanente agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud en tal magnitud, que en algunos países se ha convertido en un problema de salud pública (Castro, 2006). En general, en América Latina la presencia del arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua captadas para consumo humano se debe a factores naturales de origen geológico como lo es en Argentina, Chile, México y Perú (Sancha; O’Ryan; Marchetti; Ferreccio, 1998), así como a actividades antropogénicas que involucran la explotación minera y refinación de metales por fundición como el caso de Bolivia, Chile y Perú; procesos electrolíticos de producción de metales de alta calidad como cadmio y cinc como en el caso de Brasil y en menor proporción en la agricultura el empleo de plaguicidas arsenicales orgánicos, dentro de este caso entra México (Cebrián; Albores; García-Vargas, 1994).

Las concentraciones de arsénico en el agua, sobre todo en el agua subterránea, presentan niveles que llegan en algunos casos hasta 1 mg/L. (Rios, 2011). En otras regiones del mundo como India, Bangladesh, China y Taiwán el problema es aún mayor. De acuerdo con la información obtenida, en India existen alrededor de 6 millones de personas expuestas, de las cuales más de 2 millones son niños. En Estados Unidos más de 350.000 personas beben agua cuyo contenido es mayor que 0.5 mg/L de arsénico, y

más de 2.5 millones de personas están siendo abastecidas con agua con concentraciones de arsénico mayores a 0.025 mg/L. (Castro, 2006).

En el agua de bebida, por lo general el arsénico se encuentra en la forma de arsenato y puede ser absorbido con facilidad en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40% y 100%. El arsénico ingerido es absorbido por los tejidos y luego eliminado en la orina progresivamente por metilación a través de los riñones. Cuando la ingestión es mayor que la excreción, tiende a acumularse en el cabello y en las uñas (Frederick; Kenneth; Chien-Jen, 1994).

1.3 Arsénico en México y sus efectos sobre la salud.

En México la presencia de arsénico se debe a que está dentro del cinturón volcánico, con suelos ricos en arsénico que contaminan las aguas. Otra posible fuente de contaminación es el uso de plaguicidas órgano arsenicales empleados desde antes de 1945 (Castro, 2006).

El arsénico es un tóxico y un carcinógeno, entre los efectos nocivos no carcinogénicos más comunes de este metaloide asociados a su ingestión son los que se presentan en piel: hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis; daños al sistema cardiovascular, alteraciones renales y hepáticas, desarrollo de neuropatías periféricas y encefalopatías y su capacidad de disruptor endocrino relacionado con el desarrollo de diabetes. Por otro lado, existe información epidemiológica suficiente para relacionar la exposición aérea ocupacional al arsénico y el desarrollo de cáncer broncogénico. También los estudios epidemiológicos indican la asociación entre la ingestión de arsénico y el desarrollo de carcinomas de la piel. Posteriormente se ha reconocido la relación entre la presencia de arsénico en el agua de varias regiones y el aumento en la presencia y mortandad por cánceres de vejiga, pulmón, riñón y cáncer hepático en la población potencialmente expuesta (Sharpe, 2003).

El principal aporte de arsénico a la dieta son los alimentos de origen marino, pues los crustáceos y peces comestibles tienen las concentraciones más altas de arsénico que otras especies (0.1 a 90 µg/g). A pesar de esto, el arsénico presente en este tipo de alimento es arsénico orgánico, que es considerado menos tóxico; por su parte, el que se

ingere en el agua de bebida es de origen inorgánico, mientras que el ingreso de arsénico al organismo a través del aire y suelo es mucho menor, pero puede ser importante en poblaciones vecinas a las fuentes de emisión (Albert, 1997), pudiendo ser consideradas dentro de éstas las industriales y la minería (Sharpe, 2003).

Por otra parte, Núñez (1999) y Prieto-García *et al.* (2005), comprobaron la existencia de agua contaminada con arsénico en Zimapán, en el estado de Hidalgo, México. Posterior a la observación de la contaminación, Prieto-García *et al.* (2007), realizaron estudios sobre la acumulación de arsénico en el cultivo de haba (*Vicia faba*), las concentraciones de arsénico acumuladas más altas se obtuvieron en la raíz, el tallo y las hojas, respectivamente; las concentraciones de 4 mg/L fueron letales para el cultivo, el fenómeno se apreció a partir de la III etapa de desarrollo, con la aparición de daños en las raíces y un fuerte efecto en la floración, que inhibió la formación de vainas. Prieto-García *et al.* (2005), estudiaron el efecto de bioacumulación en diferentes cultivos agrícolas irrigados con las aguas contaminadas de esta región, encontrando en el caso del epazote (12.39 mg/kg As) y perejil (10.7 mg/kg As), con una gran capacidad de acumular arsénico en sus hojas; en hortalizas el chayote (7.90 mg/kg As), y el chile (6.26 mg/kg As), seguidos de tomate verde y rojo (3.95 mg/kg As), en frutales el chilacayote, naranjo, níspero y plátano; y en cultivos de plantas medicinales el toronjil, el té limón y la manzanilla tienden a acumular éste elemento, comprobando así, el riesgo para la población que los consume y la necesidad de analizar los contenidos de arsénico en el agua empleada para el riego de cultivos agrícolas, como medida preventiva, en el marco de la inocuidad alimentaria.

En el caso particular de México, existe el caso crónico endémico de hidroarsenosis e hidrofluorosis en la cuenca cerrada de la Región Lagunera, en los estados de Coahuila y Durango (Chávez *et al.*, 1964; Cebrián *et al.*, 1983; Del Razo *et al.*, 1993). En contraste, en cuencas abiertas, el problema de presencia regional de arsénico aparece en las últimas dos a tres décadas, principalmente en acuíferos granulares de zonas áridas y semiáridas de México, como son la ciudad de Durango (Ortiz *et al.*, 1998) y la ciudad de San Luis Potosí (Sarabia, 1989; Medellín-Milán *et al.*, 1993; Grimaldo *et al.*, 1995; Díaz-Barriga *et al.*, 1997). La Comisión Nacional del Agua (Soto *et al.*, 2004) reconoce problemas locales de arsénico en diferentes acuíferos granulares del centro y noroeste de México (CNA, 2000)

En Michoacán y Guanajuato se han detectado concentraciones de arsénico en el agua que van de los 0.025 mg/L a los 0.086 mg/L valores que rebasan los límites máximos permitidos por la NOM-127-SSA1-1994 (Sol, 2013).

1.4 Métodos de remoción de arsénico.

Las tecnologías usuales para remoción de este contaminante son coagulación-filtración, intercambio iónico, adsorción en alúmina activada y ósmosis inversa. Si bien cualquiera de ellas tiene alta eficiencia también tienen limitaciones en términos de sus altos costos de inversión y mantenimiento, el requerimiento de personal calificado para la operación de las plantas y la generación de desechos tóxicos. Por ejemplo la coagulación-filtración es un proceso de tratamiento efectivo para la remoción de As (V), sin embargo el tipo y la dosis de coagulante, así como el pH del agua afectan su eficiencia, por lo que este tipo de tratamiento se recomienda únicamente para sistemas grandes en las que el agua contenga otros contaminantes que puedan ser removidos mediante coagulación. El tratamiento con alúmina activada tiene altas eficiencias pero presenta el inconveniente del costo y la disponibilidad del material además de los riesgos que representa el manejo de ácidos y bases; mientras que los procesos de membrana y de intercambio iónico requieren de pretratamiento (Huerta y Piña). Como resultado permanece el interés por el desarrollo de nuevas técnicas para remover arsénico de aguas naturales que sean aplicables a las condiciones de nuestro país (Huerta y Piña).

Se han reportado diferentes tratamientos para remover al arsénico del agua, los cuales coinciden que su eficiencia depende de la especie presente, algunos son: precipitación con químicos (Skripach *et al.* 1971; Curry, 1972; Cawley, 1980; Kartinen *et al.* 1995), de coprecipitación (Cherkinski *et al.* 1941; Berezman, 1965), de adsorción (Cawley, 1980; Kartinen *et al.* 1995; Hunt, 1997), de intercambio iónico (Kartinen *et al.* 1995), de ósmosis inversa (Kartinen *et al.* 1995), y filtración (Shen *et al.* 1964).

Una tecnología simple y económica para reducir el arsénico en aguas para consumo humano es el método de remoción de arsénico por oxidación solar, (RAOS). Este método tiene como antecedente el proyecto desarrollado por el Instituto Suizo EAWAG de Zurich con el objetivo de combatir el envenenamiento masivo por el consumo de aguas subterráneas con arsénico en Bangladesh; los ensayos consistieron en la

incorporación de citrato (jugo de limón) en aguas depositadas en botellas transparentes, observándose, luego de un periodo de exposición solar, la formación de flóculos de hidróxido de hierro (las aguas contenían suficiente hierro), producto de las reacciones fotoquímicas en el agua. Las reacciones fotoquímicas permiten la oxidación del arsénico y también del hierro (en cualquiera de sus estados), así como la formación simultánea de especies activas que aceleran este proceso como los complejos de citrato de hierro y especies oxidadas del oxígeno. Sin embargo tiene sus limitaciones espaciales y para su proyección a gran escala (Chávez y Miglio, 2011).

Una tecnología apropiada para la remoción de metales, en particular en el contexto de los países menos desarrollados, debería abordar los siguientes criterios: (1) la tecnología debe ser de diseño sencillo y fácil de producir, (2) debe ser de bajo costo, (3) se deben utilizar materiales locales y fácilmente accesibles, (4) debe estar enfocado a una zona rural, criterios que cumple la biosorción (Al Rmalli *et al.*, 2005).

1.5 Procesos de sorción.

1.5.1 Biosorción.

La biosorción se refiere a la adsorción pasiva de un metal o contaminante por diferentes formas de biomasa las cuales pueden ser vivas o muertas (Mogollón *et al.*, 1998).

Volesky (2003) define biosorción como una interacción fisicoquímica que puede ocurrir entre metales o metaloides y los grupos amino, carboxilo, sulfato y fosfato de los compuestos celulares (polisacáridos, proteínas y lípidos). Este método que ayuda a recuperar metales pesados, rápidamente se convirtió en toda un área científica en 1990. En los primeros informes se describe cómo abundantes materiales biológicos que pueden ser utilizados para extraer, a un bajo costo, incluso pequeñas cantidades de metales pesados tóxicos frente a efluentes industriales (Vieyra y Volesky, 2000).

Por estas razones este método es una alternativa para eliminar ciertos contaminantes del agua. El uso de biosorbentes para la eliminación de contaminantes tóxicos o para la recuperación de valiosas fuentes de agua provenientes de aguas residuales, es uno de los desarrollos más recientes en el medio ambiente y la tecnología de bio-recursos. Las principales ventajas de esta tecnología comparada con los métodos convencionales incluyen no sólo su bajo costo, sino también su alta eficiencia, la minimización de la producción de lodos químicos o biológicos, la capacidad de regenerar

los biosorbentes y la posibilidad de recuperación metálica después de la adsorción (Park *et al.*, 2010).

La biosorción es un conjunto de técnicas de fácil aplicación y eficientes al lograr sus objetivos, en las que es necesario que el biosorbente se encuentre en las mejores condiciones para optimizar la eficiencia de acuerdo a las necesidades particulares del medio en que ha de aplicarse; para ello debe de tomarse en cuenta lo siguiente: el acondicionamiento y la granulación (Flores *et al.*, 2001).

1.5.2 Mecanismos involucrados en la biosorción

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

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

Fisisorción: mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares. La complejidad de los biomateriales puede generar mecanismos simultáneos de quimisorción/fisisorción, estos se verifican en las cinéticas y equilibrio de biosorción (Flores *et al.*, 2001).

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

- La cinética o dinámica de la biosorción corresponde al estudio de la cantidad que se adsorbe en el tiempo.
- Dependiendo del tipo de adsorbente puede ser el desarrollo más o menos complicado (Aguilar *et al.*, 2009).

La transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas : la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de

masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intraparticular), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida. 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).

2. MODELOS EMPÍRICOS DEL PROCESO DE SORCIÓN.

2.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren) .

Estudios numerosos han reportado que la cinética de Lagergren es válida para evaluar la adsorción de metales. La ecuación de velocidad de Lagergren 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 para la adsorción de un soluto en una solución líquida (Özer *et al.*, 2004). Siendo el modelo matemático el siguiente:

$$qt = qe (1 - e^{-(KL - t)})$$

Donde:

q_e = Es la concentración de As(V) removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente ($\mu\text{g/g}$)

qt = Es la concentración de As(V) removido en tiempo t por cantidad de adsorbente ($\mu\text{g/g}$)

KL = Es la constante de velocidad en el equilibrio de la adsorción de pseudo primer orden (h^{-1})

t = Tiempo (h)

2.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (2000), el cual supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a éste modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos

ensayados (Pinzón y Vera, 2009). En este caso, la ecuación de velocidad de adsorción se expresa como:

$$q_t = \frac{t}{(1/kq_e^2) + 1/q_e}$$

Teniendo la forma lineal:

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + 1/q_e$$

Donde:

q_e = Es la concentración de As(V) removido en el equilibrio por la cantidad de adsorbente ($\mu\text{g/g}$)

q_t = Es la concentración de As(V) removido en el tiempo t por cantidad de adsorbente ($\mu\text{g/g}$)

t = tiempo (h)

k = Es la constante de velocidad en el equilibrio de la sorción de pseudo-segundo orden (g/mg.h)

2.3 Modelo cinético de Elovich.

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente 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 ha mostrado resultados satisfactorios 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). La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$q_t = 1/\beta \ln(1 + \alpha\beta t)$$

Dónde:

q_t = Es la concentración de As(V) adsorbido al tiempo t ($\mu\text{g/g}$)

α = Es la velocidad de sorción inicial ($\mu\text{g/g h}$)

β = Constante de desorción ($\mu\text{g/mg}$)

t = Tiempo (h)

2.4 Equilibrio de sorción.

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 1) representa el metal 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 son las de Freundlich, Langmuir y la combinación de ambas (Langmuir-Freundlich).

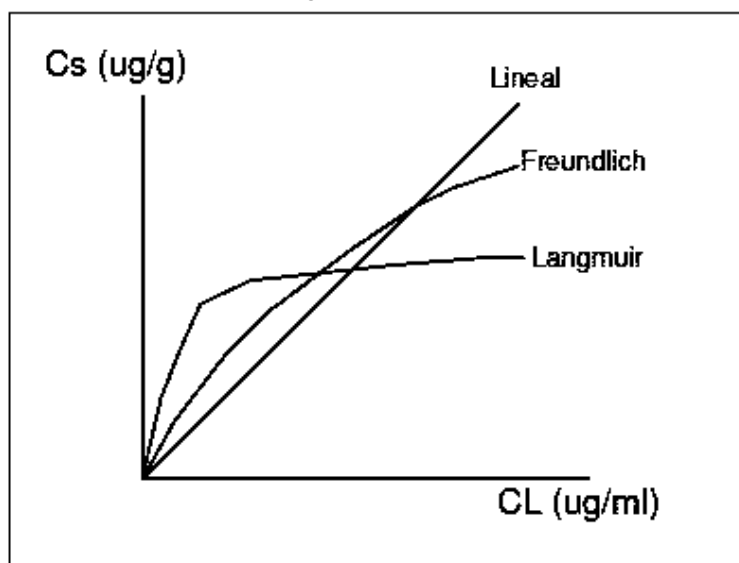


Figura 1. Modelos de isothermas de sorción más comunes.

Existe también la clasificación propuesta por (Giles 1960), la cual describe las isothermas en 4 tipos o clases fundamentales de isothermas y diferentes subgrupos Giles *et al.*, 1960; Sposito, 1984, 1994; Sparks, 1995; Jenne, 1998). Esta clasificación de las isothermas de adsorción en 4 grupos fundamentales se basa en la forma inicial de la pendiente de las mismas, mientras que los distintos subgrupos se basan en las posibles formas de la parte superior de la curva (meseta) que describe la isoterma de cada soluto.

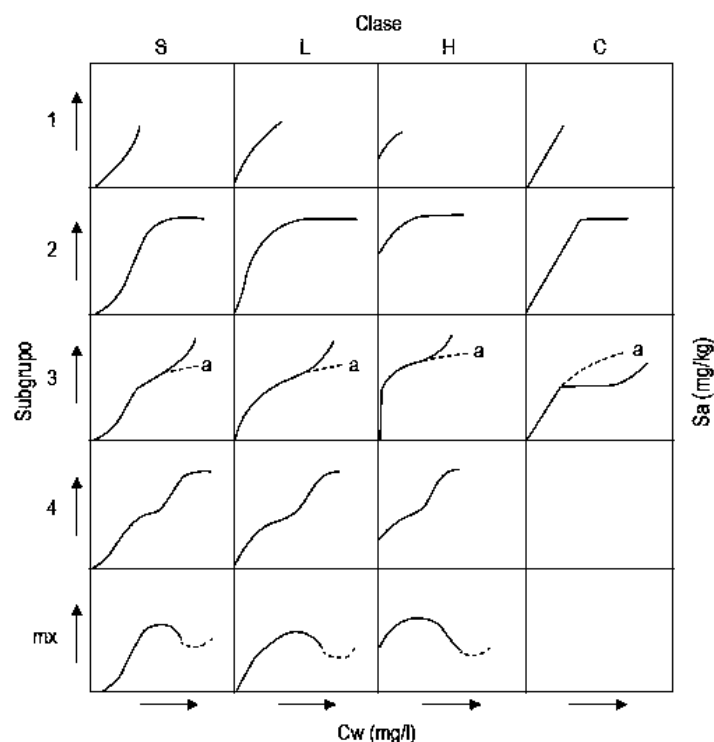


Figura 2. Clasificación de las isothermas y representación de los diferentes subgrupos de isoterma de adsorción (adaptado de Giles *et al.*, 1960).

Isotermas de tipo C o lineales: son las isothermas lineales, donde se mantienen en equilibrio la masa del soluto en la solución acuosa y la masa de soluto adsorbida en la matriz sólida, sin que se pueda especificar los mecanismos de adsorción entre el soluto y el adsorbente (Sparks, 1995). La existencia de una isoterma lineal es indicativa de que los sitios de adsorción permanecen constantes, o sea que a medida que se adsorbe el soluto más sitios de adsorción se van creando. Esta isoterma es también indicativo de que el soluto puede entrar a regiones inaccesibles para el solvente. Giles *et al.*, (1960), plantea que el soluto entra más fácil a la matriz sólida que el solvente. Según este autor normalmente este tipo de isoterma se mantiene constante hasta un determinado valor de

concentración en que la curva cambia bruscamente de pendiente y adquiere en su parte superior una meseta completamente horizontal. Existen determinadas condiciones en el medio poroso que favorecen la existencia de isothermas de tipo C: a) existencia de moléculas muy flexibles en el medio poroso debido a diferentes grados de cristalización de los minerales que lo forman (presencia de minerales amorfos, materia orgánica, etc.), b) mayor afinidad del soluto con el sustrato que con el solvente, c) gran poder de penetración del soluto en la matriz debido a sus características fisicoquímicas y d) la existencia de determinadas condiciones en la estructura cristalina de los sólidos que permitan su adsorción.

