

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE QUÍMICA
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Proyecto Final de Graduación para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería
Ambiental

**“Evaluación de materiales naturales procedentes de Guanacaste, Costa Rica como
adsorbentes de arsénico en agua”**

Andrea Melania Acuña Piedra

CARTAGO, Agosto 2015



“Evaluación de materiales naturales procedentes de Guanacaste, Costa Rica como adsorbentes de arsénico en agua”

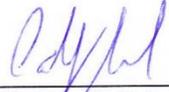
Informe presentado a la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero ambiental con el grado de licenciatura

Miembros del tribunal



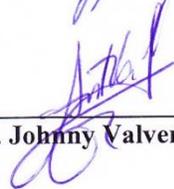
Dr. Ing. Amb. Luis G. Romero Esquivel

Director



M.Sc. Carlos Calleja Amador

Lector 1



Dr. Johnny Valverde Cerdas

Lector 2



Dr. Ing. Amb. Luis G. Romero Esquivel

Director COTRAFIG



Dra. Liliana Abarca Guerrero
Directora Escuela de Química



M.Sc. Ana Lorena Arias Zúñiga
Coordinadora Carrera de Ingeniería

DEDICATORIA

A mi familia, muy especialmente a mis padres quienes siempre me han apoyado y luchado para que mis sueños se cumplan.

A Alexia y Marco quienes han sabido escuchar muchas historias ocurridas durante la realización de este proyecto.

Y sobre todo a DIOS por entrar en mi vida durante esta etapa.

“Mas a Dios gracias, el cual nos lleva siempre en triunfo en Cristo Jesús, por medio de nosotros manifiesta en todo lugar el olor de su conocimiento”

2 Corintios 2:14

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA) y Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQUIATEC), especialmente a Fredy, Gilberto, Daniel y Alejandro por la ayuda brindada en las pruebas y en los análisis.

A Hugo Fuentes por la ayuda en los ensayos realizados en el Centro de Investigación en Vivienda y Construcción (CIVCO). A los profesores Luis Romero, Carlos Calleja, José Andrés Araya, Johnny Valverde y Allen Puente por su colaboración y orientación en el proyecto.

Al profesor Erick Castellón de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica por su ayuda en los análisis de área superficial.

Al profesor Oscar Rojas del Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional de Costa Rica (POLIUNA) por la ayuda en las pruebas de potencial zeta.

Al profesor Jorge Cubero Sesin y a sus estudiantes de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de Materiales, por su colaboración en los análisis de Difracción de Rayos X en el Laboratorio de Difractometría.

Al AyA principalmente a Rodolfo Araya por la colaboración en los análisis de Fluorescencia de Rayos X

TABLA DE CONTENIDO

1	Introducción.....	21
1.1	Objetivos.....	22
1.1.1	Objetivo general	22
1.1.2	Objetivos específicos.....	22
2	Marco teórico.....	23
2.1	Generalidades del arsénico	23
2.1.1	Química del arsénico y especiación.....	23
2.2	Contaminación con arsénico.....	24
2.2.1	Impacto a la salud y legislación.....	24
2.2.2	Arsénico en el mundo	24
2.2.3	Arsénico en Costa Rica.....	25
2.3	Técnicas para la remoción de arsénico	26
2.3.1	Remoción basada en adsorción.....	30
2.4	Adsorción de arsénico	39
2.4.1	Factores que afectan la adsorción de arsénico en solución acuosa.....	39
3	Materiales y métodos.....	43
3.1	Selección, obtención y jerarquización de posibles mteriales adsorbentes.....	43
3.1.1	Selección y obtención de posibles materiales adsorbentes.....	43
3.1.2	Jerarquización de materiales adsorbentes.....	43
3.2	Caracterización de los materiales	46
3.2.1	Caracterización física de los materiales crudos	46
3.2.2	Caracterización química de materiales al tamaño de partícula definido	47
3.2.2.1	Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	47
3.2.3	Caracterización física de materiales al tamaño de partícula definido	48
3.3	Estudios preliminares de adsorción	50
3.3.1	Preparación de cristalería.....	50
3.3.2	Preparación de muestras	50
3.3.3	Preparación de muestras para la determinación de arsénico	51
3.3.4	Análisis de arsénico	52

4	Resultados y discusión	53
4.1	Selección, obtención y jerarquización de posibles materiales adsorbentes	53
4.1.1	Selección y obtención de posibles materiales adsorbentes.....	53
4.1.2	Jerarquización de materiales adsorbentes.....	54
4.2	Caracterización de los materiales	58
4.2.1	Caracterización física de los materiales crudos	58
4.2.2	Caracterización química de materiales	61
4.2.2.1	Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	61
4.2.2.2	Difracción por Rayos X.....	62
4.2.3	Caracterización física de materiales al tamaño de partícula definido	64
4.3	Estudios preliminares a las isothermas de adsorción	69
4.3.1	Variación de la remoción con respecto a la cantidad de adsorbente y el tiempo.....	69
4.3.2	Isothermas preliminares de adsorción	73
4.3.3	Factores que afectan la adsorción de los materiales en estudio.....	77
5	Conclusiones.....	81
6	Recomendaciones	82
7	Referencias	83
8	Apéndices	89
	Apéndice 1. Composición química teórica de los materiales seleccionados para el estudio de adsorción.....	91
	Apéndice 2. Características de adsorción de materiales naturales, sintéticos y de bajo costo	92
	Apéndice 3: Proceso Analítico Jerárquico y el Análisis Relacional Gris.....	94
	Proceso Analítico Jerárquico	94
	Análisis Relacional Gris	98
	Apéndice 4: Entrevista realizada a expertos del proceso analítico jerárquico	102
	Apéndice 5. Equipos utilizados en el proyecto.....	104

Apéndice 6: Análisis granulométrico para materiales en estudio.....	107
Apéndice 7. Difracción de rayos x	111
Apéndice 8. Cálculo para determinar el área superficial BET y las isothermas obtenidas para cada material.....	112
Apéndice 9. Resultados de análisis e isothermas de adsorción de arsénico	115
Apéndice 10. Curva de calibración y cálculo de la incertidumbre	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Especiación del arsénico bajo condiciones reductoras (arsenito, parte inferior) y oxidantes (arsenato, parte superior) a diferentes valores de pH, a 25°C y 1 bar de presión. Fuente (Gallegos et al., 2012).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3.1 Modelo conceptual de decisión jerárquica para selección de material adsorbente	45
Figura 3.2 Esquema de equipo utilizado en medición de área superficial BET	49
Figura 3.3 Procedimiento de lavado de cristalería	50
Figura 4.1 Principales lugares afectados por presencia de arsénico en agua en Costa Rica y punto de obtención de materiales seleccionados	53
Figura 4.2 Materiales seleccionados como posibles adsorbentes A. Basalto B. Biotita triturada C. Biotita sin triturar D. Magnetita E. Piedra Pómez.....	54
Figura 4.3 Representación del cambio de la carga de la superficie de un material de acuerdo al pH	67
Figura 4.4 Remoción de arsénico en función del tiempo y a 3 niveles de concentraciones para cada material. Concentración inicial de arsénico 200 µg/L, pH de 7, 25 °C y 125 rpm. A. Biotita B. Magnetita C. Basalto D. Piedra Pómez. La línea naranja muestra el límite	71
Figura 4.5 Isotermas de adsorción con mejor ajuste para cada material A. Basalto B. Biotita C. Magnetita D. Piedra Pómez	74

LISTA DE CUADROS

Cuadro 3.1 Etapas y pasos del procesos analítico jerárquico basado en la publicación de Zeng et al, 2007	44
Cuadro 3.2 Matriz de comparación "C" teórica.	45
Cuadro 4.1 Matriz resumen de pesos para criterios e indicadores	55
Cuadro 4.2 Matriz de Comparación "C"	56
Cuadro 4.3 Matriz de Comparación "C" normalizada.....	56
Cuadro 4.4 Vector integrado de coeficientes relacionales grises	57
Cuadro 4.5. Porcentajes de limos y arcillas según la norma ASTM C-117 (ASTM, 2013)	58
Cuadro 4.6. Resultados de análisis granulométrico por medio de la norma ASTM C136 (ASTM, 2006)	59
Cuadro 4.7. Tamaño de partícula definido para cada material en estudio.....	60
Cuadro 4.8. Resultados Fluorescencia de Rayos X	61
Cuadro 4.9. Resultados de Difracción de Rayos X para materiales adsorbentes	63
Cuadro 4.10 pH de materiales adsorbentes de arsénico según método EPA 9045 D (EPA, 2004).....	65
Cuadro 4.11 Resultados de Potencial Zeta para determinar a carga de las superficies de los adsorbentes	66
Cuadro 4.12 Área superficial de los materiales, calculados con la isoterma de BET	68
Cuadro 4.13 Características de adsorción de a partir de la isoterma de mejor ajuste para cada material	75

LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

OMS	Organización Mundial de la Salud
IARC	Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
AYA	Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
ASADAS	Asociaciones Administradoras de los Sistemas de Acueductos y Alcantarillados Comunales
AHP	Analytic Hierarchy Process
PAJ	Proceso Analítico Jerárquico
GRA	Grey Relational Analysis
ARG	Análisis Relacional Gris
CIPA	Centro de Investigación en Protección Ambiental
CEQUIATEC	Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos
CIVCO	Centro de Investigación en Vivienda y Construcción
ASTM	American Society for Testing and Materials
FRX	Fluorescencia de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
ANSI	American National Standards Institute
AWWA	American Water Works Association
NSF	National Science Foundation
BES	N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid
EPA	Environmental Protection Agency
PZ	Potencial Zeta
PCC	Punto de Carga Cero

LISTA DE SÍMBOLOS

As	Arsénico
As (III)	Arsenito
As (V)	Arsenato
Q	Densidad de adsorción (masa adsorbato /masa adsorbente)
Q _m	Cantidad máxima de adsorbato requerido para saturar una unidad del Masa del adsorbente (masa adsorbato/masa del adsorbente)
K _{ads}	Medida de afinidad del adsorbato por el adsorbente
C	Concentración del adsorbato en el equilibrio (masa adsorbato/volumen total)
K	Medida de la capacidad del adsorbente (masa adsorbato/masa adsorbente)
N	Medida de como la afinidad del adsorbato cambia a cómo cambia la densidad de adsorción
R	Coefficiente de regresión lineal
W _{unitario}	Peso unitario
RI	Razón de inconsistencia
CA	Consistencia Aleatoria
IC	Índice de Consistencia
λ_{max}	Valor característico promedio
D ₁₀	Tamaño efectivo
D ₆₀	Diámetro por debajo del cual se encuentra el 60% de las partículas
D ₆₀ /D ₁₀	Coefficiente de Uniformidad

RESUMEN

En Costa Rica en el año 2009, se identificaron concentraciones de arsénico en agua mayores al límite permitido ($10\mu\text{g/L}$) en Guanacaste y San Carlos. La adsorción con materiales naturales ha sido utilizada con éxito para la remoción de arsénico, especialmente los ricos en óxidos/hidróxidos de hierro. Cuatro materiales naturales procedentes de la provincia de Guanacaste se evaluaron como adsorbentes de arsénico: basalto, biotita, magnetita y piedra pómez. Se realizó un análisis multicriterio por medio de un proceso analítico jerárquico y un análisis relacional gris para jerarquizar los materiales según su potencial uso como adsorbentes desde el punto de vista económico, técnico y ambiental. La magnetita y biotita presentaron las mejores características, seguido del basalto y la piedra pómez respectivamente. La composición química se analizó por fluorescencia y difracción de rayos X, encontrándose composiciones variadas de hierro, aluminio, titanio y silicio. Los materiales generan medios alcalinos en contacto con agua y presentan potenciales zeta negativos a pH cercanos a 7. Las áreas superficiales BET son bajas: $2,68\text{m}^2/\text{g}$, $4,24\text{m}^2/\text{g}$, $5,18\text{m}^2/\text{g}$ y $12,69\text{m}^2/\text{g}$ para la magnetita, piedra pómez, biotita y basalto respectivamente. La evaluación de la remoción se realiza a tiempos de contacto entre 10 minutos hasta 48 horas, 25°C , 125rpm, pH de 7 y $200\mu\text{g/L}$ de As (V). Los materiales son trabajados a tamaños de partícula entre 0,15-1,18 mm y en cantidades de 1, 5 y 20g/L. La remoción aumenta con el tiempo y la cantidad de material, no obstante, el mayor porcentaje de remoción alcanzado fue de 74% para la magnetita. Las capacidades de adsorción se obtuvieron al ajustar los datos a los modelos lineal, Langmuir o Freundlich, obteniendo valores menores a $28\mu\text{g/g}$, considerados como bajos. Debido al bajo porcentaje de remoción y capacidad de adsorción, los materiales no se recomiendan como adsorbentes de arsénico, a pesar de ser de bajo costo, fácil acceso y estar compuestos por hierro.

Palabras clave: Arsénico, Tratamiento de agua, Adsorción, Adsorbentes naturales

ABSTRACT

In Costa Rica in 2009, concentrations of arsenic were identified in water higher than the allowable limit ($10 \mu\text{g} / \text{L}$) in Guanacaste and San Carlos. Adsorption using natural materials has been successfully used for arsenic removal, especially rich in oxides / hydroxides of iron. Four natural materials from the province of Guanacaste were evaluated as adsorbents arsenic: basalt, biotite, magnetite and pumice. A multi-criteria analysis using Analytic Hierarchy Process and Grey Relational Analysis was performed for ranking materials for their potential use as adsorbents from the economic, technical and environmental point of view. Magnetite and biotite presented the best features, followed by basaltic materials and pumice respectively. The chemical composition was analyzed by fluorescence and X-ray diffraction, showing varied compositions of iron, aluminum, titanium and silicon. The materials generate alkaline environments in contact with water, exhibit negative zeta potential at pH near 7. The BET surface areas are low: $2,68\text{m}^2/\text{g}$, $4,24\text{m}^2/\text{g}$, $5,18\text{m}^2/\text{g}$ y $12,69\text{m}^2/\text{g}$ for magnetite, pumice, biotite and basalt respectively. Removal evaluation was done with contact times of 10 minutes up to 48 hours, 25°C , 125rpm, pH 7 and $200\mu\text{g}/\text{L}$ As (V). The materials are analyzed in particle sizes between 0.1 to 1.18 mm and at concentrations of 1, 5 and $20\text{g}/\text{L}$. Removal increases with time and the amount of material, however, the highest percentage of removal achieved is 74% for magnetite. Adsorption capacities were obtained by adjusting the data to the linear, Langmuir or Freundlich models, giving values below $28\mu\text{g}/\text{g}$, considered low. Due to the low percentage of removal and adsorption capacity, the materials are not recommended as adsorbents for arsenic, despite being inexpensive, easily accessible and iron compounds.

Key words: Arsenic, Water treatment, Adsorption, Natural adsorbents.

1 INTRODUCCIÓN

El consumo de agua con arsénico causa problemas a la salud como la hiperqueratosis, afectaciones cardiovasculares, diabetes mellitus, desórdenes neurológicos, hipertensión, y se relaciona con ciertos tipos de cáncer (Centeno et al., 2007; Henke, 2009). Este problema ha afectado aproximadamente 200 millones de personas en el mundo (Baig, Sheng, Hu, Xu, & Xu, 2013).

En el caso de Costa Rica, en el año 2009 se descubrió la presencia de arsénico en los cantones de Bagaces y Cañas, en Guanacaste, y en San Carlos específicamente en Aguas Zarcas y Los Chiles, en Alajuela (Astorga, 2013). En total se han visto afectadas alrededor de 12 000 personas en 23 comunidades (Astorga, 2013). En la región de Guanacaste un 34,1% de la población vive bajo condiciones de pobreza y es considerada la segunda región más pobre del país (Vigésimo Informe del Estado de la Nación, 2013). Debido a esta situación es que se requieren soluciones para que la remoción de arsénico sea de bajo costo y accesible a la población.

A nivel mundial se han estudiado diferentes tecnologías para la remoción de arsénico en agua. La coagulación/floculación es el método más utilizado, pero requiere de reactivos y personal capacitado para la operación y mantenimiento (Choong, Chuah, Robiah, Gregory Koay, & Azni, 2007; Holl & Litter, 2010). Las membranas de ósmosis inversa y nanofiltración así como las resinas de intercambio iónico son muy eficientes para remover arsénico, pero son caras y requieren de especialistas para la operación y mantenimiento (Castro, 2004; Feenstra, Erkel, & Vasak, 2007). También existen técnicas solares y biológicas las cuales aún no se encuentran totalmente desarrolladas (Holl & Litter, 2010).

Por otra parte la adsorción como técnica para remover arsénico se ha estudiado ampliamente, y se han encontrado adsorbentes que remueven eficientemente el arsénico del agua (Mohan & Pittman, 2007). La misma consiste en la adsorción del arsénico en la superficie de un material, ya sea por fenómenos químicos o físicos. Esta técnica también tiene la ventaja de que puede ser de bajo costo, por lo tanto existe la posibilidad de trabajar con materiales naturales y residuos de procesos ambos locales, lo que disminuye los costos (Baig et al., 2013; Mohan & Pittman, 2007; Wang & Tsang, 2013)

Existen muchos tipos de adsorbentes. Los que están compuestos por óxido/hidróxidos de hierro, aluminio y titanio han demostrado ser eficientes, siendo los primeros los que han

presentado mejores resultados (Buamah, 2009). Para este estudio se seleccionaron 4 materiales adsorbentes con contenidos teóricos de hierro altos: el basalto, la biotita, la magnetita y la piedra pómez, todos ubicados en la región de Guanacaste, los cuales son estudiados para determinar si se pueden considerar como buenos adsorbentes de arsénico óptimos para ser utilizados en las regiones afectadas de Costa Rica.

Inicialmente, se realizó un análisis multicriterio por medio de un proceso analítico jerárquico y un análisis relacional gris, para determinar cuál de los materiales es el más apto para funcionar como adsorbente. Tomando en cuenta aspectos económicos, ambientales y técnicos. Se caracterizaron los materiales tanto física como químicamente, se estudió la composición química, potencial zeta, pH en medio acuoso, área superficial, granulometría, porcentajes de limos y arcillas y finalmente se realizó un estudio preliminar de adsorción. El estudio de adsorción se realizó por medio de las isothermas correspondientes, para conocer la variación de la remoción con respecto al tiempo y la cantidad de material adsorbente a utilizar, así como las características de adsorción de los materiales adsorbentes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo general

Evaluar cuatro materiales naturales procedentes de Guanacaste, Costa Rica como posibles adsorbentes de arsénico (V) en agua

1.1.2 Objetivos específicos

1. Establecer a partir de un análisis multicriterio un orden jerárquico de factibilidad de uso de los cuatro materiales seleccionados como adsorbentes.
2. Caracterizar física y químicamente los materiales en estudio para comprender el proceso de adsorción de arsénico (V) en los mismos.
3. Determinar la capacidad de adsorción de arsénico (V) que presentan los materiales en estudio por medio de la técnica de adsorción

2 MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DEL ARSÉNICO

2.1.1 Química del arsénico y especiación

El arsénico (As) es un elemento con número atómico 33 y masa atómica de 74, 9216 g/mol, es considerado como metaloide, pero presenta muchas propiedades de elemento metálico (Petrusevski, Sharma, Schippers, & Shordt, 2007). En agua se encuentra principalmente en estado inorgánico y el potencial redox ocasiona que en aguas superficiales oxigenadas se encuentre como As (V) (arseniato); mientras que en aguas subterráneas con poco oxígeno como As (III) (arsenito) (Gallegos, Ramírez, & Song, 2012; Henke, 2009; Holl & Litter, 2010; Petrusevski et al., 2007).

La influencia del pH y las condiciones redox en la especiación del As (V) y del As (III) en el agua se muestra en la Figura 2.1. Bajo condiciones oxidantes (mayor presencia de arsenato) y pH bajos (2,2-6,9) el H_2AsO_4^- domina mientras que a pH altos (7-11) se encuentra como $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$. Cuando el pH es menor a 3 o mayor a 13 se presentan las especies H_3AsO_4 y AsO_4 respectivamente. En condiciones reductoras (mayor presencia de arsenito), a pH menores de 9,2 el arsenito se encuentra como H_3AsO_3 , a pH entre 9 y 12 se encuentra como $\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$, mientras que a pH mayores de 12 como HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} (Iliná, Martínez, Segura, Villareal, & Gregorio, 2009)

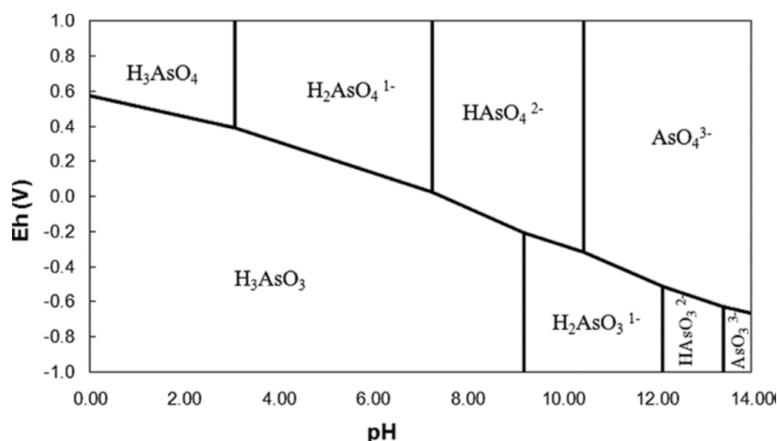


Figura 2.1Especiación del arsénico bajo condiciones reductoras (arsenito, parte inferior) y oxidantes (arseniato, parte superior) a diferentes valores de pH, a 25°C y 1 bar de presión. Fuente (Gallegos et al., 2012)

Tomando en cuenta que la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece un intervalo de pH para aguas de consumo de 6,5-8,5; el As (III) predomina como H_3AsO_3 mientras que el As (V) se encuentra como HAsO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ (Bibi, Farooqi, Hussain, & Haider, 2014; Henke, 2009) (Figura 2.1). Es importante notar que a estos valores de pH, el As (V) se encuentra formando parte de aniones, por lo que podría ser removido más fácilmente por adsorbentes con superficies cargadas positivamente; caso contrario para el As (III), que a estos pH forma parte de iones neutros.