Isoterma tipo L: los medios con este tipo de isothermas son indicativos de una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, lo cual va decreciendo en la medida que aumenta la concentración. Estas isothermas se caracterizan por una disminución de la pendiente en la medida que se incrementa la concentración del soluto en la solución, debido a una disminución de los sitios de adsorción y termina convirtiéndose en una meseta plana al adsorbente ser cubierto completamente por el soluto. El valor de la masa adsorbida para esta meseta se le considera como la máxima capacidad de adsorción del medio poroso que adsorbe este soluto. En este caso se obtiene que $C_w/C_o = 1$ (C_w es la concentración en el agua al final del proceso de adsorción y C_o es la concentración inicial en la solución), o sea saturación de los sitios de adsorción. Estas isothermas, en compuestos orgánicos; se ha comprobado que las moléculas se disponen de forma plana en la superficie de las partículas sólidas y que ocasionalmente pueden estar en formas verticales (Giles *et al.*, 1960).

Isoterma tipo h: es un caso particular de la isoterma tipo L. Este tipo de isoterma es indicativo de una alta afinidad entre el soluto y el adsorbente. Para bajas concentraciones la masa de soluto en la solución es completa e instantáneamente adsorbida. La parte inicial de la curva que describe esta isoterma es inicialmente completamente vertical pues el soluto de la solución es completamente adsorbido (Giles *et al.*, 1960). En este caso la masa de soluto adsorbida por la matriz sólida es muy grande, normalmente se necesita una gran concentración de soluto en la solución que está en contacto con el medio poroso para poder saturar los sitios de adsorción. En algunos casos puede tener lugar la formación de complejos y precipitación del soluto en forma de otros minerales (Sparks, 1995).

Isoterma tipo S: este tipo de isotermas es indicativo de que a bajas concentraciones del soluto en la solución acuosa existe poca afinidad entre el soluto y el adsorbente. Esta afinidad se incrementa en la medida que aumenta la concentración de soluto en la solución, hasta un cierto valor de concentración donde se produce una saturación de los sitios de adsorción. Este tipo de isoterma es característico para determinadas condiciones: a) cuando las moléculas del soluto son monofuncionales; b) existencia de una atracción intermolecular moderada, lo que causa la formación de paquetes en forma regular en la superficie del sólido que realiza la adsorción; c) encontrarse una situación de fuerte competencia por los sitios de adsorción entre las moléculas del soluto y las del solvente u de otra especie. Este tipo de curva es característico de compuestos orgánicos.

2.5 Modelos que describen las isotermas de sorción.

Existen gran variedad de modelos matemáticos empíricos que se han desarrollado para describir las isotermas de adsorción (Slejko, 1985). Los modelos no lineales más sencillos se desarrollaron para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una monocapa de moléculas de adsorbato, en la superficie del adsorbente.

2.6 Columna de flujo continuo.

En los procesos de biosorción la mayor parte de los estudios que se han realizado son en sistemas discontinuos, sin embargo desde un punto de vista práctico la biosorción en un sistema de columna de lecho fijo representa una mayor ventaja ya que es utilizado para el tratamiento de agua residual a nivel industrial.

El objetivo de las operaciones en columna es reducir la concentración en el efluente para que no exceda un valor predeterminado de ruptura. Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a los reactores tipo lote, ya que las velocidades de sorción dependen de la concentración del soluto en la solución a tratar. En este tipo de columnas, una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con solución “fresca” de adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido.

El contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente hasta que la misma cantidad se encuentre en equilibrio con la concentración

de contaminante en el influente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra una segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de *transferencia de masa*, y su profundidad depende de varios factores, como del contaminante en cuestión, características del adsorbente y factores hidráulicos, entre otros. Una vez formada, la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse. Una vez que ocurre esto, se produce la “ruptura” del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente (Cortés Martínez, 2007).

El tiempo o volumen de agua tratada hasta el punto de ruptura disminuye generalmente con:

1. El incremento en el tamaño de partícula.
2. El incremento en la concentración del soluto en el influente.
3. El incremento en el valor de pH en el caso de adsorción de electrolitos débiles.
4. El incremento en el flujo, usualmente expresado como velocidad de carga superficial ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$).
5. La disminución de la profundidad del lecho fijo.

Para la operación de este tipo de sistemas se requiere que el agua a tratar se encuentre libre de sólidos suspendidos y sedimentables, ya que pueden ocasionar pérdidas de carga hidráulica excesivas en el sistema. En este sentido, el tamaño de partícula es un factor importante.

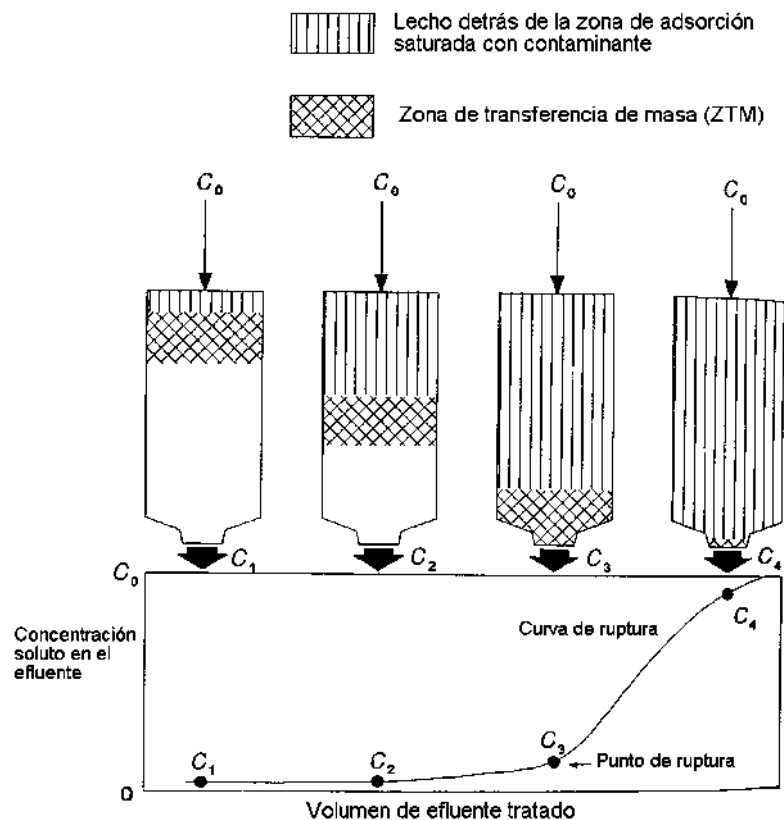


Figura 3. Perfil de concentración, zona de transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada (Crittenden y Thomas, 1998).

El perfil de concentración de un soluto simple conforme pasa a través de un lecho fijo de longitud L se muestra en la Figura 2. Para un solo componente, tal curva de ruptura puede ser obtenida a partir de experimentos a escala laboratorio detectando la concentración en la salida del lecho. Se considera que la ruptura ocurre a cierto tiempo t_b cuando la concentración del adsorbato que deja el lecho se incrementa hasta un valor definido arbitrariamente, c_e , que regularmente es la concentración máxima permisible en el efluente del componente a ser removido (Cortés Martínez, 2007).

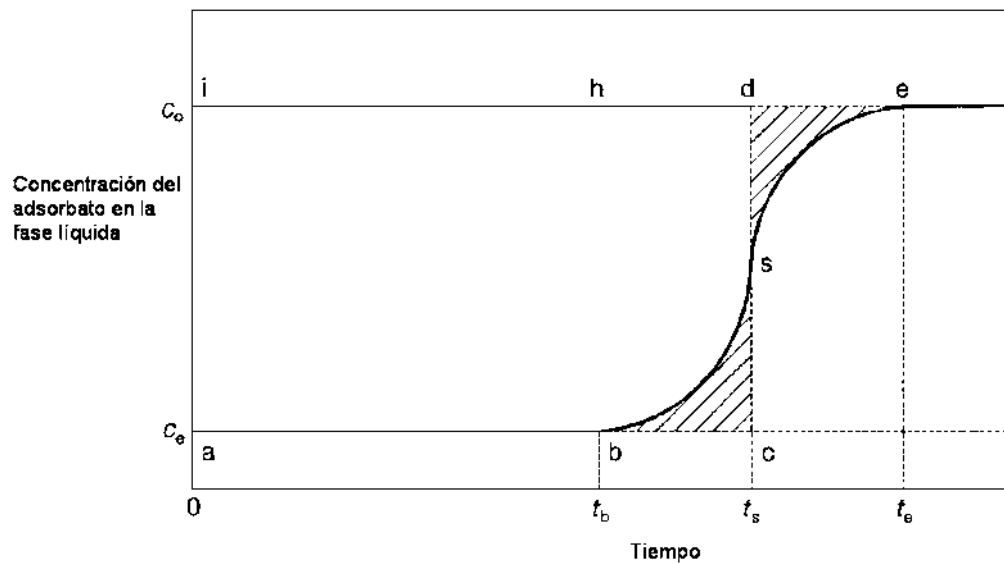


Figura 4. Perfil de concentración del adsorbato dentro del lecho en la fase líquida al tiempo t_b (Crittenden y Thomas, 1998).

2.7 Modelos para el diseño de columnas de adsorción.

En el diseño de lechos fijos o columnas se pueden tomar dos aproximaciones, la primera de ellas involucra la solución de modelos teóricos basados en ecuaciones de conservación de masa, de transporte y termodinámicas; generalmente mediante el uso de métodos numéricos para la solución de ecuaciones diferenciales mediante cálculos computacionales, y calculando la curva de ruptura.

La segunda aproximación es casi completamente empírica: Se configuran columnas de laboratorio de diferentes longitudes y se opera cada una a la misma velocidad, es decir, a la misma carga hidráulica que se predice pueda utilizarse en una columna a escala industrial, y se determinan las curvas de ruptura para cada columna. El tipo de adsorbente, el tamaño de grano, la concentración inicial y otros parámetros importantes deben ser iguales tanto en las corridas a escala piloto como en la columna a escala industrial.

Los métodos cortos o empíricos se usan ampliamente para el diseño de lechos fijos. No solamente debido a su simplicidad y confiabilidad, sino también a que representan una buena alternativa a métodos más rigurosos (Cortés Martínez, 2007).

Algunos métodos cortos son:

1. Longitud o peso de lecho sin usar (Length of Unused Bed – LUB, o Weight of Unused Bed – WUB)
2. Longitud de la zona de transferencia de masa (LZTM)
3. Tiempo de contacto de lecho vacío (Empty Bed Contact Time, EBCT)
4. Tiempo de servicio de profundidad de lecho (Bed Depth Service Time, BDST)
5. Aproximación de unidad de transferencia (Transfer Unit Approach, NTU y HTU)
6. Capacidad al punto de ruptura (Cortés Martínez, 2007).

Los métodos EBCT y BDST son los más utilizados para el diseño en sistemas de tratamiento de agua a partir de datos obtenidos a escala piloto o experimental. El método BDST ha sido utilizado por varios investigadores para el manejo de datos obtenidos de pruebas en columna en la remoción de iones metálicos y compuestos orgánicos sobre varios tipos de adsorbentes (Deliyanni *et al.*, 2003; Ko *et al.*, 2002; Lehmann *et al.*, 2001; Walker y Weatherley, 2000; Trany Roddick, 1999). El método del Tiempo de Servicio de Profundidad de Lecho (Bed Depth Service Time), o método BDST; se basa en la suposición de que la velocidad de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del adsorbente, como a la concentración remanente de adsorbato. La relación entre el tiempo de servicio, t , la velocidad lineal, u , la profundidad del lecho de adsorbente, L , la constante de velocidad, k (de segundo orden), la capacidad de adsorción, N_0 (masa por unidad de volumen), la concentración del influente, c_0 , y la concentración de ruptura, c_b , está dada por la siguiente ecuación, en la cual se deben usar unidades dimensionalmente consistentes (Crittenden y Thomas, 1998):

$$t = \frac{N_0}{c_0 u} \left[L - \frac{u}{k N_0} \ln \left(\frac{c_0}{c_b} - 1 \right) \right]$$

donde,

t = tiempo de servicio.

u = velocidad lineal.

L = profundidad del lecho de adsorbente.

k = constante de velocidad, (L/mg h)

N_0 = capacidad de adsorción, (masa por unidad de volumen).
 c_0 = concentración del influente.
 c_b = concentración de ruptura.

La profundidad crítica de lecho (Z_0) es la profundidad teórica de adsorbente que es suficiente para prevenir que la concentración del efluente exceda a c_b en el tiempo cero, y es aproximadamente igual a la longitud de la zona de transferencia de masa (LZTM), que es la longitud del lecho, $L - L_e$. La profundidad crítica de lecho, Z_0 , puede ser calculada sustituyendo $t = 0$ en la ecuación :

$$Z_0 = \frac{u}{kN_0} \ln \left(\frac{c_0}{c_b} - 1 \right)$$

Como se muestra en la Figura 5, la capacidad de adsorción del sistema, N_0 , y la constante de velocidad, k , pueden obtenerse de la pendiente y la ordenada, respectivamente, de una gráfica de t vs. L , la cual, de acuerdo a la ecuación, debe ser una línea recta. Los datos para la gráfica BDST se obtienen a partir de pruebas a escala experimental o piloto utilizando al menos tres columnas en serie, aunque este arreglo normalmente se utiliza para representar diferentes profundidades de lecho y diferentes tiempos de contacto.

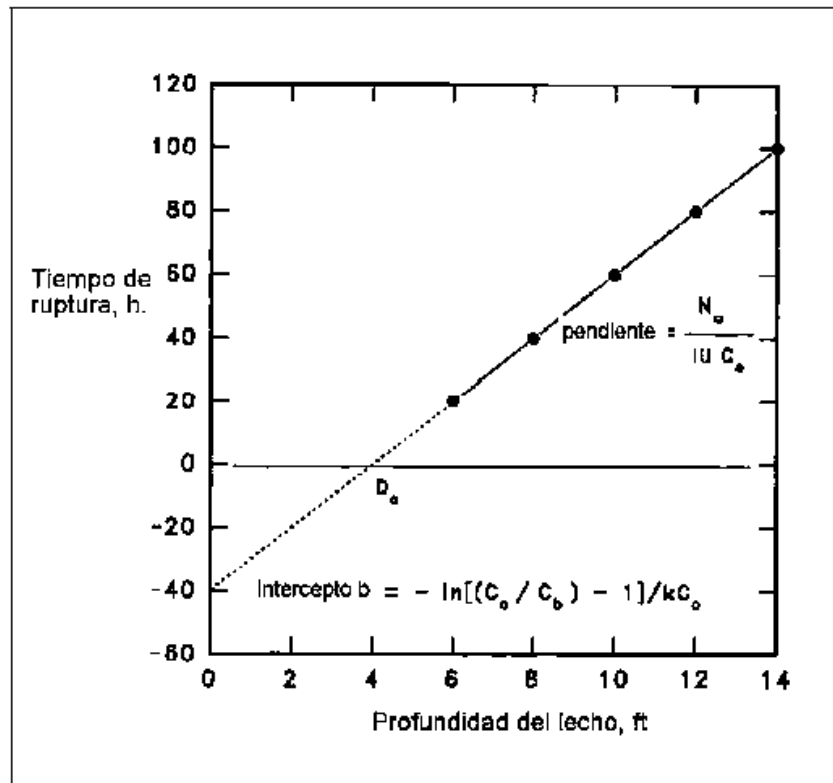


Figura 5. Gráfica del método BDST (Crittenden y Thomas, 1998).

A partir de las curvas de ruptura obtenidas, los puntos de ruptura, tb (expresados como tiempo de servicio), se grafican contra la profundidad del lecho, de la forma mostrada en la Figura 5. Los tiempos de servicio a diferentes profundidades de lecho pueden obtenerse ya sea de la gráfica o de la ecuación de "tiempo de servicio". La selección de un tiempo de servicio aceptable con su correspondiente profundidad de lecho, puede estar basada en experiencia y criterio propio o siguiendo una evaluación económica adecuada (Crittenden y Thomas, 1998).

Faust y Aly (1987), describen cómo el modelo BDST puede ser usado para calcular información de diseño para flujos diferentes a los utilizados para derivar la gráfica BDST original. La pendiente, a , de la gráfica original se define como sigue:

$$pendiente = a = \frac{N_0}{C_0 u}$$

La pendiente puede ser modificada de su valor original (a) a un valor nuevo (a') para tomar en cuenta el cambio en la velocidad desde u hasta u' , de la siguiente manera:

$$\text{nueva pendiente} = a' = \frac{au}{u'}$$

La ecuación anterior es válida para la nueva velocidad de flujo debido a que la velocidad tiene poco o ningún efecto en el intercepto de la gráfica BDST; el cual está dado por b en la siguiente ecuación:

$$\text{intercepto } b = \frac{1}{c_0 k} \ln \left(\frac{c_0}{c_b} - 1 \right)$$

Aquí se asume que la cinética de adsorción no está influenciada significativamente por condiciones externas al adsorbente; esto es, que la velocidad de adsorción es controlada solamente por procesos que ocurren dentro de las partículas de adsorbente. Si esta suposición es válida, entonces los datos de los experimentos en columna pueden ser escalados de manera confiable a otras velocidades de flujo sin la necesidad de realizar pruebas piloto en columnas más grandes (Crittenden y Thomas, 1998).

Faust y Aly (1987) también describen cómo el modelo BDST puede ser modificado para tomar en cuenta cambios en la concentración de la alimentación a la columna, desde c_0 hasta c_1 , tal que la concentración del efluente original y la nueva concentración sean c_b y c_f , respectivamente:

$$\text{nueva pendiente} = a' = a \frac{c_0}{c_1}$$

$$\text{nuevo intercepto } b' = b \left(\frac{c_0}{c_1} \right) \cdot \frac{\ln \left[\frac{c_1}{c_f} - 1 \right]}{\ln \left[\frac{c_0}{c_b} - 1 \right]}$$

Este método para estimar el efecto de cambio en la concentración de alimentación parece funcionar bien cuando se trata de remover un solo componente del agua usando carbón. No obstante, se requiere de mayor experimentación antes de aplicar el método a sistemas multicomponentes y sistemas no diluidos.

3. Semilla de guayaba como biosorbente.

El uso del desecho agrícola como biosorbente es prometedor debido a su abundancia y su bajo costo. (Foo *et al.*, 2011). *Psidium guajava* mejor conocida como guayaba, perteneciente a la familia *Myrtaceae*; es una fruta importante considerada como nativa de México y se extiende a lo largo de América del Sur, Europa, Asia, África e India. Crece en zonas tropicales y subtropicales del mundo, adaptándose a diferentes condiciones climáticas pero prefiere climas secos. Es de rápido crecimiento y es cosechada durante todo el año (Pérez *et al.*, 2008). Se estima que México es, después de India, el segundo líder mundial de la producción de guayaba con una producción de 127 X10⁹ toneladas por año (Salunke y Kadam, 1995).

Michoacán ocupa el primer lugar a nivel nacional en producción de guayaba, con una cosecha de 131 mil 093 toneladas, cuyo valor en el mercado podría alcanzar los 547 378 000 pesos, de acuerdo con el reporte del Servicio de información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) de nuestro país. En la entidad, son 31 los municipios los que producen el fruto, entre ellos destacan Jungapeo, Benito Juárez, Zitácuaro, Susupuato, Taretan, Ario de rosales, Tuxpan, Nuevo Urecho, Uruapan y Tuzantla. En particular, Jungapeo es el municipio líder en la producción de guayaba, con 43 470 toneladas, las cuales, si se vendieran en su totalidad en el mercado, alcanzarían un valor cercano a 165 186 000 pesos. El segundo lugar lo ocupa Benito Juárez con una producción anual valorada en 131 983 000 pesos, mientras que el tercero y cuarto sitio son para Zitácuaro y Susupuato,

con 113 413 000 pesos y 28 797 000 pesos respectivamente (SEDRU, 2012).

El árbol de *Psidium guajava* es de corteza delgada, lisa y desigual. Las hojas son opuestas, miden de 5 a 1.5 cm de largo, la lámina oval con venas pronunciadas. Las flores son poco llamativas, solitarias, con pétalos blancos de aproximadamente 2 cm de largo, presenta estambres numerosos. La fruta es carnosa, amarilla, de forma ovoide aproximadamente de 5 cm de diámetro, con un mesocarpio color rosado con numerosas semillas blancas, las cuales corresponden a un 4% del peso total de la semilla (Pérez y cols., 2008; Elizalde-González y Hernández-Montoya 2008).

El fruto de la guayaba contiene 2.5 veces más vitamina C que la naranja y también es buena fuente de calcio, fósforo y hierro (Singh, 2005). Tradicionalmente, las diferentes partes de la planta, es decir, frutos, hojas, raíces y corteza se utilizan en el tratamiento de gastroenteritis y la disentería (Jaiswal y Amin, 1992). La alta concentración de la pectina de los frutos de la guayaba puede jugar un papel significativo en la reducción de colesterol y, por lo tanto, disminuir el riesgo de enfermedad cardiovascular (Singh, 2005).

Las semillas representan aproximadamente el 5% de la fruta fresca (Rahman y Saad, 2003) y consisten en 31.4% de celulosa, 14.3% hemicelulosa, 40.2% de lignina, 6.96% de compuestos solubles, 6.51% de humedad y una cantidad insignificante de cenizas (Bourgeois *et al.*, 1988). Contienen entre 9.1 y 9.4% de lípidos (Opute, 1978; Habib, 1986), Aly (1981) encontró que las semillas de guayaba contienen 8.9% de aceite. El análisis de cromatografía de gas-líquido de los esteres metílicos de los ácidos grasos del aceite reveló la presencia de doce ácidos grasos. El contenido de proteína de las semillas de la guayaba fue 9.73% en peso seco. Fracciones de la pulpa y la cáscara mostraron alto contenido de fibra dietética (48.55% a 49.42%) y polifenoles totales extraíbles (2.62% a 7.79%). Estos resultados indican que la guayaba podría ser una fuente adecuada de antioxidantes naturales. La cáscara y la pulpa también se podría utilizar para obtener la fibra dietética antioxidante (El-Deek *et al.*, 2009).

La piel de la guayaba es comúnmente desechada, al igual que las semillas, mientras que la carne blanda del centro es usada como alimento para la preparación de jugos o de

embutidos. Este producto genera un monto significativo de desecho agrícola, y el reciclaje y reúso de éste puede en gran medida reducir la masa de desecho y su impacto en el ambiente. (Foo *et al.*, 2011). Sus semillas y las hojas poseen valor medicinal y son usadas en la medicina tradicional para tratar numerosas enfermedades (Elizalde-González y Hernández-Montoya, 2008).

Minaxi *et al.*, (2007) trabajaron en la eficiencia de la corteza del árbol de guayaba para la remoción de mercurio (Hg) de soluciones acuosas, encontrando que se removía hasta un 70% en un tiempo de 80 minutos. Incluso se ha reportado que la semilla se usa para producir carbón activado útil en la remoción de colorantes ácidos y otro tipo de sustancias.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de biosorción de las semillas de guayaba (*Psidium guajava*) modificando su superficie con hierro para su utilización en la remoción de arsénico en soluciones acuosas en sistemas por lote y continuos.

4.2 Objetivos particulares

- ~Determinar el proceso de modificación de la semilla con hierro.
- ~Caracterizar el biosorbente antes y después del proceso de biosorción de arsénico.
- ~ Determinar los parámetros de cinética y equilibrio en la biosorción de arsénico para la semilla de guayaba modificada y natural en soluciones acuosas.
- ~Desarrollar un prototipo de microcolumna de adsorción con semillas de guayaba modificadas con hierro para la remoción de As(V) en soluciones patrón.
- ~Evaluar las capacidades dinámicas de biosorción de As(V) en el prototipo desarrollado considerando los factores que afectan al proceso continuo de remoción.

5. HIPOTESIS

Las semillas de guayaba son un biosorbente efectivo en la remoción de arsénico del agua en procesos continuos de remoción y la modificación de su superficie con hierro aumenta su capacidad dinámica de adsorción.

6. JUSTIFICACION.

La contaminación ocasionada por arsénico a nivel mundial ha causado gran interés debido a los problemas en la salud humana que trae como consecuencia el consumo de aguas contaminadas por este metaloide. El problema se ha extendido a varios países entre los que se pueden destacar, India, Brasil, México y Australia entre muchos otros.

La exposición crónica a través de la ingestión de agua contaminada con arsénico ocasiona lesiones cutáneas características como son hiperpigmentación, hiperqueratosis palmoplantar e hiperqueratosis papular. Algunos estudios indican que el arsénico se asocia con cáncer de piel y de órganos internos cuando es ingerido, además de enfermedades neurológicas y cardiovasculares. 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 (Carrillo, 1996; Martínez, 1998; Segovia, 2008).

Por lo que ocuparse de un método efectivo, barato y de fácil aplicación es imperante para reducir las enfermedades y alteraciones que causa.

7. MATERIALES Y MÉTODOS.

7.1 Obtención del biosorbente.

Se visitaron fábricas de ates y mermeladas de la ciudad de Morelia para la recolección de semillas de guayaba, las cuáles son consideradas como desecho en dichos establecimientos.

7.2 Preparación del biosorbente.

La semilla se lavó con agua corriente para remover la pulpa, posteriormente se lavó varias veces más con agua destilada para remover residuos restantes. Después de la lavada se secó a 60°C por 24 horas en una estufa SHEL LAB (Aguilar-Ávila, 2010). Posteriormente la semilla se molió en un molino de mano y se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula de 1mm (El-Nemr *et al.*, 2007).

7.3 Modificación con FeCl_3 .

Basándose en la literatura revisada se decidió aplicar una modificación a las semillas de guayaba. Se utilizó la técnica reportada por (Jiménez, 2007; López, 2009), para ello se preparó una solución de cloruro férrico al 0.3%, se pesaron 9.9 g de cloruro férrico en una balanza analítica y se transfirió a un matraz de aforación de 2 L aforando con agua desionizada.

Después, se le adicionó la semilla a la solución de cloruro férrico manteniendo una relación de 5 g por cada 60 mL de solución y se puso en agitación en un termo baño marca PRESICION a 90 rpm por un lapso de 24 horas a una temperatura ambiente de 25°C.

Al término de la agitación la semilla se coló y se enjuago con agua desionizada para eliminar cualquier resto de solución, se colocó en una charola de plástico y fue llevada a la misma estufa a una temperatura de 60°C por 6 horas para garantizar que estuviera seca al 100%.

7.4 Caracterización de biosorbente.

La caracterización de la semilla de guayaba se llevo a cabo con la finalidad de determinar su morfología así como para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie y cuáles de ellos se ven involucrados en el proceso de sorción.

Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia 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 espectroscopia de infrarrojo, la molécula, al absorber a radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Para el estudio de muestras solidas solo se tiene en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto (Skoog y West, 1987).

Un modo de confirmar el rol de determinados grupos activos en la biosorción de metales pesados es el análisis del biosorbente mediante espectroscopia de infrarrojo antes y después del proceso de sorción (Fourest y Volesky, 1996). Por lo tanto se realizó el análisis de espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) a la semilla de guayaba antes y después de su modificación, así como antes y después de su retención de arsénico, con el propósito de determinar el efecto de la modificación con cloruro férrico y los grupos involucrados en la retención del arsénico.

7.5 Cinética de intercambio iónico de As (V).

Para determinar la cinética de remoción de arsénico se realizaron experimentos de contacto con la semilla modificada con FeCl_3 , con una solución de arsenato de sodio ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 2 mg/L a diferentes tiempos de contacto, esto con la finalidad de establecer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio del proceso. Para llevar a cabo lo anterior, se colocaron 200 mg de semilla de guayaba en envases de polietileno con 20 mL de solución de $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (López, *et al.*, 2012) y se dejaron en contacto y agitación en un termobañó a 130 rpm y a una temperatura ambiente de 25°C y a diferentes tiempos de exposición que van desde 5 a los 600 minutos; separando el sólido una vez terminado el tiempo de contacto y guardando el sobrenadante en refrigeración para su posterior análisis. El análisis del arsénico se realizó a los sobrenadantes resultantes de dichos experimentos mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) AAnalyst 2000 PerkinElmer. Cabe mencionar que cada uno de los experimentos se realizó por triplicado para determinar la desviación y su reproductibilidad.

7.6 Dosis óptima de biosorbente.

Con el objetivo de determinar la dosis óptima de biosorbente a la cual se tiene mayor remoción del As se realizaron experimentos de contacto, para ello se pesaron por triplicado muestras de biosorbente de 200, 300, 400, 500 600, 700, 800, 900 y 1000 mg de biosorbente y se les adicionaron 10 mL de una solución de $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 2 mg/L y se pusieron en agitación en un termobañó a 130 rpm durante 2.5 horas que fue el tiempo al que se alcanzaba el equilibrio y a una temperatura de 25°C.

Transcurrido el tiempo se separó el biosorbente del líquido y este último se guardó en refrigeración para su posterior análisis.

7.7 Efecto del tiempo sobre la dosis ideal.

Para este experimento se tomó en cuenta que la dosis de 1 g de biosorbente era la que más contaminante adsorbía en un tiempo de 2.5 hrs por lo que se procedió a verificar la influencia del tiempo de contacto con la condición de 1g por cada 10 mL de solución, para lo cual se tomaron los tiempos de 5,15,30,45,60,75,90,105,120,135,150,165 y 180 minutos que se habían utilizado en la cinética con el FeCl_3 , poniendo en agitación las muestras, por triplicado y sacándolas en los tiempos marcados, después de cumplir el tiempo de agitación a 130 rpm y a una temperatura ambiente de 25°C. El sobrenadante se decantó y se guardó en refrigeración para su análisis, desechando la semilla que quedaba en el fondo.

7.8 Isoterma de sorción

Isotermas de intercambio iónico de As (V).

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 la semilla modificada con FeCl_3 y la solución de $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones que van : 20,30,50,100,150,200,250,300,400 y 500 mg/L Posteriormente se pusieron en contacto con 1 g de semilla y se llevaron a agitación a 130 rpm a una temperatura ambiente de 25°C por un lapso de 120 minutos. Transcurrido el tiempo se decantó y filtró el sobrenadante y se guardó en refrigeración para su posterior análisis.

7.9 Experimentos en columna.

Una vez realizados los experimentos de adsorción tipo lote, se llevaron a cabo pruebas en columna a escala laboratorio, empacadas con el material en estudio. Se conectaron tres columnas en serie y hizo pasar a través de ellas soluciones de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 20 mg/L y ajustando el pH inicial de 7. Lo anterior con la finalidad de obtener las curvas de ruptura correspondientes y determinar los parámetros necesarios para aplicar el modelo de diseño seleccionado. Según la literatura consultada, las pruebas en columna se realizaron utilizando una columna de

tubo de acrílico de 4 cm de diámetro interno y 15 cm de altura, los extremos de cada tubo fueron acondicionados con un cabezal que tiene una entrada para conectar una manguera y poder alimentar la columna, en el extremo superior de cada columna se colocó un divisor para poder tomar la muestra y alimentar la siguiente columna a la vez. La columna se empacó cuidadosamente con semilla modificada, de tamaño de partícula de 1 mm, añadiendo pequeñas cantidades del material y agitando ligeramente la columna para permitir el acomodamiento de los granos dentro de ella, Cooney (1999), sugiere que la proporción entre el diámetro de la columna y el diámetro de la partícula debe ser del orden de 20 o mayor. Se utilizó una altura de lecho de 15 cm.

La solución fue alimentada a la columna en forma ascendente mediante una bomba peristáltica, para evitar variaciones debidas a la gravedad y mejorar la distribución uniforme del fluido a través de la columna (Deliyanni *et al.*, 2003; Ko *et al.*, 2002; Ko *et al.*, 1999). El flujo de entrada a la columna fue de 10mL/min y se realizaron chequeos periódicos cada cinco minutos para la primera hora y media de operación y después cada veinte minutos hasta completar cuatro horas de operación de las columnas, colectando físicamente algunas muestras a la salida para asegurarnos que la columna funcione de acuerdo a lo establecido y para poder determinar la curva de ruptura, tomando como concentración máxima de salida del 10 % de la concentración inicial, valor que se acerca mucho al que establece la NOM-127-SSA1-1994 de 0.025mg/L.

9 .RESULTADOS

9.1 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier. (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por 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 (Marín-Rangel, 2011; Martín-Lara, 2008).

A continuación se presenta el análisis de espectrofotometría de Infrarrojo (figura 6) realizado a la semilla natural, en ella se aprecian los espectros obtenidos para la semilla natural; los grupos funcionales que a continuación se mencionan has sido reportados como bandas de absorción características en el análisis espectral de lignina, celulosa y hemicelulosa (Bykov, 2008).

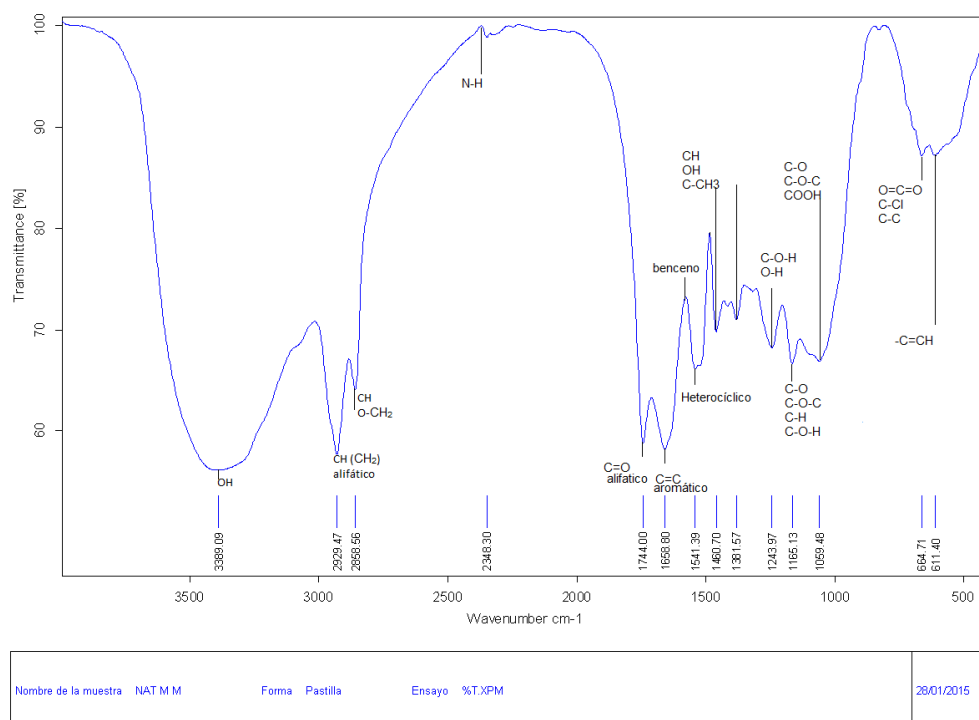


Figura 6. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier a la semilla natural. (FTIR).

Tabla 1. Grupos funcionales presentes en la semilla de guayaba natural.

Semilla de guayaba natural.					
No. de onda cm ⁻¹	Rango de onda cm ⁻¹	Enlace	Grupo funcional	Compuesto Químico	Presencia en la semilla
611.40	611	-C=CH	-Acetileno		
664.71	667	O=C=O C-Cl C-C	Cloro alcano	Bióxido de carbono	Esqueleto carbonado
1059.48	1025-1075	C-O C-O-C COOH	Éster o éter Carboxilo	Grupos aromáticos Ácidos Carboxílicos	Lignina
1165.13	1080-1160	C-O C-O-C C-H C-O-H	Éster o éter	Compuestos aromáticos Aldehído	Presencia en celulosa Polisacáridos y Carbohidratos simples.
1243.97	1210-1360	C-O-H O-H		Aldehídos fenólicos Grupos aromáticos	Pectina y celulosa
1381.57 1460.7	1340-1460	CH OH C-H ₃ C-H ₂	Hidroxilo Metilo Metileno	Alcoholes, Aldehídos Alifáticos Grupos aromáticos	Lignina y celulosa
1541.39	1300-1600			Compuestos heterocíclicos	Lignina y celulosa
1658.8	1640-1730	C=O	Carbonilo	Carbonato aldehído, cetona, carboxilato, aromático (Ciclo de 5 miembros)	Hemicelulosa y Lignina
1744.0	1615-1765				
2348.3	2340-2357	N-H	Ion amonio	Aminas y Amidas Grupos aromáticos	Celulosa y lignina
2858.56 2929.47	2850-2920	CH CH ₂	Metileno	Aldehídos Metileno alifáticos	-
3389.09	3310-3400	OH N-H	Hidroxilo Ion amonio	Alcoholes y fenoles Aminas y Amidas	Pectina, celulosa y lignina.

En la tabla 1, se muestran los grupos funcionales encontrados en la semilla de guayaba natural de acuerdo a su longitud de onda.