2.2 CONTAMINACIÓN CON ARSÉNICO

2.2.1 Impacto a la salud y legislación

Al estar presente el arsénico en agua, la principal vía de ingreso es la ingestión. Las exposiciones por consumo de agua son crónicas, causando efectos a largo plazo. Dentro de los efectos del consumo se encuentran la hiperqueratosis, callosidades en las extremidades, lesiones cutáneas, afectaciones cardiovasculares, diabetes mellitus, desórdenes neurológicos, hipertensión, entre otros (Centeno et al., 2007; Henke, 2009). Además, la Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) lo clasifica como un compuesto altamente carcinógeno, relacionado con la ocurrencia de cáncer en el tracto gastrointestinal, piel, pulmón, hígado, riñón y vejiga (Choong, Chuah, Robiah, Koay, & Azni, 2007; IARC, 2012)

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) y la OMS establecen un límite máximo permisible de arsénico en agua de $10 \mu\text{g/L}$ (Cáceres, 2007; Henke, 2009; WHO, 2011). Para Costa Rica está vigente el mismo límite según el Decreto N° 32327-S (M.S, 2005)

2.2.2 Arsénico en el mundo

La principal causa de la presencia del arsénico en agua registrada a nivel mundial es la natural, debido a características geológicas de los terrenos principalmente en lugares con alta actividad volcánica, presencia de rocas sedimentarias y fenómenos geotérmicos como

las aguas termales (Centeno et al., 2007; Naidu, Smith, Owens, Bhattacharya, & Nadebaum, 2006).

El problema del arsénico ha afectado alrededor de 200 millones de personas en el mundo (Baig et al., 2013). Países americanos como Argentina, Bolivia, Perú, Chile, México, Nicaragua, El Salvador, República Dominicana, Canadá y Estados Unidos presentan estudios donde se evidencia la presencia de arsénico en aguas de consumo humano (Bundschuh et al., 2012; Jain & Singh, 2012; Naidu et al., 2006). En el caso de Argentina se han encontrado concentraciones de hasta 5000 $\mu\text{g/L}$ (Bundschuh et al., 2012).

Este problema también se ha identificado en países como Pakistán, Taiwán, Bangladesh, China, India, Francia, Alemania, Ghana, Grecia, Italia, Japón, Hungría entre otros (Centeno et al., 2007; Jain & Singh, 2012; Naidu et al., 2006). Se han encontrado concentraciones en agua aproximadas de 2500 $\mu\text{g/L}$ en Bangladesh y 3200 $\mu\text{g/L}$ en la India (Petrusevski et al., 2007)

2.2.3 Arsénico en Costa Rica

Según el informe elaborado para la Sala Constitucional (2013), por el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA) en Costa Rica en el año 2009 se detectó la presencia de arsénico en agua en concentraciones mayores al máximo permitido alcanzando hasta 187 $\mu\text{g/L}$ (Astorga, 2013). Los cantones afectados incluyen Bagaces y Cañas, en Guanacaste, además en San Carlos en el distrito de Aguas Zarcas y Los Chiles (Astorga, 2013). Para finales del 2013, se identificaron nuevos casos tanto en Cañas como en Bagaces (AyA, 2013). En total se han visto afectadas alrededor de 12 000 personas de 23 comunidades (Astorga, 2013).

Según el AyA (2013), inmediatamente después de que se descubrió el problema, se inició el estudio de pozos para determinar cuáles estaban contaminados, se hicieron cambios en las fuentes de suministro cuando sus capacidades técnicas lo permitieran, se realizaron interconexiones con otros acueductos y Asociaciones Administradoras de los Sistemas de Acueductos y Alcantarillados Comunes (ASADAS). También se suministró agua por medio de camiones cisternas y se instalaron filtros Kanchan a base de área y clavos de hierro (AyA, 2013). Para noviembre del 2013 se solucionó el problema para el 72.8% de los

afectados (AyA, 2013). Durante el año 2014 el AyA instaló 6 sistemas de lechos de adsorción que utilizan el dióxido de titanio como material adsorbente; 3 en Bagaces, 1 en Cañas y 2 en Los Chiles (R. Álvarez, comunicación personal, Diciembre 5, 2014). Sin embargo el problema no ha sido completamente resuelto (R. Álvarez, comunicación personal, Julio 8, 2015)

2.3 TÉCNICAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Se han investigado diferentes técnicas para remover el arsénico de agua, en el Cuadro 2.1 se resumen algunas de estas tecnologías. La coagulación /floculación por ejemplo, es el método más utilizado, pero requiere del uso de reactivos que al final se desechan como lodos junto con el arsénico removido (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman, 2007; Petrusovski, Boere, Shahidullah, Sharma, & Schippers, 2002). Las membranas aunque son muy eficientes, tienden a ser caras (Castro, 2004). Técnicas como la fotoquímica y la biológica aún no están muy desarrolladas (Choong et al., 2007; Holl & Litter, 2010). Por otro lado la adsorción como tecnología de remoción de arsénico, ha dado buenos resultados, se ha estudiado ampliamente, existe variedad de adsorbentes que han sido estudiados y representa un bajo costo en comparación a otras tecnologías (Mohan & Pittman, 2007).

La selección de la tecnología a utilizar depende de varios factores, Paredes (2012) menciona la calidad del agua a tratar, costos de inversión, operación y mantenimiento, selección de químicos a usar, generación y disposición de efluentes, caudal de diseño, concentración y especiación del arsénico, entre otras. Paredes (2012) asegura seleccionar la adsorción como tecnología de remoción de arsénico debido a que es una tecnología eficiente, económica, que casi no genera lodos y alcanza altas eficiencias de remoción.

Cuadro 2.1 Principales técnicas para la remoción de arsénico en agua

Técnica de Remoción	Principio	Ventajas	Desventajas
Coagulación/ floculación	Adición de un coagulante (por lo general sales de aluminio o hierro) seguido de un floculante, ambos permiten la formación de aglomerados que atrapan el arsénico y permiten eliminarlo por medio de sedimentación y/o filtración (Petruzevski et al., 2007). Es el método más utilizado para la remoción de arsénico, usando FeCl_3 como coagulante (Choong et al., 2007; Petruzevski et al., 2007)	Representa bajo costo de adquisición, operación y mantenimiento sencillos, ha dado buenos resultados a grande, mediana y pequeña escala (Holl & Litter, 2010). Los químicos utilizados son fáciles de conseguir (Feenstra et al., 2007)	Requiere de personal capacitado para la operación y mantenimiento (Holl & Litter, 2010). Mohan & Pittman (2007) y Petruzevski et al (2007) consideran una desventaja el uso de productos químicos y la formación de lodos con arsénico. Indican la necesidad de ajustar pH y de oxidar el As (III) previamente.
Oxidación/Precipitación	El arsenato se remueve más fácil, por lo tanto se debe de ocasionar una oxidación del arsenito (Holl & Litter, 2010). Se usan compuestos como cloro gaseoso, el hipoclorito, ozono, permanganato, peróxido de hidrógeno, óxidos de manganeso y el reactivo de Fenton (Holl & Litter, 2010; Paredes, 2012) Posterior a la oxidación se propicia la precipitación del arsénico, seguida de una filtración.	Tecnología sencilla, bajo costo de instalación (Mohan & Pittman, 2007) Mínima generación de residuos; puede eliminar microorganismos al momento de la oxidación del arsénico (Choong et al., 2007).	Se requiere un control minucioso del pH (Mohan & Pittman, 2007). Algunos oxidantes pueden generar compuestos cancerígenos (Choong et al., 2007)

Continuación Cuadro 2.1

Técnica de Remoción	Principio	Ventajas	Desventajas
Filtración con membranas	Membranas de ósmosis inversa y nanofiltración impiden el paso del arsénico debido al tamaño de los iones hidratadas, membranas de electrodiálisis lo hacen por medio de repulsión eléctrica (Holl & Litter, 2010). La microfiltración o ultrafiltración se debe de acompañar de procesos previo de coagulación (Holl & Litter, 2010)	Según Castro (2004) pueden remover hasta el 95 % de arsénico, no se ve muy interferida por variaciones de pH ni por la presencia de otros compuestos. No genera residuos sólidos contaminantes y su monitoreo es sencillo (Feenstra et al., 2007)	Necesidad de operar a presiones altas, alto costo de adquisición y operación, el agua termina con bajo contenido de micronutrientes (Castro, 2004). Favorece la eliminación de alcalinidad del agua lo que puede afectar el control de la corrosión en el sistema de distribución (Feenstra et al., 2007)
Adsorción	El agua se hace pasar por una cama de material sólido que es afín al arsénico, el mismo es adsorbido en los sitios de sorción de la superficie (Holl & Litter, 2010). Hay diferentes adsorbentes como la alúmina activada, el hidróxido de hierro granular, dióxido de titanio y minerales con alto contenido en óxidos e hidróxidos metálicos (Jain & Singh, 2012)	Técnica conocida y estudiada. Se han encontrado materiales eficientes en la remoción de arsénico, algunos de origen natural otros elaborados o modificados en el laboratorio, es de fácil operación y mantenimiento (Mohan & Pittman, 2007)	Afectado por variaciones de pH y presencia de compuestos interferencia, genera residuos sólidos (Feenstra et al., 2007; Mohan & Pittman, 2007). La eficiencia depende del material adsorbente (Jain & Singh, 2012)
Métodos biológicos	Se puede dar por medio de biosorción, donde el arsénico es adsorbido por biomasa o un biofilm de organismos vivos o muertos, puede ser por fitorremediación (Feenstra et al., 2007). También se pueden usar bacterias afines al hierro que formen flóculos los cuales adsorben y precipitan al arsénico (Holl & Litter, 2010)	Buenos resultados a concentraciones medias y bajas de As (Holl & Litter, 2010). Ha funcionado en sistemas a gran escala en Camboya y el Reino Unido (Cáceres, 2007; Holl & Litter, 2010). Amigables con el ambiente.	No es un método muy conocido, con porcentajes de remoción no mayores al 52% en el caso del uso de fitorremediación (Holl & Litter, 2010)

Continuación Cuadro 2.1

Técnica de Remoción	Principio	Ventajas	Desventajas
Intercambio iónico	Intercambio entre los iones de arsénico presentes en el agua y otros iones presentes en una resina sólida, debido a que los iones de arsénico tienen mayor afinidad con la resina (Holl & Litter, 2010). Por lo general son resinas sintéticas de matriz polimérica (Holl & Litter, 2010)	No se ve afectado por variaciones de pH entre 6,5-9. Buena capacidad de remoción de As (V) (Mohan & Pittman, 2007)	No es muy eficiente en la remoción de As ³⁺ (Petrusevski et al., 2007). Alto costo de adquisición, es interferido por sulfuros y nitratos (Feenstra et al., 2007). Requiere alta capacitación para la operación y mantenimiento, genera residuo peligroso cuando se regeneran las membranas (Mohan & Pittman, 2007)
Tecnologías Fotoquímicas	Uso de radiación UV (natural o artificial) para catalizar la oxidación del arsenito, esto por medio de la formación de radicales altamente oxidantes, seguido de una precipitación o filtración del arsenato formado el cual es adsorbido en óxidos de hierro (Choong et al., 2007; Holl & Litter, 2010)	Algunos como el SORAS tienen buena capacidad de remoción (67% en promedio), y son de bajo costo de inversión, operación y mantenimiento (Feenstra et al., 2007).	Según Litter et al (2010) es sensible a las propiedades fisicoquímicas del agua. Además requiere precauciones especiales para asegurar la remoción de material coloidal de tamaño nanométrico.

2.3.1 Remoción basada en adsorción

2.3.1.1 *Proceso de adsorción*

La sorción consiste en el movimiento de un soluto de una fase a otra, donde un ion o molécula (sorbato) se almacena en una fase diferente a la que se encontraba (sorbente) (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003; Schwarzenbach, Gschwend, & Imboden, 2003). La sorción se clasifica en absorción y adsorción. La primera consiste en una penetración tridimensional en el sorbente, mientras que la adsorción es una penetración solamente en la superficie (Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003; Schwarzenbach, Gschwend, & Imboden, 2003).

La adsorción puede ser química, física o de intercambio, dependiendo del adsorbato y adsorbente. Crittenden et al (2012) y Sawyer et al (2003) mencionan que la adsorción física se debe a la acción de las fuerzas de Van der Waals entre moléculas. Además explican que las mismas no se fijan en un lugar específico, por el contrario son libres de moverse por la superficie, por lo general es una adsorción reversible. Crittenden et al (2012) también hablan sobre la adsorción química, esta es más específica debido a que ocurre una reacción, que implica una transferencia de electrones del adsorbato al adsorbente. Además tiene fuerzas y energías de enlace más fuertes, opera a distancias más largas y usualmente no es reversible (Crittenden et al., 2012). La adsorción de intercambio se debe a atracción eléctrica donde los iones presentes en la fase líquida se adsorben en la superficie con carga opuesta, el intercambio iónico se incluye en esta clase (Sawyer et al., 2003). A pesar de las diferencias en los tipos de adsorción se pueden presentar varios tipos simultáneamente (Sawyer et al., 2003).

Según Henke (2009), Mohan & Pittman (2007) y Feenstra, Erkel, & Vasa (2007), la adsorción presenta desventajas, por ejemplo, puede ser afectado por variaciones de pH y por la presencia de compuestos interferentes, además genera residuos en el proceso. Estos mismos autores citan ventajas, tales como que se conoce mucho del método, se sabe cómo funciona, y se han estudiado y desarrollado muchos adsorbentes. Otra de las ventajas es que el costo puede ser bajo, existe la posibilidad de trabajar con adsorbentes de bajo costo.

Se han estudiado materiales de origen natural, residuos de procesos, otros son sintéticos y en algunos casos una mezcla de ambos (un material es recubierto o modificado para incrementar su eficiencia). A continuación se presenta la descripción de los diferentes tipos de adsorbentes así como su ejemplificación, a partir de estudios previos.

2.3.1.2 Adsorbentes Sintéticos y materiales naturales modificados

Existen diferentes tipos de adsorbentes sintéticos, el Cuadro 2.2 resume algunos materiales adsorbentes que han sido probados en la remoción de arsénico. Se presentan como materiales sintéticos no solo los elaborados artificialmente sino también aquellos materiales naturales que han sido modificados. Dentro de los materiales que han dado mejores resultados se encuentran el hidróxido de hierro granular, el mismo ha sido ampliamente estudiado a diferentes tamaños de partícula y diferentes temperaturas, alcanzando capacidades de adsorción entre 1700 a 8000 $\mu\text{g/g}$ y porcentajes de remoción cercanos al 100%, al ser sometidos a concentraciones iniciales de arsénico de 100 $\mu\text{g/L}$. El pH ideal se encuentra entre 6,5 y 7 y los tamaños de partícula trabajados entre 0,25-2 mm (Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe, 2004; Banerjee et al., 2008)

Cuadro 2.2 Materiales sintéticos y materiales naturales modificados utilizados en la remoción de arsénico por medio de adsorción

Material	Capacidad de adsorción ($\mu\text{g/g}$)	Porcentaje Remoción (%)	Concentración Inicial de As^{5+} ($\mu\text{g/L}$)	pH	Tamaño de partícula (mm)	Referencia
Hidróxido de hierro granular	8000	~100	100	6,5	2-0,6	(Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe, 2004)
Hidróxido de hierro granular	8000	~100	100	7	0,6-0,25	(Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe, 2004)
Hidróxido de hierro granular (20°C)	~1700	95-99	100	6,5	0,32-2	(Banerjee et al., 2008)
Hidróxido de hierro granular (30°C)	~2000	95-99	100	6,5	0,32-2	(Banerjee et al., 2008)

Continuación Cuadro 2.2

Material	Capacidad de adsorción (µg/g)	Porcentaje Remoción (%)	Concentración Inicial de As⁵⁺ (µg/L)	pH	Tamaño de partícula (mm)	Referencia
Arena cubierta con hierro	~8500	>85	1600	7,2	1,8-4	(Petruşevski et al., 2002)
Arena cubierta con óxido de hierro	18,3	92,00	325	<7,4	0,6-0,8	(Thirunavukkarasu et al., 2001)
Carbón activado impregnado con hierro	~5000	>85	1600	7,2	1,07	(Petruşevski et al., 2002)
Musgo modificado con hierro	~11500	-	5000-300 000	-	-	Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Paja modificada con hierro	~9000	99,00	5000-300 000	-	-	Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Turba modificada con hierro	15110	98,00	5000-300 000	-	-	Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Pómez cubierta de óxido de hierro	~7500	-	4300	6,8	0,8-1,5	(Sylvie, 2007)
Pómez cubierta de aluminio	-	71	250	7,0	0,3	(Nasseri & Heidari, 2012)
Zeolita cubierta de aluminio	-	96	250	7,0	0,3	(Nasseri & Heidari, 2012)
Lodo Rojo activado con tratamiento de ácido	942	>99,80	2500- 30 000	3,5	<0,075	(Altundoğan, Tümen, & Bildik, 2002)
Laterita acidificada con ácido sulfúrico	923,6	~100	250 – 5000	No mayor a 7,4	<0,075	(Glocheux, Méndez, Albadarin, Allen, & Walker, 2013)

Se han recubierto materiales con hierro para mejorar su capacidad de adsorción, por ejemplo la turba y la arena, en este último caso se pasó de 18,3 $\mu\text{g/g}$ con la arena natural a 8500 $\mu\text{g/g}$ recubierta (Thirunavukkarasu, Viraraghavan, & Subramanian, 2001). En los casos mostrados (Cuadro 2.2) el porcentaje de remoción de estos materiales modificados es mayor a 85% y las concentraciones iniciales de arsénico (V) fueron de hasta 300 000 $\mu\text{g/L}$. El pH óptimo es cercano a 7 y los tamaños de partícula se encuentran entre 0,6-4 mm.

Se ha probado también el recubrimiento con aluminio, en el caso de la pómez y la zeolita, alcanzando porcentajes de remoción de 71 y 96% respectivamente, a una concentración inicial de 250 $\mu\text{g/L}$ igualmente el pH óptimo se encuentra en 7 y el tamaño de partícula es de 0,3mm (Nasserri & Heidari, 2012; Sylvie, 2007). Actualmente en el Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR) se está trabajando en el estudio de piedra pómez recubierta con diferentes óxidos de hierro para la remoción de As^{5+} .

También se han probado tratamientos de acidificación con el fin de aumentar el área superficial y la composición de los materiales, por ejemplo la laterita se ha acidificado con ácido sulfúrico y el lodo rojo con HCl, logrando capacidades de adsorción de alrededor de 900 $\mu\text{g/g}$ y porcentajes de remoción muy cercanos al 100% (Altundoğan, Altundoğan, Tümen, & Bildik, 2002; Glocheux, Pasarín, Albadarin, Allen, & Walker, 2013) (Cuadro 2.2). Para el caso del pH si se dan variaciones importantes pues en uno de los casos el ideal fue de 3,5 y en el otro de no mayor a 7,4.

De manera general según los estudios del Cuadro 2.2 las capacidades de adsorción son mayores a 900 $\mu\text{g/g}$ y los porcentajes de remoción cercanos al 100%, el pH óptimo es similar a 7 y los tamaños de partículas se encuentran entre 0,25-4 mm.

2.3.1.3 Adsorbentes naturales y de bajo costo adquisitivo

Aunque se conocen varios adsorbentes eficientes en la remoción de arsénico los cuales son comercialmente disponibles, muchos de ellos pueden ser de difícil acceso o alto costo adquisitivo. Por tal razón se han analizado materiales naturales sin ningún tipo de modificación y productos residuales de diferentes procesos. La idea es aprovechar los recursos locales que representen un costo menor. El Cuadro 2.3 resume algunos de los estudios sobre materiales naturales utilizados en la adsorción de As (V) en agua.

Cuadro 2.3 Materiales de origen natural y bajo costo adquisitivo utilizados en la remoción de arsénico por medio de adsorción

Material	Capacidad adsorción (µg/g)	Concentración Inicial de As⁵⁺ (µg/L)	pH	Tamaño partícula (mm)	Tiempo Contacto (horas)	Temperatura (°C)	Composición principal (%)	Referencia
Laterita	301,2	250 – 5000	7,0	<0,075	72	-	Al ₂ O ₃ 56,55 Fe ₂ O ₃ 26,2 TiO ₂ 4,22	(Glocheux et al., 2013)
Lodo Rojo	513,0	2500- 30 000	-	<0,075	-	25	Fe ₂ O ₃ 36,94 Al ₂ O ₃ 20,39 TiO ₂ 4,98	(Altundoğan et al., 2002)
Oxisol	3200 ,0	-	5,5	<0,037	24	25±0,5	Óxidos de Al 26; Óxidos de Fe 11; Alumino-silicatos 16	(Ladeira & Ciminelli, 2004)
Turba	Despreciable	5000- 300 000	-	-	24	-	Fe 0,28-0,42	(Anson, Klavins, & Viksna, 2013)
Cemento hidratado	1920,0	100-1000	7	1,4-3	1	25±3	Ca, Mg, Al, Silicato	(Bibi et al., 2014)
Polvo de mármol	40,0	100-1000	7	0,05	1	25±3	Fe ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃	(Bibi et al., 2014)
Polvo de ladrillo	40,0	100-1000	8	<0,3	1	25±3	-	(Bibi et al., 2014)
Goethita	12400,0	-	5,5	<0,037	24	25±0,5	Óxidos de Fe 87 Óxidos de Al 5	(Ladeira & Ciminelli, 2004)