En general, las señales presentes en la región entre 1381 a 664 cm^{-1} revelan existencia de un esqueleto carbonado (C-C) (Coates, 2000); además los picos de absorción observados en la región de 3500 a 3100 cm^{-1} corresponden a la vibración por estiramiento de los grupos O-H. En el rango de los 2929 a 2858 cm^{-1} se tiene la vibración por estiramiento (C-H) del grupo metoxilo (O-CH_3) y de grupos metileno alifáticos (CH_2) (Vázquez, 2014).

Las señales entre los valores de 17644 a 1658 cm^{-1} son producto de la vibración entre C=O de grupos carbonilo de aldehídos alifáticos, además se tienen señales características de grupos (OH) de aldehídos fenólicos entre los 1381 a 1210 cm^{-1} . Entre los valores de 1243 y 1165 cm^{-1} se tienen señales correspondientes a las vibraciones causadas por enlaces tipo éter o éster (C-O-C) y C-H en compuestos aromáticos, respectivamente. (Vázquez, 2014).

Una banda de absorción asignada a un grupo funcional incrementa proporcionalmente con el número de veces que existe dicho grupo funcional dentro de la molécula (Coates, 2000). Debido a que las fibras de las plantas consisten principalmente de celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos (grasas, ceras, etc.), los principales grupos funcionales son: carboxílico (presente en hemicelulosa, pectina y lignina), fenólicos (lignina y extractivos) y en cierta medida hidroxílicos (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractos y pectina) y los grupos carbonilo (lignina, pectina) (Wahab y et al., 2010; Tandy y et al., 2010; Alvarado-Jiménez, 2010; Contreras *et al.*, 2010).

El análisis espectral antes y después de la sorción de As (V) con la semilla modificada (Figura 7) muestra un decremento sustancial, después de la biosorción de arsénico, en la intensidad de transmitancia de ciertos grupos funcionales: grupos éster, carboxilo, amidas y aminos hidroxilos (alifáticos y cíclicos), grupos aldehído (alifáticos y aromáticos), así mismo grupos carbonilo y grupos metoxi metil éter; por lo cual se establece que dichos grupos funcionales están involucrados en la remoción de As (V).

La biosorción del material demostró que el tratamiento de la muestra con FeCl_3 en la adsorción del arsénico se indica en la completa desaparición en la intensidad de la banda a 3419.61 cm^{-1} , formada por O-H. Esto se explica fácilmente ya que el O-H y los iones arsenato tienen dimensiones muy similares y pueden sustituirse unos por otros (Nazari y Halladj, 2014). El otro tipo de enlace puede ser de forma electrostática con los puentes de hidrógeno o así mismo si encuentra otra forma de enlace. Sala *et al.*, (2010) mencionan a los grupos carboxilo y sulfato como los principales responsables de la captación en la biosorción. Es posible que la presencia de aniones a bajas concentraciones desestabilice la capa aniónica formada alrededor de los iones de hierro (III), lo que simplifica el intercambio entre éstos y los aniones de arsenato (Ghimire *et al.* 2002). Iliná *et al.* (2009) propusieron un mecanismo de adsorción para biomasa tratada con Fe^{3+} , mostrando que en gran parte de este tipo de adsorción se trata de un intercambio iónico, en el cual se ven involucrados en su mayoría grupos carbonilo, principalmente proveniente de carbohidratos.

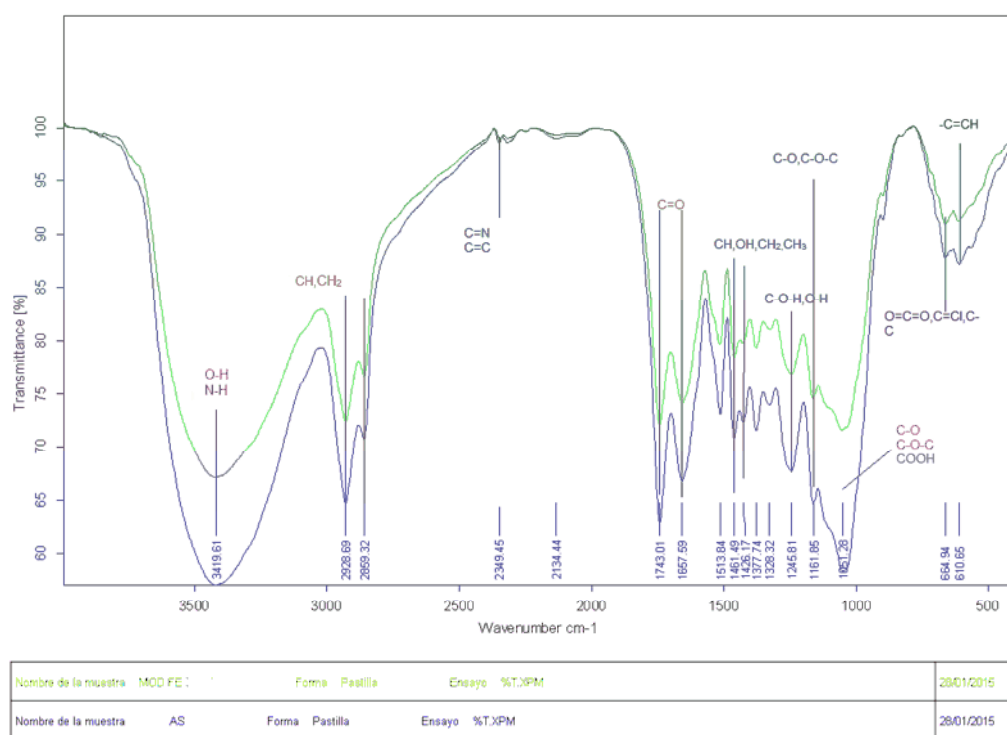


Figura 7. Espectrograma de una muestra de semilla modificada con cloruro férrico antes y después del proceso de biosorción.

A continuación se muestran en la tabla 2 los grupos funcionales presentes en la semilla modificada con FeCl_3 después de la biosorción.

Tabla 2. Grupos funcionales presentes en la semilla modificada después de la biosorción

Semilla de guayaba modificada con cloruro férrico después de la biosorción.					
No. de onda cm^{-1}	Rango de onda cm^{-1}	Enlace	Grupo Funcional	Compuesto Químico	Presencia en la semilla
610.15	667	-C=CH			
664.94	667	O=C=O, C=Cl, C-C	Cloro alcano	Bióxido de carbono	Esqueleto carbonado
1051.28	1025-1075	C-O,C-O-C, C,COOH	Éster o éter Carboxilo	Grupos aromáticos Ácidos Carboxílicos	Lignina
1161.85	1080-1160	C-O,C-O-C C-H,C-O-H	Éster o éter	Compuestos aromáticos Aldehído	celulosa, polisacáridos y carbohidratos simples
1245.81	1210-1360	C-O-H,O-H		Aldehídos fenólicos Grupos aromáticos	Pectina y celulosa
1328.32, 1337.74 1426.17 1461.49	1340-1460	CH,OH,C-H ₃ ,C-H ₂	Hidroxilo Metilo Metileno	Alcoholes, Aldehídos alifáticos, Grupos aromáticos	Lignina y celulosa
1513.84	1300-1600			Compuestos heterocíclicos	Lignina y celulosa
1657.59	1640-1730	C=O	Carbonilo	Carbonato aldehído, cetona, carboxilato aromático	Hemicelulosa y Lignina
1743.01	1615-1765				
234.44	2120-1990	C=N C=C	Isonitrilos Alquino terminal	Aromáticos	
2349.45	2340-2357	N-H	Ion amonio	Aminas y Amidas Grupos Aromáticos	Celulosa y Lignina
2859.32	2850-2920	CH CH ₂	Metileno	Aldehídos Metilenos alifáticos	
3419.61	3400-3310	O-H N-H	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de hidrógeno) Aminas y Amidas, ácido carboxílico		Pectina, celulosa y lignina

9.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. La resolución nominal del equipo es de nanómetros, lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. El microscopio utilizado cuenta con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y cuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa. Se realizó el análisis a las muestras de semilla natural y modificada con hierro, a continuación se muestran las micrografías y la composición de dichas muestras de semillas.

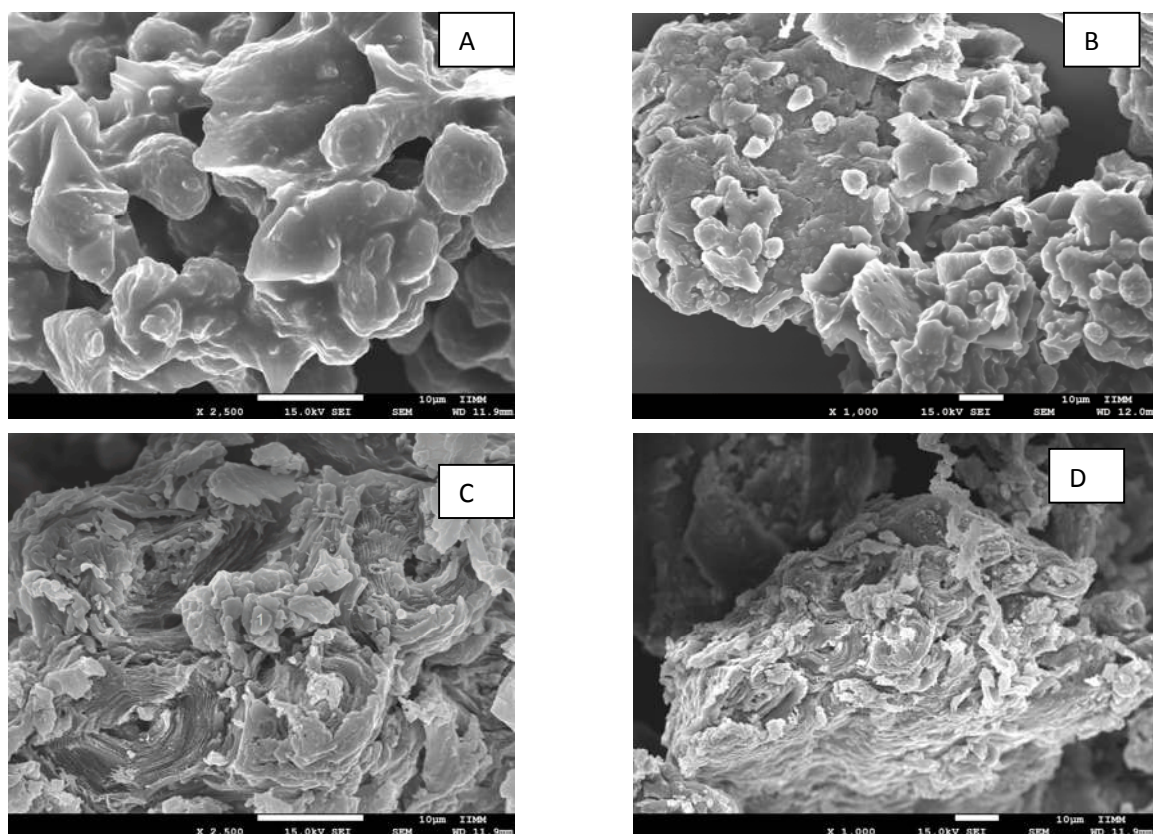


Figura 8. Micrografía de la semilla de guayaba natural (A y B) y modificada (C y D) 2500x y 1000x.

En la semilla natural se observa una superficie heterogénea conformada por áreas lisas y rugosas, se observa también la presencia de esferas en su superficie.

De la misma manera se realizó el análisis a la muestra de semilla modificada con hierro, en la figura 8 (C) se muestra una partícula de hierro adherida a la superficie de la semilla, marcada con el número 1, por lo que se demuestra que la modificación realizada a la semilla si adiciona dicho elemento a su superficie. La morfología difiere de la semilla natural, se aprecia el desgaste de las láminas de las fibras debido al tratamiento químico, lo que indica una degradación de las células, por la disminución o aumento de la hemicelulosa que está presente en el contenido de la pared celular, como lo indica Méndez *et al.* en 2005.

Así mismo se obtuvo el espectro de composición de la semilla, es importante destacar que el pico de cobre se debe al proceso de metalización necesario para poder analizar la muestra. Los elementos mayoritarios presentes en la muestra fueron carbono, oxígeno y hierro. Teniendo como componente principal el C y O.

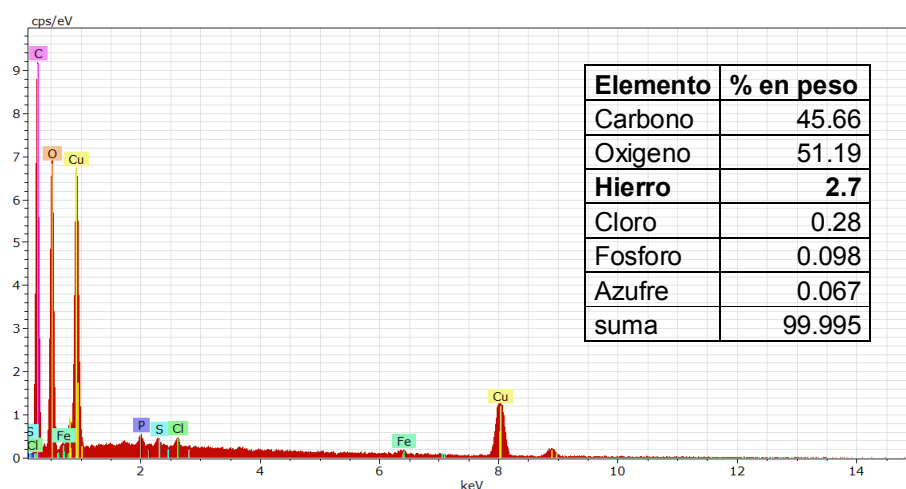


Figura 9. Microanálisis elemental de una muestra de semilla de guayaba natural.

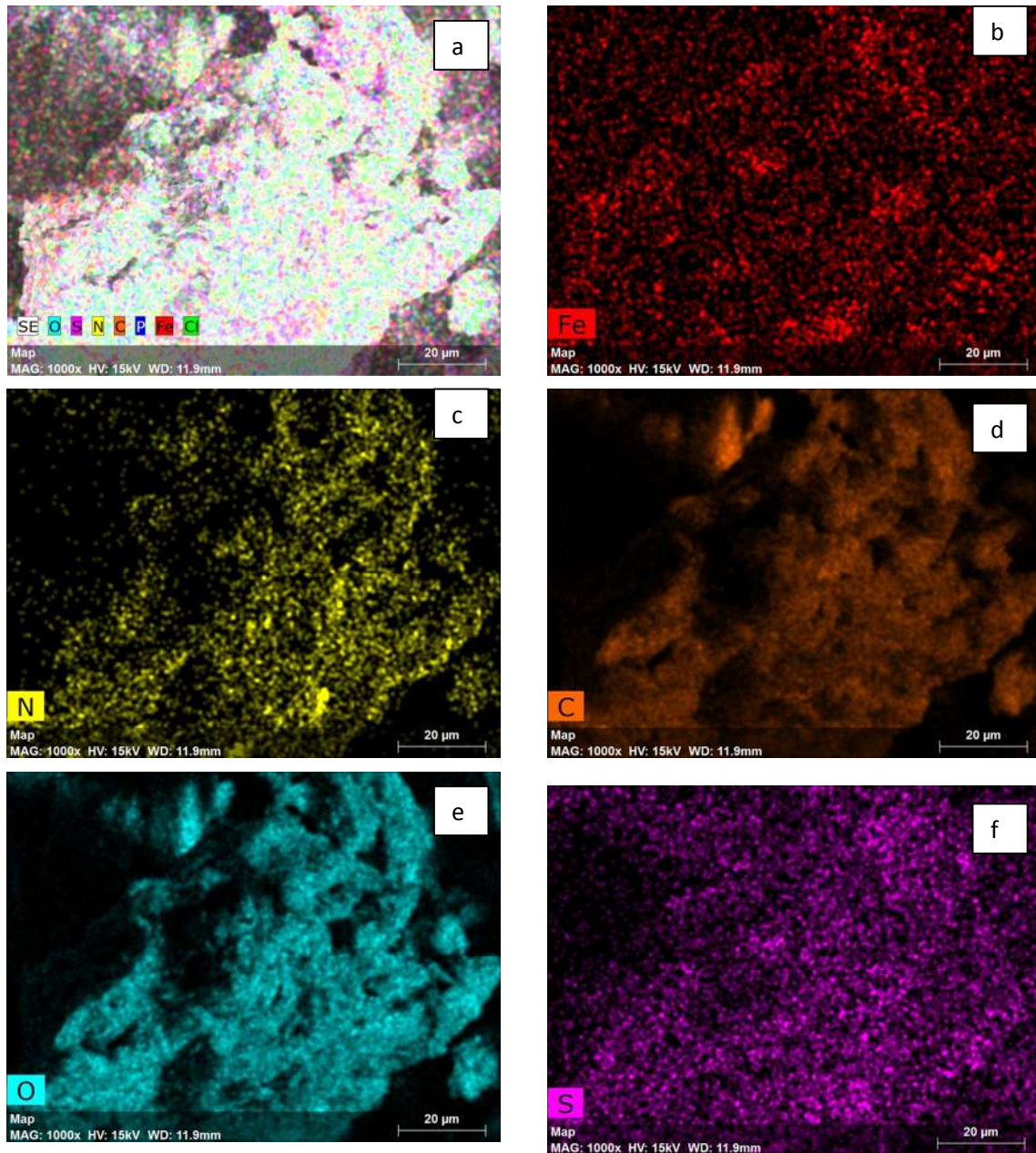


Figura 10. Mapeo de elementos mayoritarios en la muestra de semilla de guayaba modificada 1000x. a mapeo total ,b :hierro, c : nitrógeno, d : carbono, e: oxígeno y d: azufre.

Con el fin de conocer la presencia de elementos en el biosorbente se realiza el microanálisis elemental a la semilla modificada, obteniendo que los elementos mayoritarios son el carbono, oxígeno y el hierro el cual aumenta su porcentaje un 2.8% con respecto a la semilla natural por lo que si se adiciona en el proceso de modificación (Figura 11).

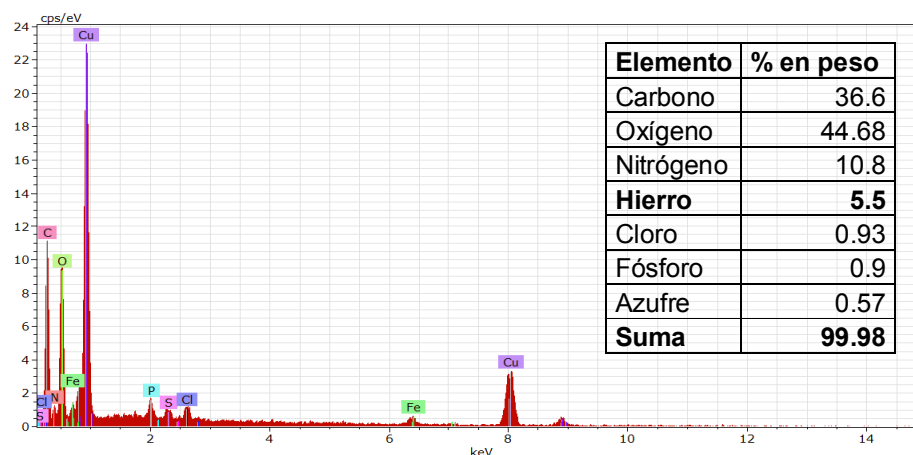


Figura 11. Microanálisis elemental realizado a la semilla modificada con hierro.