Continuación Cuadro 2.3

Material	Capacidad adsorción (µg/g)	Concentración Inicial de As⁵⁺ (µg/L)	pH	Tamaño partícula (mm)	Tiempo Contacto (horas)	Temperatura (°C)	Composición principal (%)	Referencia
Goethita	9300	220	7,5	0,460	-	25	Fe 34,04	(Paredes, 2012)
Magnetita	243	0-33700	8	12 nm	24	-	-	(Yean, Cong, Yavuz, Mayo, Yu, Kan, et al., 2005)
Magnetita	749	0-33700	6,1	300 nm	24	-	-	(Yean, Cong, Yavuz, Mayo, Yu, Kan, et al., 2005)
Magnetita	6,614	1500	6,5	0,1	48	-	-	(Kumwenda, 2009)
Magnetita	120	100-2000	7	0,037	24	30	Fe 71,49	(Randhawa, Murmu, Tudu, & Sau, 2014)
Hematita	170	100-2000	7	0,125	24	30	Fe ₃ O ₄ 0,91 Fe ₂ O ₃ 98,16 FeO 0,22	(Randhawa et al., 2014)
Hematita	218,8	10000	4,2	0,1	35 min	20	Fe ₂ O ₃ 80,80 FeO 1,49 SiO ₂ 4,00	(Singh, Prasad, & Rupainwar, 1996)

Continuación Cuadro 2.3

Material	Capacidad adsorción ($\mu\text{g/g}$)	Concentración Inicial de As^{5+} ($\mu\text{g/L}$)	pH	Tamaño partícula (mm)	Tiempo Contacto (horas)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Composición principal (%)	Referencia
Feldespató	207,9	10000	4,2	0,1	1	20	Al_2O_3 19,64 Fe_2O_3 0,64 SiO_2 65,98	(Singh et al., 1996)
Feldespató	182,4	10000	4,2	0,125	1	30	SiO_2 65,98 Al_2O_3 19,64 Fe_2O_3 0,64	(Singh et al., 1996)
Gibbsita	4600,0	-	5,5	<0,037	24	25 \pm 0,5	Óxidos de Aluminio 90 Óxidos de hierro 1,5	(Ladeira & Ciminelli, 2004)
Caolinita	230,0	-	5,5	<0,037	24	25 \pm 0,5	Alumino-silicatos	(Ladeira & Ciminelli, 2004)

Inicialmente se presentan suelos como la laterita, lodo rojo, y oxisol. Los dos primeros alcanzaron capacidades de adsorción entre 300-500 $\mu\text{g/g}$ al usar partículas de 0,075 mm, mientras que el oxisol presenta una capacidad de adsorción de 3200 $\mu\text{g/g}$ al usar partículas de 0,037 mm. La composición de estos suelos es mayoritariamente de óxidos de hierro seguida de óxido de aluminio y pequeñas cantidades de óxidos de titanio.

Otro tipo de adsorbentes de bajo costo son los de residuos de procesos, tales como los polvos de mármol y ladrillo, cemento, cenizas y turba (Cuadro 2.3). Para este tipo de materiales la capacidad de adsorción es menor en comparación a los suelos, en algunos casos como el de la turba es despreciable, mientras que para los polvos de mármol y ladrillo es de tan solo 40 $\mu\text{g/g}$. Solamente el cemento hidratado presenta una capacidad mayor de 1920 $\mu\text{g/g}$. Los tamaños de partícula son muy variables, van desde 0,05 mm (para el polvo de mármol) hasta 3mm en el caso del cemento. Los tiempos de contacto, las temperaturas y concentraciones de arsénico usadas para los polvos y el cemento fueron de 1 hora, 25°C y 100-1000 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, mientras que los pH óptimos se encuentran entre 7 y 8. La composición de los mismos no es muy especificada en los estudios; se mencionan que la turba y el polvo de mármol contienen óxidos de hierro.

Finalmente el tipo de adsorbente natural más utilizado son los minerales, dentro de estos encontramos una gran variedad (Cuadro 2.3). La goethita es el que presenta la mayor capacidad de adsorción entre 9300-12400 $\mu\text{g/g}$ para tamaños de partícula de 0,460 mm y 0,037 mm respectivamente y pH de 5,5 y 7,5. El contenido de este mineral es mayoritariamente de hierro, alcanzando hasta el 87% para la goethita que logró obtener una adsorción de 12400 $\mu\text{g/g}$. Otro mineral rico en hierro que ha sido estudiado es la magnetita con capacidades de adsorción variables que van desde 6,6 $\mu\text{g/g}$ (para partículas de 0,1mm, tiempo de contacto de 48 horas y pH óptimo de 6,5) y en algunos otros casos las capacidades de adsorción alcanzadas son de 243 y 749 $\mu\text{g/g}$ para partículas de tamaño nanométrico, en estos casos se trabajaron el tiempo de equilibrio de 24 horas, alcanzando valores de pH óptimos de 6,1 y 8. La hematita por otro lado con contenido de hierro de hasta 80,80%, ha presentado capacidades de adsorción entre 170-218,8 $\mu\text{g/g}$, los tamaños de partícula van desde 0,027-0,125 mm, logrando capacidades de adsorción mayores conforme mayor es el tamaño. Los tiempos de equilibrio resultaron ser muy cortos, incluso de 10 minutos, las temperaturas entre 20-30°C y pH de 4,2 y 7 (presentando mejores adsorciones a pH ácido).

El feldespato mineral rico en aluminio y silicato presenta capacidades de adsorción cercanas a los 200 $\mu\text{g/g}$ al usar partículas de 0,1 mm, alcanzando el equilibrio después de una hora y pH óptimo de 4,2.

Por otra parte, materiales como la caolinita, y la gibbsita compuestas de aluminosilicatos y óxidos de aluminio respectivamente, alcanzaron porcentajes de remoción de 230 y 4600 $\mu\text{g/g}$ a tamaños de partícula de 0,037 mm. Ambos materiales con tiempos de equilibrio de 24 horas, temperatura de 25°C y pH de 5,5.

2.3.1.4 Criterios de selección de adsorbentes

Son muchos los adsorbentes estudiados, pero al momento de seleccionar uno como medio para remover arsénico se deben de tomar en cuenta varios criterios. Inicialmente la capacidad de adsorción del material, pues como se observa en los Cuadros 2.2 y 2.3 materiales como la goethita puede llegar a remover hasta 12400 $\mu\text{g/g}$ (Ladeira & Ciminelli, 2004), mientras que el polvo de mármol y ladrillo tan solo 40 $\mu\text{g/g}$ (Bibi et al., 2014). Para poder determinar si un material presenta una baja, media o alta capacidad de adsorción, se puede seguir como guía lo estipulado por Sihna et al (2011), donde establece que una baja capacidad de adsorción es aquella menor a 500 $\mu\text{g/g}$, una moderada se encuentra entre 500-1000 $\mu\text{g/g}$, mg/g y una mayor a 1000 $\mu\text{g/g}$, es considerada como alta. Generalmente materiales sintéticos son los que presentan las capacidades de adsorción más altas, mientras que la mayoría de los materiales de bajo costo presentan capacidades bajas. No obstante, en el caso de los materiales de bajo costo, también se encuentran algunos con capacidades medias y altas, tales como la magnetita y el lodo rojo (capacidades medias) y la goethita, gibbsita, el oxisol y el cemento hidratado (capacidades altas).

La composición también juega un papel importante, muchos de los materiales presentados tienen un alto contenido en óxidos de hierro y aluminio, alcanzando hasta 87% de óxidos de hierro para el caso de la goethita y 90% de óxidos de aluminio en la gibbsita. Por el contrario materiales ricos en óxidos de silicio como el feldespato o materiales con presencia despreciable de óxidos de hierro y aluminio como la turba presentan las menores capacidades de remoción. Buamah (2009) afirma que los mejores adsorbentes son los ricos en óxidos/hidróxidos de hierro.

El tamaño de las partículas (granular o polvo) y su facilidad de trabajarlo en un determinado sistema de remoción debe ser considerado. Por ejemplo, los materiales en polvo, aunque alcanzan equilibrios de adsorción más rápidos, no pueden ser utilizados en sistemas de lecho fijo, debido a la alta resistencia que oponen al flujo, por lo que se debe de utilizar una mayor cantidad y no se pueden regenerar (Worch, 2012). Mientras que los adsorbentes en estado granular son más fáciles de trabajar especialmente en tratamientos de punto de uso, pueden ser regenerados, aunque en algunos casos el material requiere de un proceso de granulación (Baig et al., 2013).

El pH al que funcionan debe ser de vital consideración, pues se necesitan materiales que remuevan arsénico a un pH de 6,5-8,5 (rango para agua de consumo humano). Materiales como el feldespato, caolinita, oxisol, gibbsita se estudiaron a pH de 5,5.

También se deben de considerar como criterios en la selección de adsorbentes el costo de adquisición, facilidad de obtención y la capacidad de regeneración (Baig et al., 2013). Además, es importante tomar en cuenta el impacto al ambiente al momento de obtener el material, costos de transporte y la disponibilidad.

2.4 ADSORCIÓN DE ARSÉNICO

2.4.1 Factores que afectan la adsorción de arsénico en solución acuosa

El proceso de adsorción se puede ver afectado por varias condiciones. Dentro de las más importantes, se encuentran el pH del medio acuoso, temperatura, área superficial, composición química del adsorbente y del agua a tratar. El pH puede causar variaciones en la carga de la superficie del adsorbente así como variar la especiación en la cual se encuentre el arsénico (Bibi et al., 2014; Holl & Litter, 2010) (ver Figura 2.1). El As^{5+} es mayormente adsorbido por materiales ricos en hierro, esto debido a que el As^{5+} forma parte de compuestos con carga negativa que serán mayormente adsorbido por compuestos metálicos con carga positiva (Baskan & Pala, 2014; Glocheux et al., 2013). A diferencia de compuestos con carga neutra de los cuales se encuentra formando parte el As^{3+} a dichos valores de pH (Baskan & Pala, 2014; Glocheux et al., 2013)

Según Worch (2012) la adsorción física es un proceso exotérmico, por lo que un aumento en la temperatura ocasiona que la cantidad de material adsorbido sea decreciente.

Al ser la adsorción de arsénico una adsorción física se ve afectada negativamente por aumentos en la temperatura. Sin embargo pequeñas variaciones en la misma no afectan significativamente la adsorción (Paredes, 2012)

El área superficial, es el área total disponible para la adsorción, por lo que entre mayor sea esta mejor la capacidad de adsorción de un material (Paredes, 2012).

La composición química del adsorbente determina la eficiencia en la adsorción. Adsorbentes ricos en óxidos/hidróxidos de metales, principalmente de hierro, aluminio, manganeso y titanio son los principales metales adsorbentes de compuestos de arsénico (Buamah, 2009)

La composición química del agua a tratar puede afectar la capacidad de adsorción. Hay especies que actúan como interferencias al competir por sitios de adsorción con el arsénico, disminuyendo la posibilidad de que el mismo sea adsorbido (Amy et al., 2005). Iones como el silicato, cloruro, bicarbonato y sulfatos y nitratos pueden afectar levemente la adsorción (dependiendo del material adsorbente) (Anson et al., 2013; Xu, Nakajima, & Ohki, 2002). El fosfato, ha sido determinado como la interferencia más importante en la remoción de arsénico (Anson et al., 2013; Mohan & Pittman, 2007; Xu et al., 2002). La presencia de materia orgánica puede ocasionar que el equilibrio de adsorción se retrase (Anson et al., 2013; Mohan & Pittman, 2007)

2.4.1.1 Isotermas de adsorción

Una de las maneras de estudiar la capacidad de adsorción de los materiales es por medio de un ajuste gráfico de los datos de cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la cantidad de soluto que queda presente en la disolución una vez que se ha alcanzado el equilibrio, a temperatura constante (C. N. Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003). A partir de la representación gráfica se puede estudiar el comportamiento de las curvas que se genera. Este tipo de curvas se llaman isotermas de adsorción. Existen diferentes modelos matemáticos para representar el proceso de adsorción. Los más utilizados son el modelo lineal, el de Langmuir y Freundlich.