Se realizó también el análisis a la semilla saturada con As, así como un mapeo, comprobando de manera visual que el As se retiene en la superficie de la semilla de guayaba. En la Figura 12 se aprecia en tonos más claros las partes de la semilla en donde se deposita en mayor medida el As, este elemento al estar en solución no puede apreciarse como una partícula sino de manera dispersa pero a la vez concentrada en ciertas áreas específicas.

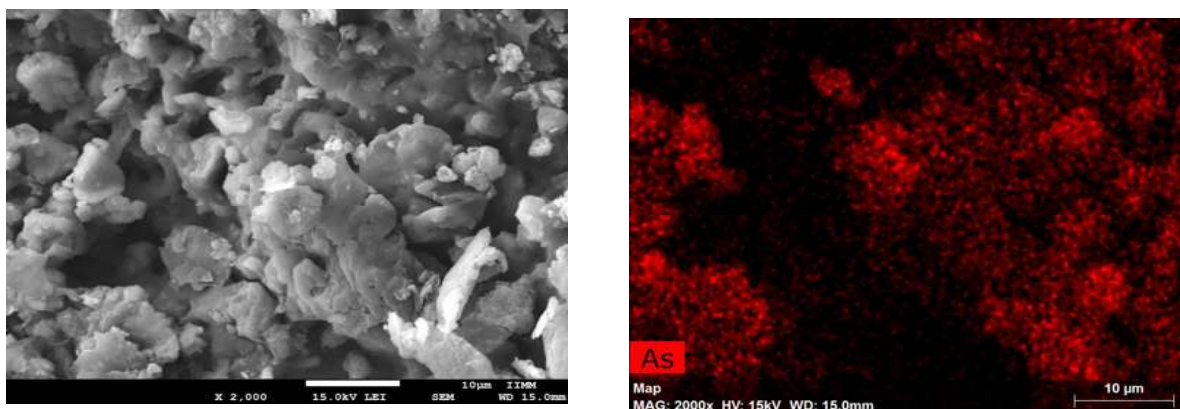


Figura 12. Micrografía y mapeo de la semilla saturada con ambas a 2000x.

El mapeo obtenido de la muestra anterior mostró una cantidad importante de arsénico depositado en la superficie de la semilla, a la misma muestra se le realizó un microanálisis puntual elemental para determinar los porcentajes de cada componente de la muestra obteniéndose que ahora aparece el As como un componente más que no aparecía ni en la muestra de semilla natural ni en la modificada.

El microanálisis corrobora el mapeo mostrado anteriormente

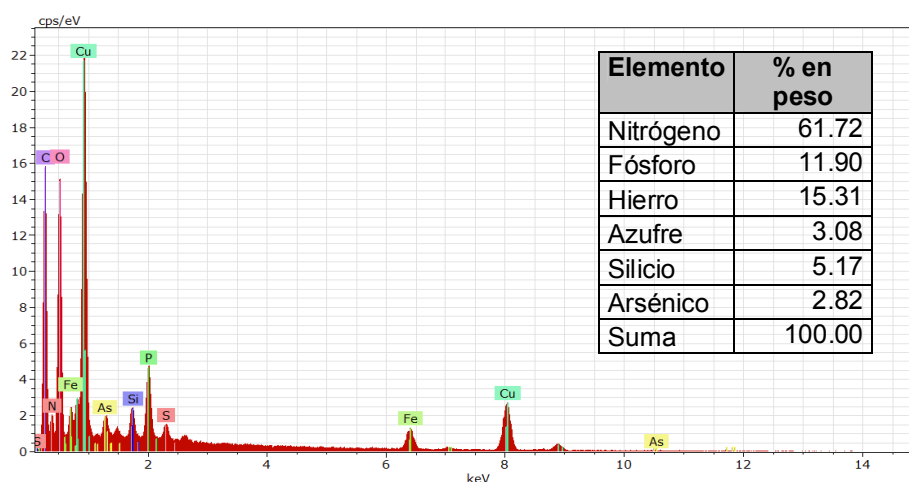


Figura 13. Microanálisis elemental realizado a la muestra de semilla saturada con arsénico.

9.3 Cinética de adsorción de As (V).

Preliminar: Se realizaron contactos con la semilla natural y modificada con 10 mL de solución con una concentración de 2mg/L de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 200 mg de semilla, midiendo en tiempos de 5,15,30,45,60,75,90,105,120,135,150,165 y 180 minutos, a una temperatura de 25°C; encontrando que la semilla modificada elimina un máximo de 54.66% y contra un 46.82% de la semilla natural. Se decidió utilizar semilla modificada debido a que la semilla natural se satura en un tiempo mucho menor y no sigue adsorbiendo contaminante sino que se desorbe por lo que no es viable su utilización para remoción de arsénico en procesos continuos.

Marín en 2011 reporta una remoción del 58.28% de arsénico a las 24 hrs de contacto utilizando *Trichoderma atroviride* cultivado sobre residuos de limón criollo (*Citrus auranti*

folia var. *swingle*). En las semillas de guayaba modificadas, el proceso de retención del metaloide fue rápido en comparación con lo reportado por otros autores con otros biosorbentes; como Jiménez en (2007) quien utilizó perejil para la remoción de arsénico alcanzando el equilibrio de sorción a los 180 min. Por lo que en el aspecto del tiempo de contacto es mucho más rápido el tiempo en que se retira el contaminante utilizando semilla de guayaba en comparación con los residuos de limón y perejil.

9.4 Dosis de biosorbente.

Se realizaron experimentos de contacto tipo lote con diferentes dosis de la semilla de guayaba modificada con durante un tiempo de 150 minutos, se utilizaron 200,300,400,500,600,700,800,900 y 1000 mg de semilla, por triplicado y se les agrego 10 mL de solución de arsenato de sodio a una concentración de 2mg/L, a 25°C. Como se observa en la gráfica, al agregar 1 gramo de semilla se obtiene una buena remoción, en promedio de 83.47%, por lo que se requieren 100 g de semilla por cada litro de agua contaminada con la misma concentracion. El porcentaje de arsénico removido tiende a incrementar a dosis mayores (Goswami y Purkait, 2012).. Por ello se eligió para llevar a cabo experimentos en la dosis de 1 g (Kumar *et al.*, 2013; Zapién-Serrano, 2013).

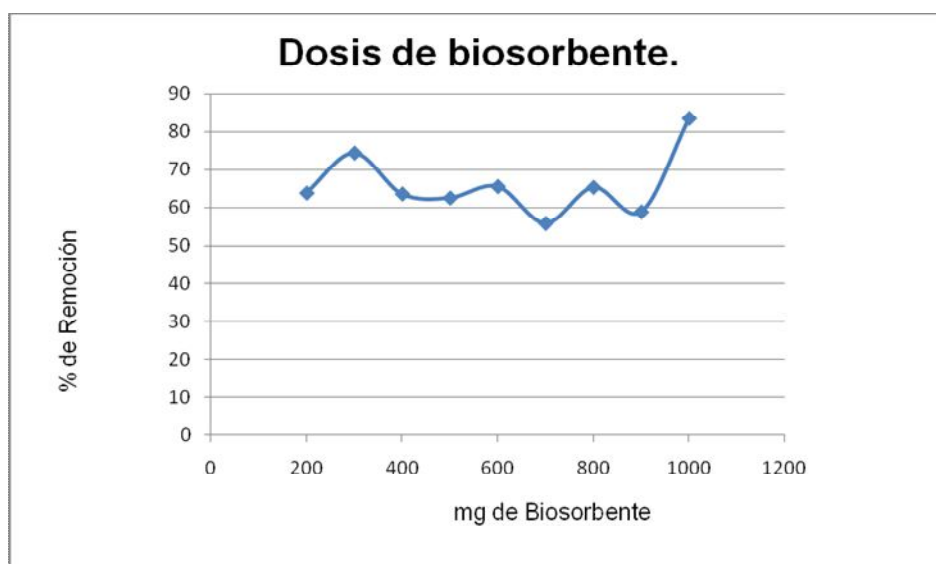


Figura 14. Determinación de la dosis ideal de biosorbente.

9.5 Cinética de adsorción con dosis óptima.

Se realizaron experimentos de contacto utilizando 1 g de semilla y adicionando 10 mL de la solución de arsénico a una concentración de 2mg/L, a 25°C, por triplicado. Se observa que la biosorción es rápida en los primeros 50 minutos y lenta en los de los 50 a los 180 minutos alcanzando su pico máximo de adsorción a los 120 minutos con un 92.53% de remoción, este tiempo junto con la dosis ideal se utilizaron para llevar a cabo las isotermas.

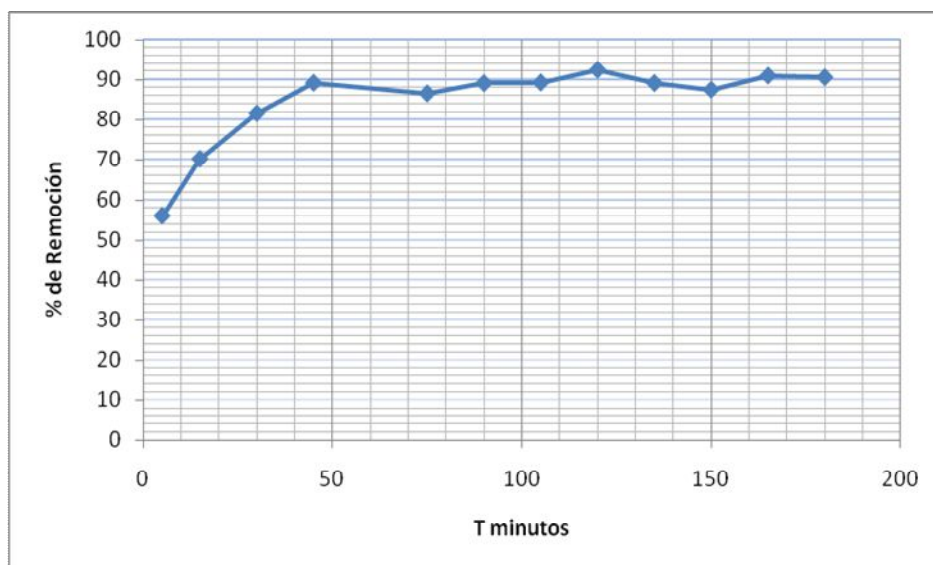


Figura 15. Influencia del tiempo sobre la dosis óptima.

9.6 Modelos empíricos que describen la cinética de sorción de arsénico.

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

Para determinar el mecanismo de sorción correcto, se examinaron varios modelos, para analizar su conveniencia y consistencia con los datos experimentales de la cinética que involucra la influencia que tiene el tiempo sobre el porcentaje de remoción utilizando la dosis ideal de biosorbente. La cinética presentada en la figura 15 se ajustó a los modelos

de Elovich, Lagergen y pseudo segundo orden mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el software STATISTICA 7.

La figura 16 muestra el ajuste de los datos experimentales a la cinética de sorción de As (V) que contiene la influencia del tiempo sobre la biosorción.

El modelo de pseudo segundo orden presentó un coeficiente de correlación $R = .97713$; por lo que es el modelo que mas ajusta los datos, lo que indica que la semilla de guayaba remueve el arsénico mediante una sorción de tipo químico (Ortiz, 2014), lo que se comprueba con el espectro de IR antes y después de la sorción de arsénico en la que se implica una interacción de grupos funcionales éter, hidroxilos, carbonilo, metil y carboxilos. Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa.

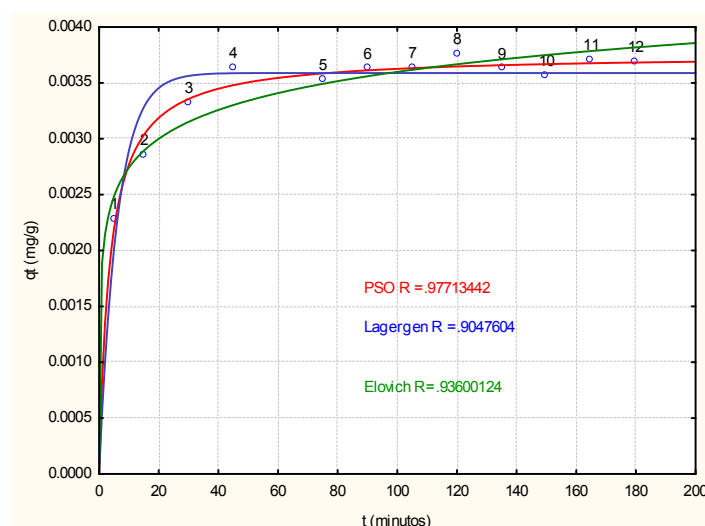


Figura 16. Modelos cinéticos aplicados a la sorción de As(V).

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

Teóricamente es un sistema heterogéneo con varios sitios de adsorción, lo cual se comprueba con el análisis de IR; este modelo arroja dos parámetros K, que es la constante de velocidad de adsorción y se expresa en $\text{g/mg}\cdot\text{h}$ y q_e que es la concentración de soluto adsorbido por el peso del adsorbente mg/g . Para este caso se adsorben $7.5 \mu\text{g/g}$ de As por gramo de adsorbente a una velocidad de 0.059 g/mg/h .

Tabla 3. Parámetros de los modelos aplicados a la cinética

Modelo	Parámetros	Valores
Elovich	α	0.059
	β	2685.887
	R	0.9360
PSO	K	0.059
	q_e	0.00751
	R	0.977
Lagergen	q_e	0.003589
	KL	0.16394
	R	0.904

9.7 Isoterma de sorción.

Se realizaron contactos de la solución de arsénico a concentraciones 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 y 500 mg/L con 1 g de semilla modificada y se agitaron por 120 minutos a una temperatura de 25°C . El pH de la solución se ajustó a 7 añadiendo pequeñas gotas de HCl 0.5 M.

Se encontró que utilizando una concentración de 500 mg/L se obtiene una capacidad de biosorción de 1.184 mg de As/g de adsorbente (Figura 17). (Iliná, *et al*, 2009) reporta una capacidad de remoción de 0.6 mg As/g de biosorbente a las 27 horas utilizando cáscara de maracuyá y una concentración de 19.82 mg/L de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se observó que en general al aumentar la concentración en la solución aumenta la biosorción. En comparación con otros materiales (tabla 4) el material utilizado en este trabajo presenta ventajas respecto a otros reportes; debido que no se utilizó la temperatura como un factor importante para facilitar el proceso de biosorción, además de que se trabajó con un pH neutro por lo que no es necesaria la modificación del pH de las aguas para su aplicación. Brunson *et al*, en 2009, reporta una remoción de 50 μg As/g de biosorbente utilizando huesos de pescado, a una temperatura de 500°C y 2.50 mg/L de arsenato como la

concentración más alta, sin embargo la aplicación de una temperatura tan alta incrementa los costos de aplicación de éste método.

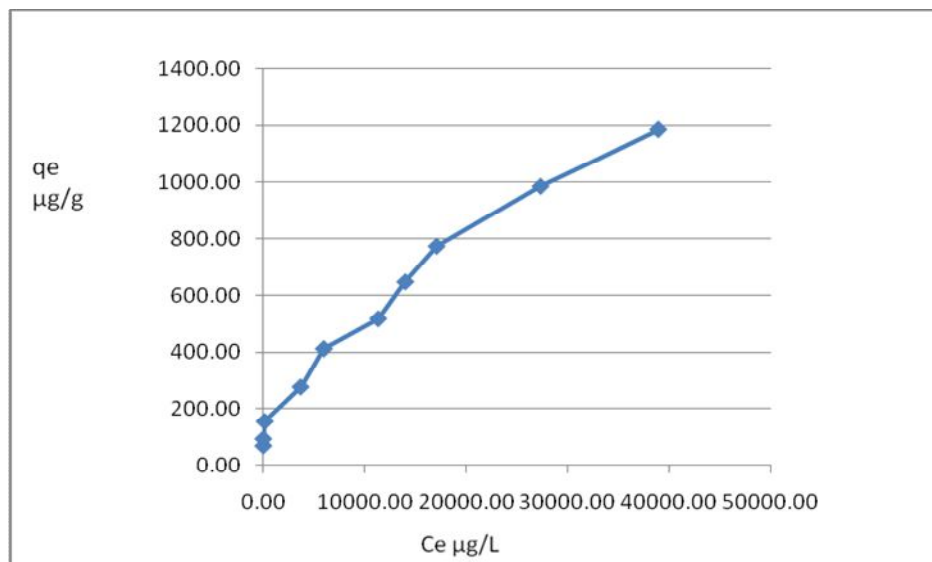


Figura 17. Capacidad de adsorción de As en función de la concentración de equilibrio de la solución.

Tabla 4. Capacidades de adsorción de diferentes biosorbentes en sistemas tipo lote.

Material	Capacidad de adsorción de arsénico (µg/g)	Referencia
Clinoptilolita- heulandita	75.4	Macedo y Olguin (2007)
Zeolita/San Luis	50	Elizalde <i>et al.</i> (2001)
<i>Aspergillus</i> - FeCl ₃	538	Sathishkumar <i>et al.</i> (2008)
Resinas modificadas	60 mg As/g	Rau <i>et al.</i> (2000)
Carbón de huesos animales	50	Brunson y Sabatini (2009)
Residuos de Limón – Fe	474.8	López (2009)
<i>Trichoderma atroviride</i>	285.1	Marín (2011)
Biomasa mixta (<i>T. atroviride</i> cultivada sobre residuos de limón)	127.6 ~ 276.6	Marín (2011)
Semillas de guayaba- FeCl ₃	1184.37	Este trabajo.

9.8 Modelos matemáticos que describen el equilibrio de sorción de As.

Los modelos matemáticos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración de disolución dada. Los datos obtenidos en las isotermas fueron ajustados a los modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de sorción de As utilizando la semilla modificada con hierro.

El ajuste a los modelos y la determinación de los parámetros de interés, capacidad máxima de sorción (q_0), se realizó mediante un análisis por regresión no lineal con el software Statística 7.0, se utilizaron algoritmos basados en los métodos de Levenberg-Marquadt y Gauss-Newton. La tabla 5 muestra los valores de los parámetros obtenidos para cada uno de los modelos aplicados, encontrándose que el modelo al que más se ajustan los datos es el de Freundlich, con un coeficiente de correlación de 0.997, éste modelo representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas (Elzinga *et al*; 1999); considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza de enlace decrece al incrementar la ocupación de los sitios de (Padmesh *et al* ; 2006) . El modelo de Langmuir-Freundlich no mostró ningún tipo de ajuste a los datos por lo que se omitió en la gráfica.