Los parámetros que se estudian en el proceso son la densidad de adsorción “Q” (masa adsorbato/masa adsorbente), la concentración del adsorbato en el equilibrio “C” (masa

adsorbato/volumen total) y el coeficiente de distribución sólido/líquido “K” (C. Sawyer et al., 2003). Estos parámetros corresponden a la relación lineal:

$$Q = KC \quad (1)$$

La isoterma de Langmuir se presenta cuando se da una adsorción simple en una monocapa y se describe por medio de la ecuación:

$$Q = Q_m \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

Q_m =cantidad máxima de adsorbato requerido para saturar una unidad del masa del adsorbente (masa adsorbato/masa del adsorbente)

K =medida de afinidad del adsorbato por el adsorbente

La isoterma de Freundlich se puede derivar de la isoterma de Langmuir. Se asume que hay múltiples sitios de adsorción actuando en paralelo, cada sitio exhibe una energía libre de adsorción diferente. Se aplica para adsorciones en multicapa, esta definida por:

$$Q = K_{ads} C^{1/n} \quad (3)$$

K_{ads} = factor de capacidad, entre mayor su valor mayor la capacidad de adsorción del material y viceversa

n = exponente de Freundlich, índice de diversidad de energías libre asociadas a la adsorción del adsorbato.

Para los 2 últimos casos, se deben de linealizar las ecuaciones, de la siguiente manera:

Isoterma de Langmuir:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m * K} * \frac{1}{C} \quad (4)$$

Isoterma de Freundlich:

$$\text{Log } Q = \text{Log } K_{ads} + \frac{1}{n} \text{Log } C \quad (5)$$

Se escoge el modelo que mejor se ajusta a partir del coeficiente de correlación lineal (R^2) y dependiendo del modelo es posible conocer el valor de las constantes n , K , K_{ads} y Q_m , las cuales permiten conocer la calidad del adsorbente para la remoción del arsénico (Sawyer et al., 2003)

3 MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se describen en detalle los procedimientos utilizados en el trabajo. Se eligieron y recolectaron cuatro materiales para estudiar su utilidad como adsorbentes de arsénico en agua. Se realizó una jerarquización de los mismos a partir de un análisis multicriterio. Se definió un tamaño de partícula a trabajar para cada material. Se caracterizaron física y químicamente los materiales. Finalmente se realizaron estudios preliminares de adsorción.

3.1 SELECCIÓN, OBTENCIÓN Y JERARQUIZACIÓN DE POSIBLES MATERIALES ADSORBENTES

3.1.1 Selección y obtención de posibles materiales adsorbentes

Se realizó una investigación bibliográfica y la consulta a un geólogo experto, para identificar materiales que pueden ser potenciales adsorbentes de arsénico en agua. Se tomaron como criterio de selección:

- *Ubicación:* Debían de encontrarse en Guanacaste, Costa Rica, cerca de las zonas afectadas por la presencia de arsénico en agua.
- *Contenido:* Materiales que teóricamente contengan óxidos de hierro,

Una vez realizada la selección de los materiales se determina el lugar específico de la región guanacasteca donde se pueden encontrar. Se recolectaron en sacos donde se pudiera almacenar material suficiente para todas las pruebas de caracterización e isotermas.

3.1.2 Jerarquización de materiales adsorbentes

La jerarquización gris de análisis relacional es un método híbrido que utiliza el Proceso Analítico Jerárquico (AHP por sus siglas en inglés; de ahora en adelante PAJ), expuesto por Romero (1996), Sánchez (2003) y Saaty (2008) y el Análisis Relacional Gris GRA, por sus siglas en inglés; de ahora en adelante ARG) trabajado por Zeng et al (2007). Este método se utiliza en la toma de decisiones multicriterio con criterio científico razonable (Zeng et al, 2007). En este estudio se utilizó para determinar cuál de los materiales en estudio es la mejor opción para ser utilizado como adsorbente tomando en cuenta criterios

económicos, técnicos y ambientales y no solamente la capacidad de adsorción, la cual será evaluada posteriormente en este trabajo. El Cuadro 3.1 muestra las etapas y los respectivos pasos que se aplicaron en el presente trabajo.

Cuadro 3.1 Etapas y pasos del proceso analítico jerárquico basado en la publicación de Zeng et al, 2007

	Etapas	Pasos	Observaciones
	Conceptual	1. Formular de objetivo	Seleccionar un adsorbente para remover arsénico
		2. Establecer criterios	Económico, Técnico, Ambiental
		3. Establecer indicadores para cada criterio	Económico: Costo de Acarreo y Costo de Adquisición
			Técnico: Composición Química y Disponibilidad
			Ambiental: Método de Extracción
4. Elaborar el modelo conceptual	Ver Figura 3.1		
Proceso Analítico Jerárquico	Consulta a expertos	1. Entrevista a expertos	Ver entrevista en Apéndice 4
		2. Comparación de criterios e indicadores en pares utilizando la escala de números absolutos	Ver Apéndice 3, Cuadro A.3.1.
	Análisis de consultas a expertos	1. Análisis de frecuencias de las comparaciones de los expertos	
		2. Matriz de Comparación "A"	
		3. Cálculo de W unitarios y RI	Ver cálculos en Cuadro A.3.2. RI debe ser <10%
		4. Matriz resumen A	
	Análisis Relacional Gris		1. Matriz de Comparación "C"
		2. Normalización de Matriz "C"	Ver Apéndice 3, Cuadro A.3.4 y ecuaciones A.1 y A.2
		3. Primer coeficiente relacional gris	Ver Apéndice 3, ecuación A.3
		4. Segundo coeficiente relacional gris	Relaciona cada indicador con su $W_{unitario}$ y se normaliza según la fórmula A.3
		1. Coeficiente relacional gris integrado	Relaciona cada $W_{unitario}$ de los criterios con la matriz del segundo coeficiente relacional gris

El costo de acarreo es el costo de transportar el material desde donde se encuentra hasta el punto de uso. El costo de adquisición, es el precio de compra del material. La composición química evalúa que los materiales estén formados por compuestos que remuevan arsénico y que no dañen la salud. La disponibilidad es si se puede adquirir

fácilmente o si se tiene que extraer por el usuario. Por último método de extracción es el impacto al ambiente cuando se extrae. La Figura 3.1 muestra el modelo conceptual.

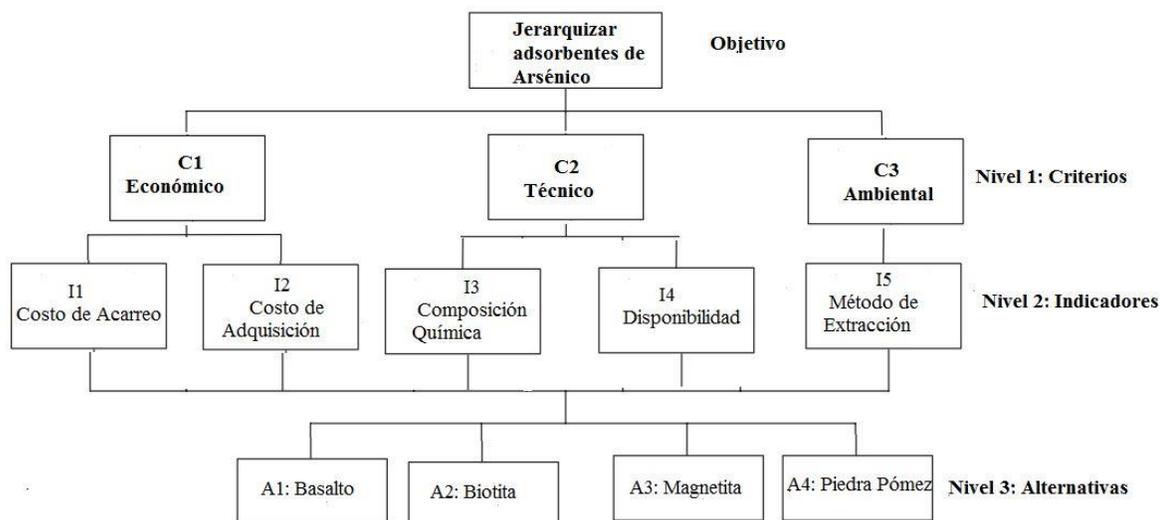


Figura 3.1 Modelo conceptual de decisión jerárquica para selección de material adsorbente

Las entrevistas se hicieron a 6 expertos en el área: un geólogo consultor independiente, al Coordinador de Laboratorios y al Gerente Técnico de proyectos regionales de la empresa “Ingeniería Técnica de Proyectos”, especialistas en agregados. Además, al director de Investigación Aplicada del AyA y a un ingeniero del departamento de Desarrollo Físico también el AyA, ambos especialistas en el tema de remoción de arsénico. Finalmente a un ingeniero en Construcción, especializado en extracción de materiales.

Cuadro 3.2 Matriz de comparación "C" teórica.

Criterio	Indicadores	Unidades
C1	I1	colones/12 m ³
	I2	colones/m ³
C2	I3	Excelente, buena, moderada, pobre o muy pobre
	I4	Alta, Media, Baja
C3	I5	No destructivo, medianamente destructivo, altamente destructivo

Nota: Las escalas de I3, I4 y I5 son de elaboración propia.

El Cuadro 3.2 muestra la matriz de comparación “C” teórica para los indicadores. Para el costo de acarreo (I1) se calculó la distancia entre el punto de recolección de cada material

y el centro de Bagaces (punto de referencia), la cual fue calculada de acuerdo a las coordenadas de GPS tomadas durante la recolección de los materiales. Se obtuvieron cotizaciones para vagonetas de 12m³ de empresas dedicadas al transporte de agregados en la zona de Guanacaste, se promediaron los costos cotizados para cada material. El costo de adquisición (I2) se obtuvo al consultar en los tajos de donde se obtuvieron el basalto y la piedra pómez el costo por m³, si se recolectaron de lugares públicos se consideró costo nulo.

La composición química (I3) se asigna de acuerdo a los compuestos teóricos que contiene el material, clasificándola en excelente (0,9), buena (0,7), moderada (0,5), pobre (0,3) o muy pobre (0,1). La disponibilidad (I4) se clasifica como alta (3), media (2) o baja (1). Finalmente el método de extracción (I5) se clasifica como no destructiva (1), medianamente destructiva (2) o muy destructiva (3), esto considerando por ejemplo, si se extrae de un tajo legal o un lugar público donde no se ha comprobado el daño al ambiente.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.2.1 Caracterización física de los materiales crudos

Inicialmente se realizó una caracterización física de los materiales en estudio en su estado natural. La caracterización consistió en 2 pruebas: determinación de limos y arcillas y el estudio granulométrico, ambos son resumidas en el Cuadro 3.3. Ambas pruebas se realizaron en el Centro de Investigación en Vivienda y Construcción (CIVCO) tomando como base lo establecido en las normas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés). Es importante señalar que la biotita estaba en trozos grandes, pero para poder ser estudiada se trituró con maso hasta obtener partículas de menor tamaño.

Cuadro 3.3 Pruebas realizadas para caracterización física de los materiales crudos

Prueba y norma utilizada	Procedimiento	Cálculo
Determinación de materiales más finos al tamiz No 200 (75 µm), en agregados minerales por medio de lavado (limos y arcillas): ASTM C117 “Standard Test Method for Materials Finer than 75-µm (No 200) Sieve in Mineral Aggregates by Washing” (ASTM, 2013)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se secó la muestra hasta peso constante (a 110±5°C). 2. Se lavó con agua de cañería. Se hizo pasar el agua del lavado a través de los tamices No. 16 y No. 200 (el No. 16 en la parte superior), evitando que partículas grandes se fueran junto con esta agua decantada, en caso de que esto sucediera las mismas quedaron atrapadas en los tamices y se devolvieron a la olla. 3. Se repitió hasta que el agua quedó completamente clara. 4. Se llevó al horno hasta alcanzar peso constante (a 110±5°C). 	$A = [(B - C)/B] * 100 \text{ (7)}$ <p>Donde:</p> <p>A = Porcentaje de material más fino que el tamiz No 200 (%).</p> <p>B = Masa seca original de la muestra (g).</p> <p>C = Masa seca de la muestra luego del lavado, (g).</p>
Granulometría: ASTM C136 “Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates” (ASTM, 2006)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se utilizó la misma muestra seca y lavada del estudio granulométrico. 2. Se trabajó con 7 tamices No: 4, 8, 16, 30, 50, 100 y 200, que se agitaron manualmente. 3. Se pesó el material retenido en cada uno de los tamices y se confirmó que la suma de estas masas no variara en más del 0,3% con respecto a la masa seca inicial utilizada. 	Se tabularon los datos para conocer porcentajes retenidos y pasando de cada tamiz. Se construyó la curva granulométrica para calcular el tamaño efectivo (D ₁₀), D ₆₀ y el coeficiente de uniformidad (CU).

Se definió un tamaño de partícula que se trabajaría para cada material en los estudios posteriores. La elección se hizo tomando en cuenta los tamaños de partícula más abundantes en cada material (obtenidos del estudio granulométrico), así como los tamaños utilizados en estudios previos reportados en la literatura (ver Cuadros 2.2 y 2.3).

3.2.2 Caracterización química de materiales al tamaño de partícula definido

3.2.2.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los análisis de FRX se realizaron en el AYA, en el departamento de Gestión Ambiental. Se utilizó un equipo portátil utilizado para medir muestras en campo, pero la metodología y marca del equipo son datos confidenciales de la institución. Por lo que solamente se tuvo acceso a los resultados de las pruebas.

3.2.2.2 Difracción por Rayos X (DFX)

Los análisis se hicieron en el Laboratorio de Difractometría de la escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Se utilizó un difractómetro marca Panalytical modelo EMPYREAN y el software Highscore Plus para analizar la información. Se empleó un tubo de cobre como fuente de radiación ($\lambda=1,54060$). En el Apéndice 5, se muestra el equipo utilizado así como las condiciones de análisis para cada material.

3.2.3 Caracterización física de materiales al tamaño de partícula definido

3.2.3.1 Determinación de pH de los materiales

Para conocer el pH de los materiales sólidos en estudio se utilizó como base lo establecido en el método de la Environmental Protection Agency (EPA, por sus siglas en inglés) en su método 9045D: “Soil and waste pH” (EPA, 2004). Los materiales se secaron por 24 horas a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Se colocaron 20 g de material en un beaker y se adicionaron 20 mL de agua ultrapura. Posteriormente se colocó en un agitador magnético por 5 minutos, se dejó en reposo por una hora para que las partículas sedimentaran. Se midió el pH con un pHmetro HANNA HI 8424 previamente calibrado. La temperatura fue medida con una sonda de temperatura presente en el mismo pHmetro con incertidumbre $\pm 0,4^\circ\text{C}$. Las pruebas se realizaron 2 veces en días diferentes para una mayor confiabilidad en los resultados.

3.2.3.2 Potencial Zeta (PZ)

Este análisis se realizó en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional (POLIUNA). Debido a que los materiales son sólidos de tamaños entre 0,15-1,18 mm, inicialmente se formaron coloides, para lo cual se trituraron y se colocaron en agua destilada a una concentración de 1mg/L en tubos de plástico de 15 mL de capacidad. Las dispersiones se hicieron por medio de ondas de sonido en un equipo de ultrasonido MISONIX Ultrasonic Liquid Processors a 50 W por 2 minutos. La parte superior de la muestra sometida a este proceso fue tomada para hacer los análisis de PZ. Se realizaron mediciones del tamaño de

las partículas dispersadas y posteriormente del PZ, ambas determinaciones se hicieron por medio del equipo Zetasizer Nano Series, el mismo se muestra en el Apéndice 5.

3.2.3.3 Área superficial BET

Los análisis se realizaron en el laboratorio de química física de la Universidad de Costa Rica, por medio del método de isoterma de BET. El equipo utilizado fue confeccionado por el profesor Dr. Erick Castellón. La Figura 3.2 muestra el esquema del equipo. La muestra se depositó en un tubo de vidrio de volumen conocido. El tubo se colocó en el equipo, donde inicialmente se desgasificó al someterlo al vacío generado por una bomba. Además se mantuvo a una temperatura entre los 100 y 120°C utilizando un calentador de manta. Una vez desgasificada la muestra se determinó la masa de material. El tubo con la muestra se colocó nuevamente en el equipo y se sumergieron dentro de un recipiente que contiene nitrógeno líquido a aproximadamente 77 K (-196°C). Se adicionó helio al sistema para conocer el volumen del equipo que está siendo ocupado por la muestra. Se purgó el equipo varias veces para eliminar el helio del sistema y llenarlo de nitrógeno gaseoso. Se agregó nitrógeno gaseoso de manera controlada para que fuera adsorbido por la muestra y determinar la cantidad que adsorbe.

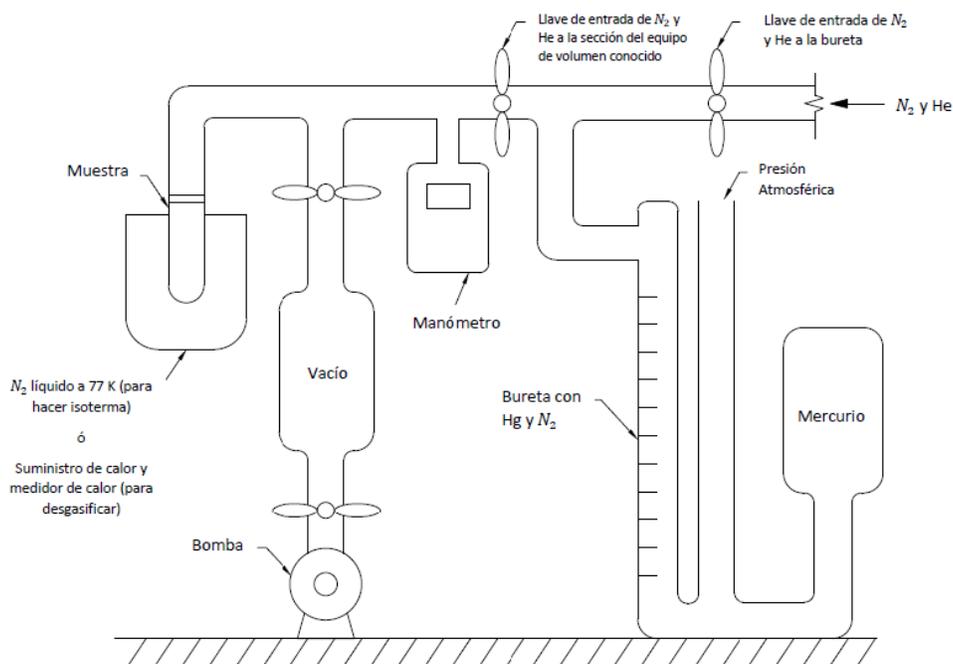


Figura 3.2 Esquema de equipo utilizado en medición de área superficial BET

La adición de nitrógeno gaseoso y de helio, se da al aumentar la cantidad de mercurio líquido que hay en el sistema, el cual desplaza el nitrógeno y helio, para que entren a la parte del equipo de volumen conocido y así también llegue a la muestra, la cual adsorbe el nitrógeno. El helio no es adsorbido por el material, es por esto que se utiliza solamente para medir el volumen que ocupa la muestra. En ambos casos se tomaron varios puntos de adsorción hasta llegar a una presión de -200 mmHg (medida con un manómetro digital). En el Apéndice 5 se muestran la fotografía del equipo real utilizado y en el Apéndice 8 se muestran las ecuaciones y procedimiento para el cálculo del área superficial.

3.3 ESTUDIOS PRELIMINARES DE ADSORCIÓN

3.3.1 Preparación de cristalería

Estas pruebas se realizaron en las instalaciones del Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA) y el Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQUIATEC), ambos ubicados en el Instituto Tecnológico de Costa Rica. Para evitar contaminación cruzada de arsénico, la cristalería, recipientes para isotermas y recipientes de almacenamiento de muestras se lavaron como lo especifica la Figura 3.3.

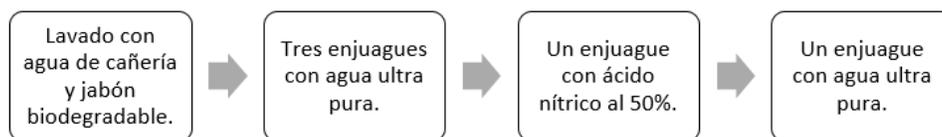


Figura 3.3 Procedimiento de lavado de cristalería

3.3.2 Preparación de muestras

Se utilizó agua ultrapura con una concentración de arsénico aproximada de 200 $\mu\text{g/L}$, preparada a partir de una disolución madre de 50 mg/L , proveniente de un patrón de 999 mg/L de As (V). Las muestras fueron preparadas en recipientes de plástico de 500 mL. A cada recipiente se le adicionaron 200 mL de agua con 200 $\mu\text{g/L}$ de As^{5+} y una determinada masa de material (previamente secada por al menos 20 horas a 110 $^{\circ}\text{C}$). El pH se ajustó haciendo uso de HCl 3 molar, NaOH al 10% y buffer N,N-Bis-ácido (2-hidroxietil)-2-

aminoetanosulfónico (BES) en concentración 2mM según recomienda Amy et al. (2005). Se utilizó un pHmetro marca HANNA HI 8424 con incertidumbre $\pm 0,02$. Se verificó que el mismo estuviera previamente calibrado, con los buffers 4 y 7. Se tomó para cada estudio un control.

Los recipientes contenedores de las muestras, se colocaron en un agitador orbital marca HOTECH INSTRUMENTS CORP 702R, a una temperatura de $25,00 \pm 0,25^{\circ}\text{C}$ y una agitación de $125 \pm 1\text{rpm}$ (para la piedra pómez fue de $100 \pm 1\text{rpm}$). Esta agitación resultó apropiada para evitar que el material se acumulase en el centro del recipiente. En el Apéndice 5 se muestra el equipo en el momento en que las muestras son agitadas.