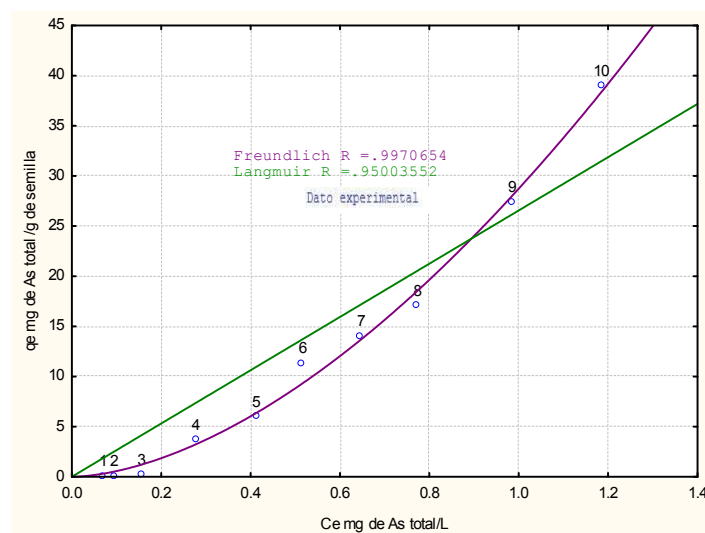


Fig . 18 Modelos aplicados a las isotermas.

El modelo de Freundlich presenta dos constantes, “K” $((\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n})$ y “n” que mide la intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

El modelo de Langmuir presenta dos constantes “ q_0 ” y “b”, donde q_0 se refiere a la capacidad máxima de adsorción y se mide en miligramos de adsorbato por gramos de adsorbente (mg/g), y b indica la afinidad por los sitios activos de unión.

Tabla 5. Parámetros de los modelos aplicados a la isoterma.

MODELO	PARAMETROS	VALORES
Freundlich	k	28.731
	n	0.5869
	R	0.997
Langmuir	Q_0 (mg/g)	611999
	b (L/mg)	0
	R	0.95

Como ya se menciono anteriormente, existe también una clasificación propuesta por Giles, con la cual podemos obtener información sobre el proceso que ocurre en la isoterma, con lo cual la isoterma obtenida entraría en la clasificación de “ Isotermas de tipo C o lineales” de tipo “a” que son aquellas donde se mantienen en equilibrio la masa del soluto en la solución acuosa y la masa de soluto adsorbida en la matriz sólida, sin que se pueda especificar los mecanismos de adsorción entre el soluto y el adsorbente (Sparks, 1995). La existencia de una isoterma lineal es indicativa de que los sitios de adsorción permanecen constantes, o sea que a medida que se adsorbe el soluto más sitios de adsorción se van creando. Esta isoterma es también indicativo de que el soluto puede entrar a regiones inaccesibles para el solvente. Giles *et al.*, (1960), plantea que el soluto entra más fácil a la matriz sólida que el solvente. Según este autor normalmente este tipo de isoterma se mantiene constante hasta un determinado valor de concentración en que la curva cambia bruscamente de pendiente y adquiere en su parte superior una meseta completamente horizontal. Existen determinadas condiciones en el medio poroso que favorecen la existencia de isotermas de tipo C: a) existencia de moléculas muy flexibles en el medio poroso debido a diferentes grados de cristalización de los minerales que lo forman (presencia de minerales amorfos, materia orgánica, etc.),

10. Experimentos en columnas.

10.1 Curvas de ruptura de arsénico.

Las columnas se diseñaron tratando de cumplir la mayor parte de las recomendaciones encontradas en la literatura, las cuales incluyen un diametro de columna de 20-40 mm, una altura 300 mm, un tamaño de partícula en relación con el diámetro de 20:1 o mayor y una altura del lecho 50-150 mm (Metcalf & Edy ,2003) . La figura 19 muestra las columnas empacadas y con una toma de muestra a la salida de cada columna; se conectaron tres columnas en continuo y se tomaron muestras a la salida de cada una para obtener las curvas de ruptura, se tomo el 10% de ruptura con respecto a la concentracion inicial. Se hicieron cuatro corridas dos de ellas utilizando una concentracion de 20 mg/L y flujos de 10 mL/min y 20 mL/min, y dos mas con una concentracion de 4 mg/L y flujos de 10 mL/min de 20 mL/min respectivamente. Las columnas poseen un diámetro interno de 4cm, una altura de lecho de 15 cm y un diámetro de partícula de 1mm.



Figura 19. Columnas utilizadas para los experimentos.

Para obtener la capacidad total de la columna, se utilizaron los datos de sorción al 10% de ruptura como objetivo de tratamiento, en columnas empacadas con semilla modificada con hierro; y se graficó el tiempo (t) contra la altura de lecho (Z).

Para el caso de la sorción de arsénico (Figura 20), se puede notar un comportamiento similar en cada una de las curvas obtenidas y una tendencia marcada a seguir el perfil en forma de “S”, característico en sistemas ideales de adsorción, comportamiento que se asocia con adsorbatos de diámetro molecular pequeño y estructura simple (Markovska *et al.*, 2001). Se observa un aumento rápido de la concentración en el caso de la altura de las tres columnas por lo que la forma de “S” es menos evidente. Al tiempo aproximado de 150 minutos parece comenzar a formar una meseta pero continua aumentando conforme aumenta el tiempo.

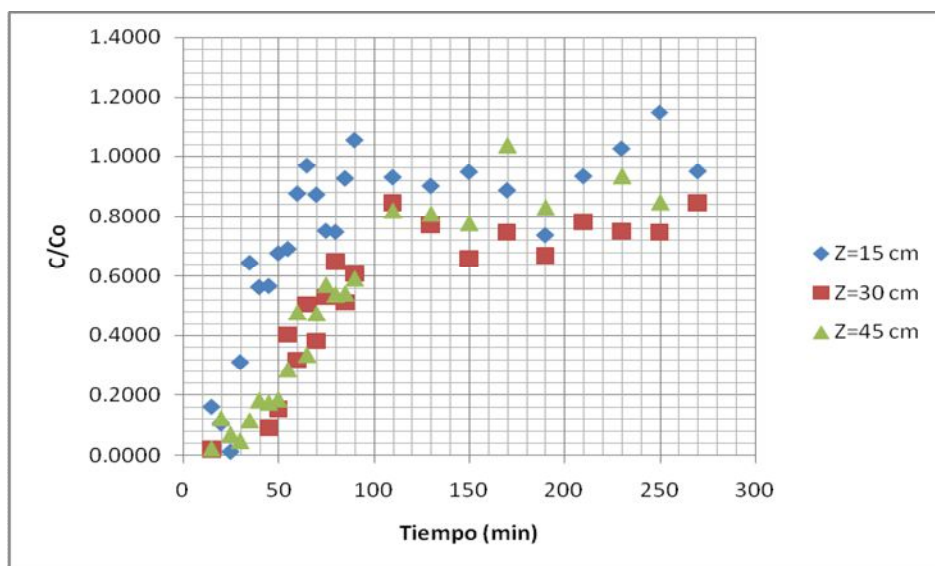


Figura 20. Curvas de ruptura de arsénico C/C_0 vs t en columnas empacadas con semilla modificada con hierro (Flujo de .01L/min y 20mg/L z =altura del lecho).

La capacidad de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro ($q_b = 0.088$ mg/g) es menor que la capacidad máxima de adsorción ($q_0 = 1.184$ mg/g) obtenida de la isoterma de arsénico, la eficiencia fue aproximadamente 7.43% de la capacidad del adsorbente para retener arsénico en sistemas tipo lote. Al incrementarse el tiempo de contacto en la columna, puede aumentar la capacidad de adsorción del lecho y, en consecuencia, su eficiencia.

Tabla 6. Capacidad de adsorción (q_b) de arsénico en semilla modificada con $FeCl_3$ a diferentes alturas de lecho ($C_0 = 20$ mg/L, $Q_v = 0.01$ L/min, $C_b = 10\%C_0$).

Altura de lecho (cm)	Masa de adsorbente (g)	Vol. Tratado (mL)	Tiempo de ruptura (min) 10%	Capacidad de ads. del lecho (mg/g)
15	65	192.4	19.24	0.0592
30	130	603.2	60.32	0.0928
45	195	865.4	86.54	0.088

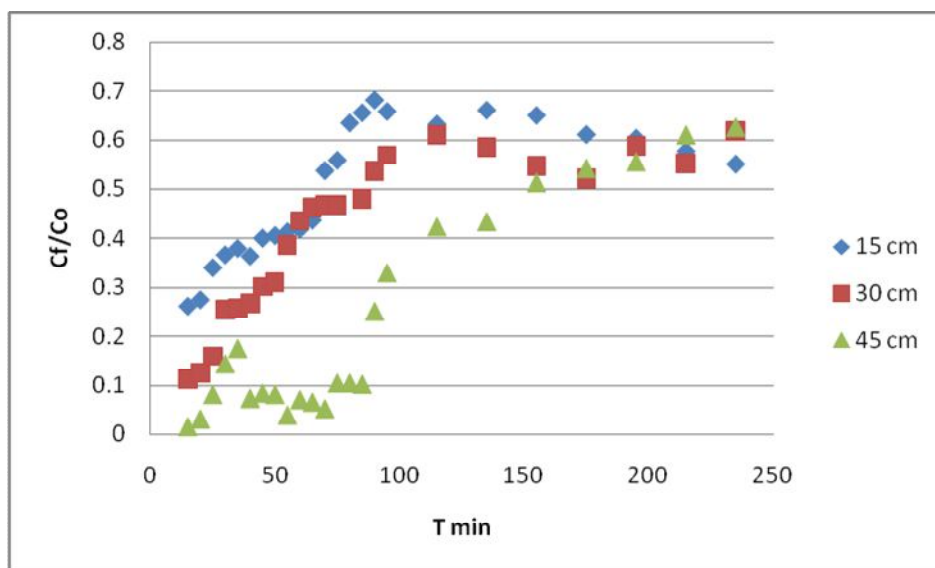


Figura 21. Curvas de ruptura de arsénico C/C_o vs t . en columnas empacadas con semilla modificada con hierro (Flujo de .02L/min, 20mg/L, z =altura del lecho).

Para este caso la figura en forma de “S” de los sistemas ideales de adsorción es mucho menos evidente que en los demás casos, debido a que el flujo es alto en comparación del anterior lo que provoca que el tiempo de contacto del adsorbente con el adsorbato sea menor, con lo cual se ve afectado el proceso. La capacidad de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro ($q_b = 0.00373$ mg/g) , se tomo la concentración de ruptura debido a que la eficiencia de remoción no mostro cantidades mayores al 50%.

Tabla 7. Capacidad de adsorción (q_b) de arsénico en semilla modificada con $FeCl_3$ a diferentes alturas de lecho ($C_o = 20$ mg/L, $Q_v = 0.02$ L/min, $C_b = 50\%C_o$).

Altura de lecho (cm)	Masa de adsorbente (g)	Vol. Tratado (mL)	Tiempo de ruptura (min) 50%	Capacidad de ads. del lecho (mg/g)
15	65	1161.8	58.09	.00437
30	130	1900	95	0.00358
45	195	2973.2	148.66	.00373

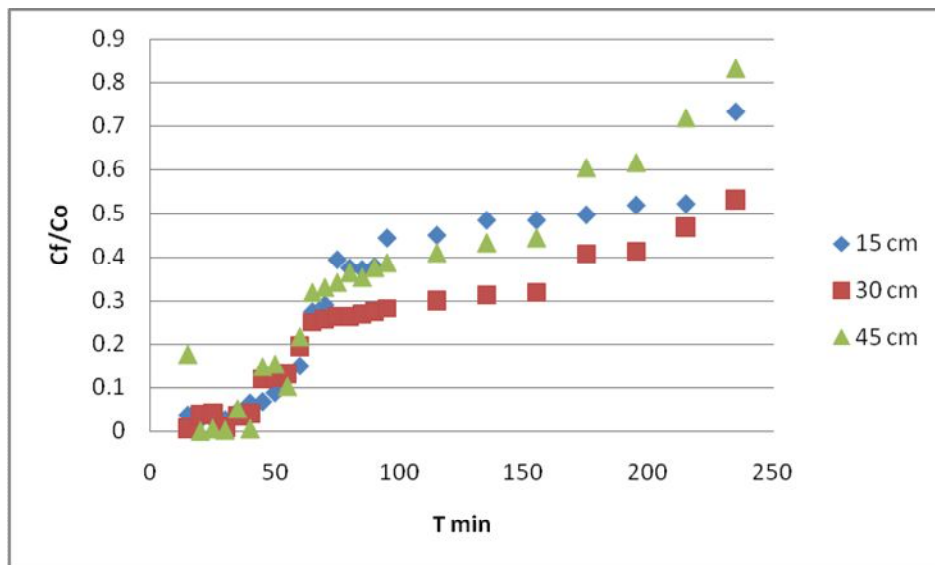


Figura 22. Curvas de ruptura de arsénico C_f/C_o vs t . en columnas empacadas con semilla modificada con hierro (Flujo de 0.01L/min, z =altura del lecho y 4 mg/L).

De nueva cuenta las tres curvas presentan comportamientos similares y un aumento progresivo de adsorción hasta el minuto 120 después del cual el incremento es aun más marcado. Este tipo de formas pueden deberse a que el adsorbente de la parte superior de las columnas entra en contacto con el adsorbato antes que se sature el adsorbente de la parte inferior.

La capacidad de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro es de ($q_b = 0.0247$ mg/g). Al utilizar una concentración menor de arsénico se encontró que se incrementa el tiempo de uso de la columna de 86.54 min a 143.76 min. Es importante resaltar que debido a la concentración que se está utilizando en este experimento la capacidad de adsorción es muy buena, ya que se retira del agua un máximo del 83% de arsénico de la concentración inicial y puede tratarse una cantidad mucho mayor de agua.

Tabla 8. Capacidad de adsorción (q_b) de arsénico en semilla modificada con FeCl_3 a diferentes alturas de lecho ($C_0 = 4\text{mg/L}$, $Q_v = 0.01\text{ L/min}$, $C_b = 10\%C_0$).

Altura de lecho (cm)	Masa de adsorbente (g)	Vol. Tratado (mL)	Tiempo de ruptura (min) 10%
15	65	422.6	42.26
30	130	743.1	74.31
45	195	1437.6	143.76

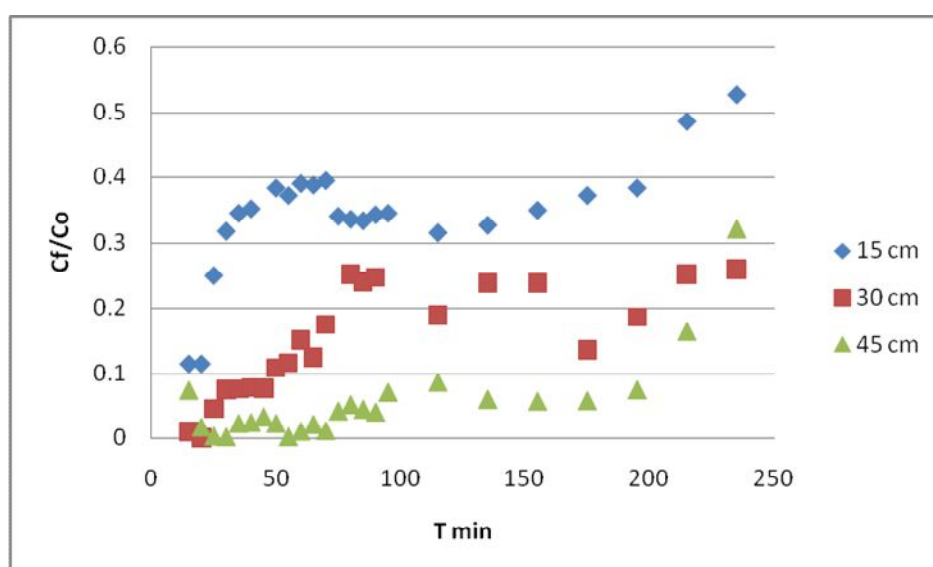


Figura 23. Curvas de ruptura de arsénico C/C_0 vs t . en columnas empacadas con semilla modificada con hierro (Flujo de 20 mL/min , z =altura del lecho y 4 mg/L). pH 7

Para éste caso en el cual se modificó el flujo de la columna a 20 mL/min tenemos que la forma de “S” en las curvas es menos evidente aunque siguen teniendo esa misma tendencia. La capacidad de adsorción máxima reportada para este caso fue de $q_b = 0.00929\text{ mg/g}$. Como era esperado la columna de 15 cm se satura mucho más rápido que las otras dos, sin embargo los porcentajes de remoción encontrados para éste caso fueron altos aun en los últimos minutos de operación de las columnas lo cual alarga su tiempo de vida útil.

Tabla 9. Capacidad de adsorción (qb) de arsénico en semilla modificada con FeCl₃ a diferentes alturas de lecho (C0 = 4mg/L, Qv = 0.02 L/min, Cb= 10%C0). pH 7

Altura de lecho (cm)	Masa de adsorbente (g)	Vol. Tratado (mL)	Tiempo de ruptura (min) 10%
15	65	124.4	6.22
30	130	3171	158.55
45	195	4067.4	203.37

En comparación con el experimento anterior los tiempos y por tanto la eficiencia de la columna se vuelven a ver incrementados, debido quizá a la fricción que ejerce el agua al pasar por el adsorbente, que era mucho menor utilizando un flujo de 10 mL/min, en general, los resultados muestran que el tiempo de ruptura y el de saturación se aumentan al incrementar la altura del lecho, esto debido a que hay más sitios disponibles.

10.2. Aplicación del método BSDT.

Como se mencionó en el primer anteriormente, el método BDST es de los más utilizados para el diseño en sistemas de tratamiento de agua a partir de datos obtenidos a escala piloto o experimental. Este modelo se describe por la ecuación:

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} \left[L - \frac{u}{k N_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \right]$$

Donde:

t = tiempo de servicio.

u = velocidad lineal.

L = profundidad del lecho de adsorbente.

k = constante de velocidad, (L/mg h)

N0 = capacidad de adsorción, (masa por unidad de volumen).

c_0 = concentración del influente.
 c_b = concentración de ruptura.

Para obtener la capacidad total de la columna, se utilizaron los datos de sorción al 10% de ruptura como objetivo de tratamiento, en columnas empacadas con semilla modificada con hierro y se graficó el tiempo (t) contra la altura de lecho (Z). Los resultados se muestran en la Figura 23. En esta gráfica se puede observar que entre la línea ajustada y los datos experimentales existe una buena correlación ($0.984 < R < 1$). Estos valores del coeficiente R confirman el buen ajuste del modelo BDST y sugieren que éste describe de manera exitosa las curvas de ruptura para la sorción de arsénico.

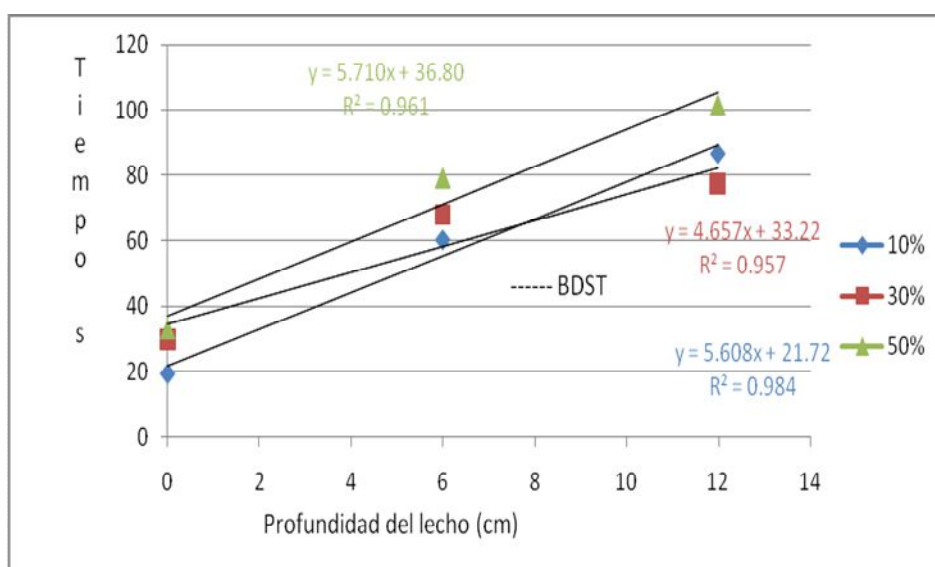


Figura 24. Tiempo de ruptura (t) como una función de la profundidad del lecho (cm) para el ajuste del método BDST en la sorción de As en columna empacada con semilla modificada a 10% (●), 30% (▲) y 50% (■) de ruptura, 20mg/L y .01 L/min pH 7

Se calcula entonces N_0 y k a partir de la pendiente y la ordenada, respectivamente, de la gráfica BDST a 10% de ruptura para la semilla modificada. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros del método BDST para sorción de arsénico en semilla modificada con hierro al 10% de ruptura. (Columna de 45cm) $q = 10$ mL/min y 20 mg/L.

Tiempo de ruptura (min)	No (mg/L)	k (L/mg.h)	Zo (cm)	Capacidad de adsorción (mg/g) q_b

86.546	4.97	0.09	3.92	0.088
--------	------	------	------	-------

Donde No muestra la capacidad dinámica de adsorción del material bajo estudio, k es la aconstante dinámica de velocidad de adsorción y Z_0 es la profundidad critica del lecho que se necesita para no sobrepasar el 10% de la concentración inicial en el efluente.

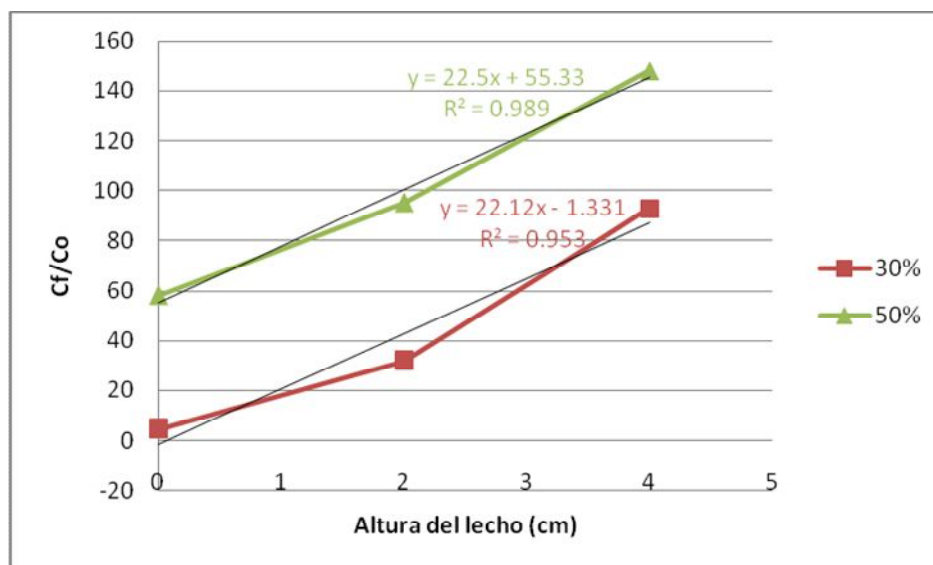


Figura 25. Tiempo de ruptura (t) como una función de la profundidad del lecho (cm) para el ajuste del método BDST en la sorción de As en columna empacada con semilla modificada a 30% (▲) y 50% (■) de ruptura, 20mg/L y .02 L/min pH 7

Tabla 11. Parámetros del método BDST para sorción de arsénico en semilla modificada con hierro al 50% de ruptura. $q_0 = 20\text{mg/L}$ y $Q = .02\text{ L/min}$. pH 7

Tiempo de ruptura (min)	No (mg/L)	k (L/mg.h)	Z_0 (cm)	Capacidad de adsorción (mg/g) q_b
148.66	2.63	.162	2.46	0.0037

Para el éste caso (tabla 11), se utilizo el un porcentaje de ruptura del 50% debido a que la columna disminuye su eficiencia alcanzando como máxima remoción el 505 de la concentración inicial, éste flujo afecta de manera negativa al proceso por lo que no es recomendable para las dimensiones y condiciones de operación de éste experimento, ya que disminuye su eficiencia en comparación con el flujo de 10 mL/min utilizando la misma concentración.

De igual forma se aplico el método a las columnas con concentración de 4 mg/L y flujos de 10mL/min y 20 mL/min respectivamente.

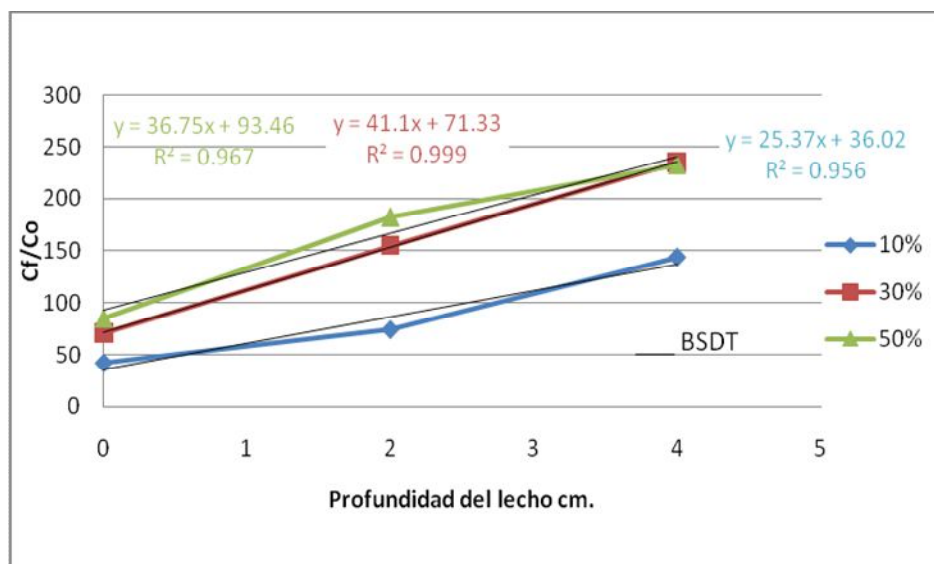


Figura 26. Tiempo de ruptura (t) como una función de la profundidad del lecho (cm) para el ajuste del método BDST en la sorción de As en columna empacada con semilla modificada, $q_0 = 4 \text{ mg/L}$ y $Q = 10 \text{ mL/min}$. a 10% (♦), 30% (▲) y 50% (■) de ruptura. pH 7

En esta gráfica se puede observar que entre la línea ajustada y los datos experimentales existe una buena correlación ($0.956 < R < 1$). Estos valores del coeficiente R confirman nuevamente el buen ajuste del modelo BDST y sugieren que éste describe de manera exitosa las curvas de ruptura para la sorción de arsénico.

La tabla 12 muestra los parámetros obtenidos al aplicar el método; podemos notar que la profundidad de lecho mínima requerida para no sobrepasar el 10% de la concentración inicial en el efluente es muy pequeña en comparación con los experimentos anteriores

por lo que se puede afirmar que con estas condiciones de operación la columna aumenta su eficiencia y por tanto su tiempo de operación a 143 minutos.

Tabla 12. Parámetros del método BDST para sorción de arsénico en semilla modificada con hierro al 10% de ruptura. $q_0 = 4 \text{ mg/L}$ y $Q = 10 \text{ mL/min}$. pH 7

Tiempo de ruptura (min)	N_0 (mg/L)	k (L/mg.h)	Z_0 (cm)	Capacidad de adsorción (mg/g) q_b
143.76	2.41	0.227	0.87	0.0028

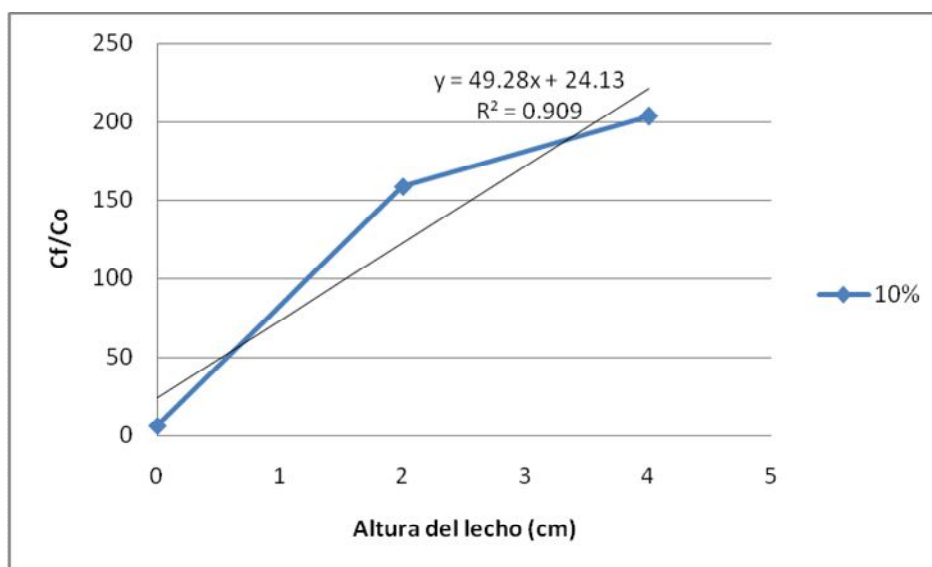


Figura 27. Tiempo de ruptura (t) como una función de la profundidad del lecho (cm) para el ajuste del método BDST en la sorción de As en columna empacada con semilla modificada, $q_0 = 4 \text{ mg/L}$ y $Q = 20 \text{ mL/min}$. a 10% (♦) de ruptura. pH 7

Para éste caso (figura 27) solo se graficó el porcentaje de ruptura del 10% debido a que no se presentaron porcentajes de ruptura del 30 % ni del 50%. Lo cual nos indica que utilizando éste flujo se incrementa la eficiencia de la columna en cuanto a la capacidad de remoción del contaminante y también en el tiempo de operación que se ve incrementado hasta 203.37 minutos debido a que existe cierta “turbulencia” que con el flujo de que favorece el proceso de adsorción. Para este caso tenemos que la profundidad mínima teórica requerida para no sobrepasar el 10% de la concentración inicial en el efluente es de 4.8 mm.

Tabla 13. Parámetros del método BDST para sorción de arsénico en semilla modificada con hierro al 10% de ruptura. $q_0= 4\text{mg/L}$ y $Q= 20\text{ mL/min}$. pH 7

Tiempo de ruptura (min)	No (mg/L)	k (L/mg.h)	Zo (cm)	Capacidad de adsorción (mg/g) q_b
203.37	29.85	0.239	0.489	0.00794

11. CONCLUSIONES.

~La semilla de guayaba natural no puede considerarse un biosorbente eficaz para la remoción de arsénico.

~El tratamiento químico con hierro afecta de manera positiva la capacidad de sorción del arsénico de la semilla de guayaba.

~ Se encontró que para el sistema de semilla de guayaba modificada y concentración de 20 mg/L -1 g de semilla se alcanza un máximo de remoción 92.53%.

~El Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier. (FTIR) muestra que los principales grupos involucrados en la remoción del arsénico son los grupos hidroxilo, amino, metilo, metileno, carbonilo y carboxilo.

El modelo matemático que mejor describe la cinética de remoción de arsénico es el de pseudo segundo orden lo cual en conjunto con la caracterización de IR indican una quimisorción.

~Las pruebas de sorción tipo lote indican que para el sistema de semilla modificada (1g) y concentración de 500 mg/L se adsorben 1.184 mg As/g de semilla.

~La capacidad de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro, $Q=10$ mL/min y 20mg/L As ($q_b = 0.0928$ mg As/g de semilla.), con un tiempo de operación de 86.54 min tomando como concentración máxima de salida el 10% de la concentración inicial.

~La capacidad de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro, $Q=20$ mL/min y 20mg/L As ($q_b = 0.0037$ mg As/g de semilla.) Teniendo que la concentración máxima de salida fue para este caso de 50% debido a que el flujo utilizado disminuyó su eficiencia, con un tiempo de operación de 148.66.

~La capacidad máxima de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro, $Q=10$ mL/min y 4mg/L ($q_b = 0.0247$ mg As/g de semilla.), para la cual se obtuvo un tiempo de operación de 143.76 min tomando como concentración máxima del efluente el 10% de la concentración inicial.

~La capacidad máxima de adsorción para la columna empacada con semilla modificada con hierro, $Q=20$ mL/min y 4mg/L ($q_b = 0.00929$ mg As/g de semilla.), resulto ser la

columna mas eficiente ya que no presento porcentajes de ruptura mayores al 10% y se obtuvo un tiempo de operación de 203.37 min siendo éste el tiempo de operación mayor .

~ Según los resultados obtenidos con las condiciones utilizadas en este trabajo, los materiales obtenidos de los residuos de la industria de la guayaba, después de su acondicionamiento, pueden ser utilizados para la remoción de arsénico en medios acuosos.

~La utilización de los residuos de guayaba como adsorbente reduce su impacto como desecho en el ambiente.

RECOMENDACIONES

- ~Ampliar los experimentos de columnas utilizando condiciones de operación diferentes para determinar cuál de ellos afecta en mayor medida la eficiencia.
- ~ Realizar experimentos utilizando aguas naturales para determinar la viabilidad de la aplicación de este método en dichas aguas y su competencia con otros iones.
- ~ Probar algún otro método de modificación química de la semilla para determinar cuál es el más eficiente.

Literatura Citada

- *Acosta Rodriguez, I., J.F. Cárdenas González y V. M. Martínez Juárez (2012), **“El uso de diferentes biomásas para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados”**, Ide@s CONCYTEG, 7 (85), pp. 911-922.
- *Aguilar, A. S., Cortés, M. R., Martínez, F.H.E., Alfaro, C.V.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.
- *Ajmal M., A.H. Khan, S. Ahmad y A. Ahmad. 1998. **Role of sawdust in the removal of Cu (II) from industrial wastes**. *Water Research*. 32: 3085–3091.
- *Al Rmalli, S.W., Harrington, Ch.F., Ayub M., Haris P.I. 2005. A biomaterial based approach for arsenic removal from water. . *Journal of Environmental Monitoring*, 7:279-282.
- *Albert, L. 1997. **Introducción a la Toxicología Ambiental**. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, División de Salud y Ambiente, OPS/OMS. México. 471 pp.
- *Alfaro R., M.A. Herrera, R. Cortés, N. Segovia, V. Martínez y B. Villalobos. 2007. **Evaluación del contenido de arsénico en el lago de Cuitzeo, México**. *VI Congreso Internacional y XII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, Memorias de Congreso*. Chihuahua, México.
- *Alfaro, R., Martínez, V, Segovia, N., Peña, P., López, M.B.E., Amienta, M.A, Rangel, J. y Anaid Valencia-Leal S., R. Cortés-Martínez y R. Alfaro Cuevas-Villanueva (2012), **“Aprovechamiento de los residuos de guayaba *Psidium guava* para la disminución de los niveles de fluoruro en el agua”**, UMSNH, II Symposium en Biotecnología Alimentaria y Ambiental, Morelia, Mich.
- *Alvarado Jiménez Montolla , Jesús.. (2011). **Structural modification of extracted lignin from**

low rank for manufaccturation of synthetic Woods. *Revista Tecnura*, 15 (28): 68-82.

*Aly, A. M. 1981. **Studies on the unsaponifiable matter of some vegetable oils.** M.Sc. Thesis Faculty of Agric., Minufiae University, Egypt.

*APHA-AWWA-WPCF.(1995).**Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.** Washington, E.U.A.

*Babaeiveli Kamel y Khodadoust Amid P. (2013). **Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic Strength and Co-existing ions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, (394):419-427.

*Baig A. Jameel, Tasneem G. K., Shah A. Q., Kandhro G. A., Hassan I. A., **Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan.** *Journal of Hazardous Materials* 2009 .pp 2-3

*Berezman R. I., (1965). **Water Pollution Abstract**, 29, 185-188.

*Bourgeois P., Aurore G.S., Jacqueline A., y H. Joseph. 1988. **Processing Guava seeds: Kernel oil and abrasive Shell powder.** *CahiersAgric.*, 7:105-109.

*Bykov, I. 2008. **Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy.** Master Thesis. Departmen of Engineering and Geosciencies . Lulea University of Technology.

*Caballero-Gutiérrez P. U., Carrillo-Rodríguez J. C. , Gomez-Ugalde, R. M.Jerez-Salas M. P. **Presencia de arsénico en pozos y en cultivos en Oaxaca, México.** *Agronomía mesoamericana* 21(1):177-184. 2010.ISSN: 1021-7444

* CNA, 2000. **Boletín de la Red Nacional de Monitoreo de la Calidad del Agua.** pp 4-15.

*CNA. (2011a). **Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero Valle de Acámbaro (1117), estado de Guanajuato, México.**

*CNA. (2011b). **Determinación de la disponibilidad del agua en el acuífero Lago de Cuitzeo (1121), estado de Guanajuato. México.**

*Cañizares-Villanueva, R.O. (2000), **"Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa Microbiana"**, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42, pp. 131- 143.

*Carrillo-Rivera J.J., A. Cardona and W.E. Edmuds (2002), **"Using extraction regime and knowlegde of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in obtained groundwater: San Luis Potosi basin, México"**, *Hydrol.* 261,pp. 24-47.

- *Castro de Esparza M.L.; **Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública**. International Congress Mexico City, 20-24 June 2006. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.
- *Cawley W., (1980). **Treatability Manual**. Treatability Data. Vol. 1 USEPA 600-8-80-042-a.
- *Cebrián M. E.; Albores A.; García-Vargas G.; Del Razo L. M. 1994. **Chronic Arsenic Poisoning In Humans: The Case Of Mexico. Arsenic in the Environment**. Part II: Human Health and Ecosystem Effects. Pág.94-100, México.
- *Cherkinski S. N., Ginzburg F. I., (1941). **Water Pollution Abstract** 14, 315-316.
- *Contreras Q. Héctor J., Trujillo P. Hugo A. y *et al.* (2010). **Espectroscopia ATR-FTIR de Celulosa: Aspecto Instrumental y Tratamiento Matemático de Espectros**. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, e-Gnosis*, Vol.8 (9):1665-5745.
- *COTAS. (2010). **Monografía del consejo técnico de aguas de Acámbaro-Cuitzeo A.C.**
- *Cortez, M. R. **Efecto de la modificación de una zeolita mexicana en la sorción de Co y 4-clorofenol**. Tesis de doctorado. UAEM. Toluca, estado de México.
- *Curry N. A., (1972). **Philosophy and Methodology of Metallic Waste Treatment**. Proceedings of the 27th Industrial Waste Conference, Purdue University.
- *Chávez, A., Bogrand R., Ramírez, J., Pérez-Hidalgo, C., Hernández, M., Rojas A., 1964. **Estudios en una comunidad con arsenicismo crónico endémico, I. Datos generales de la comunidad**. *Salud Pública de México*, 6(3): 421–433.
- *Chávez Quijada, M. L., & Miglio Toledo, M. (2011). **Remoción de arsénico por oxidación solar en aguas para consumo humano**. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 77(4), 307-314.
- *CONAGUA. 2011. **Sistema Nacional de Información del Agua**. Coyoacán, Distrito Federal, México.
- *Dambies L., Vincent T. y Guibal E. (2002). **Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances**. *Water Res.* 36, 3699–3710.
- *De-Marco M.J., Sen-Gupta A.K. y Greenleaf J.E. (2003). **Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent**. *Water Res.* 37, 164-176.
- *Dercourt, J., & Paquet, J. (2010). **Geología** (436 ed.). Barcelona: Reverté.

- *Del Razo, L.M., Arellano, M.A., Cebrián, M.E., 1993, **The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern México**. Environmental pollution, 64, 143-153.
- *Díaz-Barriga, F., Navarro-Quezada, A., Grijalva, M.I., Grimaldo, M., Loyola-Rodríguez, J.P., Ortiz, M.D., 1997, **Endemic fluorosis in México: Fluoride**, 30(4), 233-239.
- *DOF. (1993). **NOM-014-SSA1-1993. Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados**.
- *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.
- *Driehaus W., Jekel M. y Hildebrandt U. (1998). **Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water**. J. Water SRT – Aqua 47, 30–35.
- *Elson C.M., Davies D.H. y Hayes E.R. (1980). **Removal of arsenic from contaminated drinking water by chitosan/ chitin mixture**. Water Res. 14, 1307.
- * El-Deek A. A., Asar M. A., Hamdy S. M., y A. A. Abdalla. 2009. **Utilization of guava by products in broiler finisher diets**. Poult. Sci.,29(I):53-75.
- *Elizalde-Gonzalez, María P, Hernandez-Montoya, Virginia. 2008. **Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes**. Bioresource Technology. 100 (2009) 2111-2117.
- * Elizalde-Gonzalez, María P., Mattusch J. Einicke W.D., Wennrich R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. Elsevier Volume 81. p.p.187-195.
- *Foo L. P. Y., Tee C. Z., Raimy N. R., Hassell D. G. Lee L. Y. 2011. **Potential Malaysia agricultural waste materials for the biosorption of cadmium (II) for aqueous solution**. Clean Techn Environ Policy. 14.273-280.
- *EPA. 2008. <http://www.epa.gov/safewater/arsenic/basicinformation.html>. consultado en octubre 2013.
- *Flores, V.J., Ly, M., Tapia, H.N., Maldonado, G.H. 2001. **Biorremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción**, Revista del Instituto de Investigación, 4(7).

- *Frederick, P.; Kenneth, B.; Chien-Jen, C. 1994. **Health implications of arsenic in drinking water.** *Journal AWWA*, 86(9):52-63, Sep. 1994.
- *Goswami Aparajita y Purkait Mihir K., (2012). **The defluoridation of water by acidic alumina.** *Chemical Engineering Research and Design*, 90: 2316-2324.
- *Ghimire K.N., Inoue K., Yamaguchi H., Makino K. y Miyajima T. (2003). **Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste.** *Water Res.* 37, 4945–4953.
- *Giles, Charles H. and Smith David. (1973) A General Treatment And Classification Of The Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. *Journal Of Colloid And Interface Science*, Vol 47, N°3, June. 755-765.
- *Gleason V. S., RIESGO SANITARIO AMBIENTAL POR LA PRESENCIA DE ARSÉNICO Y FLUORUROS EN LOS ACUÍFEROS DE MÉXICO.
- *Goel R., S.K. Kapoor, K. Misra y R.K. Sharma. 2004. **Removal of arsenic from water by different adsorbents.** *Indian Journal of Chemical Technology.* 11: 518-525.
- *Grimaldo, M., Borja-Aburto, V.H., Ramírez, A.L., Ponce, L., Rosas, M., Díaz-Barriga, F., 1995, **Endemic fluorosis in San Luis Potosí, México:** *Environmental Research*, 68, 25-30.
- *Habib, M.A. 1986. **Studies on the lipid and protein composition of guava seed (psidium guajava).** *Food Chemistry*, 22:7-16.
- * Henry, J.G. y W. Heinke, (1999). **Ingeniería ambiental**, 2ª edición, Editorial Prentice Hall, México.
- *Huerta, M. D. L. R., & Soberanis, M. P. s.f. **Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada.** Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Morelos, México.
- *Hui C. , B. Volesky, D. Cleiman., **Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells.** *WATER RESEARCH* 41. (2007).
- *Hunt J., **Water Conditioning and Purification**, (1997). 39, No. 9, 104-107.
- *Ikhuoria E.U. y F.E Okieimen. 2000. **Scavenging cadmium, copper, lead, nickel and zinc ions from aqueous solution by modified cellulosic sorbent.** *International Journal of*

Environmental Studies. 57(4): 401–409.

- *INEGI. (2009). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Acámbaro, Guanajuato, México.
- *Jaiswal VS, y MN. Amin. 1992. **Guava and jackfruit**. Hammerschlag FA, Litz RE (eds) Biotechnology of perennial fruits crops, Biotechnology in agricultura, vol 8. CAB International, Wallingford, pp 421-431.
- * Jiménez, C. B. J. 2001. **La Contaminación Ambiental en México: Causas, Efectos y Tecnología Apropriada**. Colegio de Ingeniería Ambiental de México, Ac. Instituto de Ingeniería de la UNAM Y FEMISCA. México, Ed. Limusa Noriega. pp 1-43.
- *Kartinen E. O., Martin C. J., **Desalination**, (1995). 103, 79-88.
- * Khan S., Kolachi N. F. **Biosorption studies on powder of stem of Acacia nilotica: Removal of arsenic from surface water**. Journal of Hazardous Materials 178 (2010) 941–948
- *Kumari, P., Sharma, P., Srisvastava, S. 2005. **Arsenic Removal from aqueous system using plant biomass: a biorremedial approach**. Environmental Biotechnology, 32:521-526.
- *Lankford P.W. y W.W. Eckenfelder. 1992. **Toxicity reduction in industrial effluents, printed by van nostrand reinhold**. New York. p.p. 18-34 y 98-125.
- *Lee Y., Um I.H. y Yoon J. (2003). **Arsenic (III) oxidation by iron (VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic (V) by iron (III) coagulation**. Environ. Sci. Technol. 37, 5750–5756.
- *López, I.M.A. 2009. **Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la madera de pino (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico**. Tesis de licenciatura. Facultad de Biología. U.M.S.N.H. Morelia, Michoacán. México 80pp
- *Low M. J. D. 1960. **Kinetics of chemisorption of gases on solids**. Texaco Research Center. Beacon, New York.
- *Macedo-Miranda M. G., M.T.2007. Arsenic sorption biosorption by modified clinoptilolite-heulandite rich stuffs. Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry. Vol. 59, pp 131-142.
- * Manahan, S. 1996. **Environmental chemistry**, 6ª edición, Editorial CRC Press Inc., Estados Unidos.

- *Manahan S.E. 2007. **Introducción a la Química Ambiental**. 1ª Ed. Editorial Reverté UNAM, México D.F. 725pp.
- *Mandal B. K., Suzuki K. T. **Arsenic round the world: a review**. Elsevier, 2002. Pp. 201-235.
- * Markovska, L.; Meshko, V. y Noveski, V. (2001). Adsorption of basic dyes in a fixed bed column. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **18**(2), 190-195.
- *Marín R. V.M. 2011. **Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia* var. *swingle*)**. Tesis de maestría. Facultad de Químico-farmacobiología. U.M.S.N.H. Morelia, Mihoacán, México. 86 pp.
- *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.
- *Medellín-Milán, P., Alfaro-de la Torre, M.C., de Lira-Santillán, A.G., Nieto-Ahumada, B., Sarabia-Méndez, I., 1993, **Fluorides in drinking water its correlation with parameters of the aquifer and effects on dental health in the City of San Luis Potosí, México**, en *Proceedings of Water Quality Technology Conference: American Water Works Association*, 1001-1024
- *Meng X., Korfiatis G.P., Bang S. y Bang K.W. (2002). **Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides**. *Toxicol. Lett.* 133, 103–111.
- *Mogollón, L., Rodríguez, R., Larrota, W., Ramírez, N., Torres, R. 1998. **Biosorption of Nickel using filamentous fungi**. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 70-72: 593-601.
- *Moyano, A.; Mayorga, P.; García-Sánchez, A. **Contaminación de arsénico en aguas subterráneas de Castilla y León**. III Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, Tlaxcala, México 2003.
- *Moos A. A. H. 1980. **The chemist and the environment**. *Chemistry and Industry*. p.p. 807- 811
- *Nuñez, B.J. 1999. **Evaluación hidrológica de la cuenca de Zimapán y sus implicaciones con la presencia de arsénico**. Tesis. Universidad Autónoma de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo, México. 115 p.
- *Ochoa J.R. 1996. **Electrosíntesis y electrodiálisis**. Primera Edición. *McGraw-Hill*. Madrid.

- *OMS. Organización Mundial de la Salud. 2006. **Mitigación de los efectos del arsénico presente en las aguas subterráneas. 118ª reunión.** 6pp.
- *Ortega-Guerrero M. Adrián. **Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México.** *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 26, núm. 1, 2009, p. 143-161
- *Ortiz, D., Castro, L., Turrubiarres, F., Milan, J., Díaz-Barriga, F., 1998, **Assessment of exposure to fluoride from drinking water in Durango, México, using a geographic information system: Fluoride**, 31(4), 183-187.
- *Ortíz, M. 2014. **Efecto de la modificación de las semillas de guayaba en la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas en procesos tipo batch.** Tesis. UMSNH, Morelia, Michoacán, México. 111p.
- *Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.I. 2004. **The equilibrium and kinetic modeling of the biosorption of copper (II) ions on *Cladophora crispata*.** *Adsorption*, 10:317-326.
- *Páez A. 2008. **Evaluación de la concentración de arsénico y calidad del agua subterránea en función de su manejo en la cuenca de Cuitzeo, Michoacán.** *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México. 66 pp.
- * Park, D., Yun, Y-S., Park J.M. 2010. **The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnology and Bioprocess Engineering**, 15:86-102.
- *Pérez G.R.M., Mitchel S., Vargas S.R., 2008. **Psidium guajava: A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology.** *Journal of Ethnopharmacology* 117 (2008) 1-27.
- *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.
- *Ponce, V.G., Botello, A.V. 1992. **Aspectos geoquímicos de la contaminación por metales pesados en la Laguna de Términos, Campeche.** *Hidrobiológica*, 1:1-10.
- *Prieto-García, F; Callejas Hernández, J; Lechuga, M de los A. 2005. **Acumulación de tejidos vegetales de arsénico proveniente de aguas y suelos de Zimapan estado de Hidalgo, México.** Barquisimeto-Cabudare, Venezuela. *Bioagro* 17(3):129-135.
- *Rahman, I. A. B. Saad. 2003. **Utilization of guava seeds as a source of activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution.** *Malaysian J. Chem.*, 5:8-14.
- *Rao, Nagendra, C.R. 2003. **Fluoride And Environment- A Review** in Martin J. Bunch, V.

Madha Suresh and T.

*Ríos Q., Paulina B. **Exposición al arsénico en el agua potable y riesgo de mortalidad fetal tardía e infantil : análisis comparativo en seis comunas de Chile durante el período 1952 - 2005.** Tesis de maestría. Universidad pontificia de Chile. 2011.

*Sancha A. M.; O`Ryan R.; Marchetti.; Ferreccio C. 1998. **Análisis de Riesgo en la Regulación Ambiental de Tóxicos: Caso del Arsénico en Chile.** XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Lima – Perú.

*Salunke, D.K., Kadam, S.S., 1995. **Handbook of Fruit Science and Technology: Production, Composition Storage and Processing.** Marcel Dekker, New York.

*Sarabia, M.F., 1989, **Contenido de fluoruros en el agua de consumo y sus efectos en el tejido dental, San Luis Potosí, México:** México, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Tesis de Maestría, 187 pp

*Sato Y., Kang M., Kamei T. y Magara Y. (2002). **Performance of nanofiltration for arsenic removal.** Water Res. 36, 3371–3377. VasanthaKumaran, eds., *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December, 2003.*

*SEDRU.2012. Secretaria de Desarrollo Rural Gobierno del Estado (2012-2015). **Michoacán se consolida como el principal productor de guayaba.**

*Segovia, N., Armienta, M.A. 2008. **Arsenic and fluoride in the groundwater.** Environmental Geochemistry and Health, 30:345-353.

*Seidel, J.L. 2002. **Radon behavior in springs and wells around Cuitzeo lake, Lerma river basin, Mexico.** *Geofísica Internacional*, 41(4): 439-445.

*Singh G 2005. **Strategies for improved production in guava.** In: Kishun R, Mishra AK, Singh G, Chandra R (eds). *Proceeding of 1st international guava symposium.* CISH, Lucknow, India, pp 26-39.

* Silberberg, M. S. 2002. **Química General. La naturaleza molecular del cambio y la materia.** McGraw-Hill, México, D.F. P. 452

* Sol, A. 2013. **Evaluación de la calidad del agua potable en Acámbaro y Jerécuaro, Guanajuato.** Tesis de Maestría. U.M.S.N.H. Morelia, Michoacán.

- *Sharpe, M. 2003. **Deadly waters run deep: the global arsenic crisis**. Journal of Environmental Monitoring, 5:81-85.
- *Slejko, F.L. 1985. **Adsorption Technology: A step-step approach to process evaluation and application**. Marcel Dekker inc. New York and Basel.
- *Shen Y. S., Chen C. S., (1964). **Proceedings of the 2nd International Conference on Water Pollution Research**, Tokyo, 173-190.
- *Vieyra, H.S.F.R., Volesky, B. 2000. **Biosorption: a solution to pollution?** International Microbiology, 3:17-24.
- *Volesky, B. 2003. **Sorption and biosorption**. BV Sorbex, Inc., Montreal
- *Skripach T., Kagan V., Ramanov M., Kamer L., (1971). **Proceeding of the 5th International Conference on Water Pollution Research, Vol. 2**. Pergamon Press, New York 111-134 .
- *Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. 2002. **A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters**. *Applied Geochemistry* 17:517-5.
- *Soto, P., Lara, F. Portillo, L., Cianca, A. 2004. **An overview of arsenic's groundwater occurrence in México, en XXXIII International Groundwater**. Congress of the International Association of Hydrogeologists (IAH), Zacatecas, México.
- *US EPA 2000. **Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water**. Prepared by International Consultants, Inc. and Malcolm Pirnie, Inc. under contract 68-C6-0039 for EPA OGWDW.
- *Vega G. S. **Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México**. México, 2001.
- *Vázquez del Mercado Rita. 2007. **¡Encaucemos el Agua!** México: IMTA, Octava reimpresión. pp55,90,117,119,232,475,476.
- * Vázques A. 2014. **Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con aserrín de pino (Pinus Michoacana) modificado con cloruro de aluminio**. Tesis de Maestría. U.M.S.N.H. Morelia, Michoacán. 137p.
- *Weinert-Seyfarth Otto R. 2005. **Un elemento ecosistémico, el flúor**. *Ciencia...ahora*, 15(8).
- *Wahab Mohamed Ali, Jellali Salah y Jedidi Naceur. (2010). **Amonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling**. *Bioresource Technology*, 101: 5070-5075.:

*Xu Y.H., Nakajima T. y Ohki A. (2002). **Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite.** J. Hazard Mater. 92, 275-287.

*Zapién Serrano, Leonor. (2013). **Biosorción de Cr (VI) en solución acuosa utilizando cáscara de membrillo, en un sistema por lotes.** Tesis para obtención de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Facultad Biología. Facultad de Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería Química. Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 122 pp.

Citas Electrónicas

https://www.google.com.mx/search?hl=en&q=DISPONIBILIDAD+DE+AGUA+EN+MEXICO+CNA&bav=on.2,or.r_qf.&bvm=bv.53537100,d.eWU,pv.xjs.s.en_US.MLJSUkuQGS4.O&biw=1438&bih=709&dpr=1&um=1&ie=UTF-8&tbm=isch&source=og&sa=N&tab=wi&ei=LLtQUv2nM4fY9QTTuYGQCg#facrc=_&imgdii=_&imgsrc=9t7P4vLYaNqiFM%3A%3BBuRRWaEENLjDAM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.poblanerias.com%252Fwp-content%252Farchivos%252F2013%252F03%252Ftabla-disponibilidad-1000x604.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.poblanerias.com%252F2013%252F03%252Fen-2030-aun-tendremos-agua%252F%3B1000%3B604, Accesado el 5 de octubre de 2013.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine 1600 Clifton Road NE Mail Stop F-62 Atlanta, GA 30333 Fax: 1-770-488-4178. Accesado el 6 de agosto de 2014.

<http://www.atsdr.cdc.gov/es/>