Se realizaron estudios preliminares para cada material, para determinar:

- a. Tiempo de equilibrio: Se tomaron muestras a los 0, 10, 30 y 60 min, así como a las 3, 24 y 48 horas.
- b. Relación sólido/líquido: Se trabajaron 3 concentraciones de material, 1, 5 y 20 g/L (0,2, 1 y 4 g respectivamente). Para la piedra pómez se usaron 12,5 g/L (2,5 g) en lugar de los 20 g/L.

Se prepararon 3 recipientes para cada una de las concentraciones de material. De cada recipiente se tomaron 2 muestras (cada una de 5ml) a los diferentes tiempos, esto para no alterar mucho la relación sólido/líquido inicial. Se midió el pH al inicio y final de la prueba. Las muestras se trataron como lo indican las secciones 3.5.1 y 3.5.2. A partir de este estudio se evaluó la capacidad para remover arsénico de cada material.

3.3.3 Preparación de muestras para la determinación de arsénico

Las muestras se filtraron a través de papel filtro de nitrato y celulosa marca Sartorius con porosidad de $0,45\mu\text{m}$. Las muestras se preservaron con base en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Amy et al., 2005). Se almacenaron en recipientes de plástico de 50 mL o en frascos de vidrio color ámbar de 125 mL. Se agregó 1 gota de HNO_3 50%, se agitaron para homogenizar el contenido y se refrigeraron a 4°C hasta ser analizadas.

En caso de que las muestras que se encontraban refrigeradas, estas se ambientaron antes de ser preparados para el análisis. En balones aforados de 25,00 mL se colocaron 2,50 mL de la muestra, 2,50 mL de HCl y 2,50 mL de disolución reductora al 50% v/v (yoduro de potasio al 5% m/v y ácido ascórbico al 5% m/v). Se agitaron para homogenizar el contenido y se dejan en reposo durante 45 minutos para lograr la reducción del As (V) al As (III). Transcurridos los 45 minutos se aforaron con agua ultrapura.

3.3.4 Análisis de arsénico

Para determinar el contenido de arsénico en el agua, se utilizó espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros con base en lo establecido en el Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water en su sección 3114 b. Inicialmente se elaboró una curva de calibración a 7 diferentes niveles de concentración (5,40 80, 100, 120, 160 y 200 ppb). Los patrones se prepararon con 5 mL de disolución de arsénico (a cada nivel de concentración), 5 ml de la disolución reductora y 5 mL de HCl concentrado. Se agitaron para homogenizar el contenido y se dejaron en reposo durante 45 minutos posteriormente se aforaron a 50 mL con agua ultrapura. Cada día de análisis se realizó una verificación de la curva con al menos 3 patrones a diferentes niveles de concentración, además de medir un estándar de 10 ppb. Se utilizó el espectrofotómetro marca Perkin Elmer AAnalyst 800, ubicado en el CEQUIATEC y se muestra en el Apéndice 5.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas. Se presenta un análisis de jerarquización de materiales según un análisis multicriterio. Se muestran los resultados de la caracterización física y química de los materiales. También se presentan los resultados de los estudios previos de adsorción para cada material

4.1 SELECCIÓN, OBTENCIÓN Y JERARQUIZACIÓN DE POSIBLES MATERIALES ADSORBENTES

4.1.1 Selección y obtención de posibles materiales adsorbentes

Los materiales seleccionados se encuentran en la provincia de Guanacaste, en lugares cercanos a las zonas afectadas (Figura 4.1). Se seleccionó material basáltico proveniente de Cerro Chopo, el cual es considerado como material piroclástico, es decir de origen volcánico (de ahora en adelante basalto), (Alvarado, Pérez, Vogel, Gröger, & Patiño, 2011). De las calles de Liberia se extrajo material rico en biotita (de ahora en adelante biotita). De playa Ocotal se obtuvo arena rica en magnetita (de ahora en adelante magnetita) (Denyer & Kussmaul, 2000). La piedra pómez se obtuvo del tajo Montenegro en Bagaces. En el Apéndice 1 se muestra la composición reportada en la literatura para cada material y lugares donde se puede encontrar en Costa Rica.

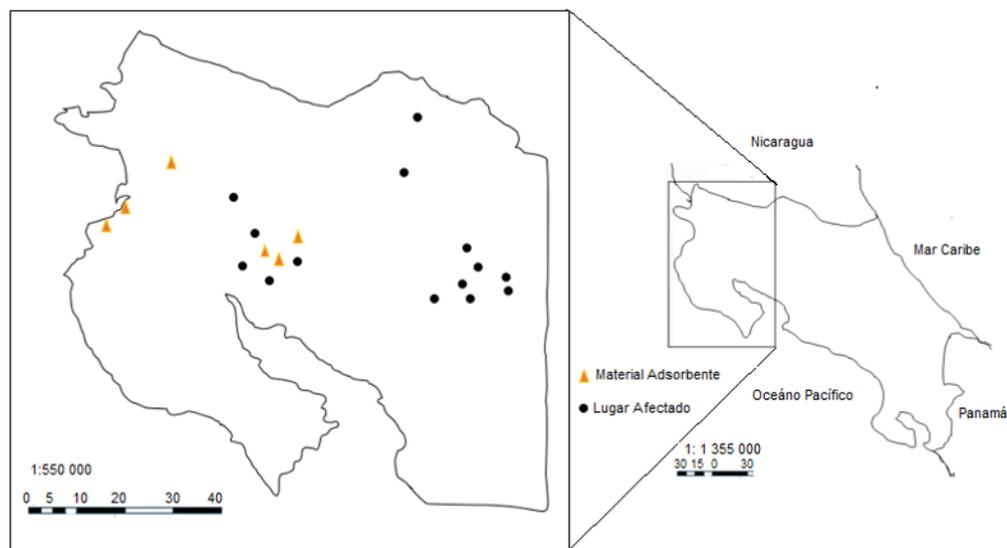


Figura 4.1 Principales lugares afectados por presencia de arsénico en agua en Costa Rica y punto de obtención de materiales seleccionados

Para todos los materiales se ha reportado que contienen óxidos de hierro. La Figura 4.2 muestra el aspecto de cada uno después de haber sido lavados y al tamaño de partícula seleccionado (estudio que se presenta más adelante). En el caso de la biotita, se presenta la forma en que se encuentra en la naturaleza y después de ser triturada con mazo.

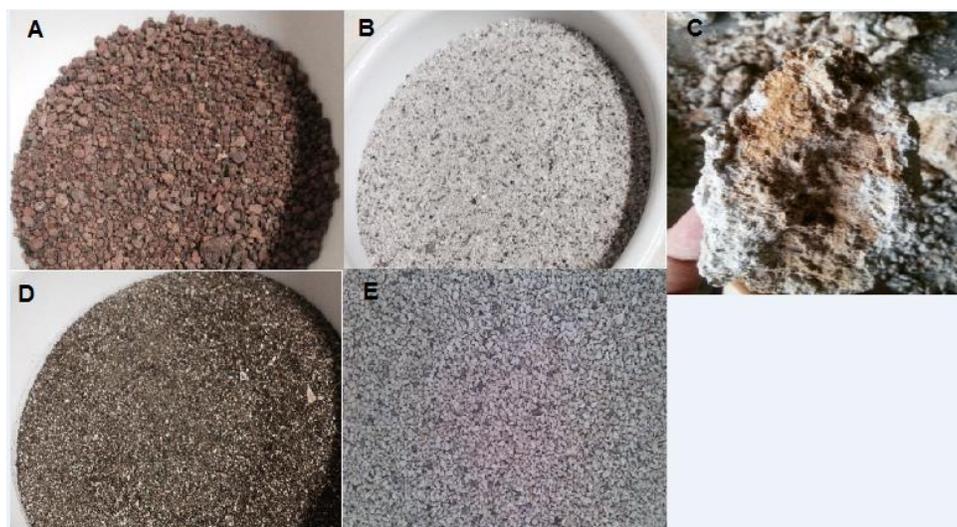


Figura 4.2 Materiales seleccionados como posibles adsorbentes A. Basalto B. Biotita triturada C. Biotita sin triturar D. Magnetita E. Piedra Pómez

4.1.2 Jerarquización de materiales adsorbentes

A partir de las opiniones de 6 expertos, al comparar por pares los criterios e indicadores seleccionados, se obtuvo la matriz resumen presentada en el Cuadro 4.1. Se obtuvo que el criterio ambiental es el que tiene un peso mayor con un W_{unitario} de 0.659, seguido por el criterio técnico y económico con $W_{\text{unitarios}}$ de 0.185 y 0.156 respectivamente. Así según los expertos al momento de seleccionar un material adsorbente de arsénico es de mayor importancia que el mismo no afecte el ambiente. Posteriormente se debe de buscar que sea de bajo costo y finalmente que cumpla con los requerimientos técnicos.

Cuadro 4.1 Matriz resumen de pesos para criterios e indicadores

Criterio	Peso	Posición	Indicadores	Peso	Posición
C1: Económico	0,156	3	I1: Costo Acarreo	0,125	2
			I2: Costo Adquisición	0,875	1
C2: Técnico	0,185	2	I3: Composición química	0,833	1
			I4: Disponibilidad	0,167	2
C3: Ambiental	0,659	1	I5: Método de Extracción	1,000	1

La comparación de los indicadores económicos muestra que el costo de adquisición fue catalogado por la mayoría de los expertos como de importancia muy fuerte y demostrada con respecto al costo de acarreo, obteniendo este un $W_{unitario}$ 7 veces más alto (0.875 contra 0.125). Para el caso de los indicadores técnicos la composición del material tiene una importancia fuerte con respecto a la disponibilidad y por lo tanto un $W_{unitario}$ 5 veces mayor (0.833 contra 0.167). Finalmente, como el criterio ambiental solo contempla un indicador, es catalogado como de igual importancia. Los cálculos completos para determinar la matriz resumen se muestran en el Apéndice 3.

Para cada una de las matrices de comparación “A” se realizó el cálculo de la Razón de Inconsistencia (RI), que mide el grado de incoherencia en que se incurre al calificar la importancia relativa a los criterios o indicadores. El RI debe de ser menor a 10% (Sánchez, 2003). El RI obtenido para la matriz de comparación “A” de los criterios, es de 0.025, es decir un 2,5%. Para los indicadores se obtiene un RI de cero, es decir no existe incoherencia en las respuestas. Esto debido a que la Consistencia Aleatoria (CA) es 0, cuando el “n” es 1 o 2, en este estudio se trabajó un “n” de 2. Al ser matrices de 2x2 uno de los niveles de la escala de valores absolutos es el inverso del otro (no hay lugar para incoherencias en las respuestas).

Ahora bien, ya se cuenta con una jerarquización de criterios e indicadores, obtenidos a partir de PAJ. El ARG integra dentro de sí, los resultados obtenidos en el PAJ y de esta forma obtener los coeficientes relacionales grises que permitirán la comparación final de las alternativas. A cada uno de los indicadores se les asignó un valor de acuerdo a la realidad de cada alternativa para generar una matriz de caracterización “C”. Los resultados son mostrados en los Cuadros 4.2 y 4.3.

Cuadro 4.2 Matriz de Comparación "C"

Criterio	Indicadores	A 1: Basalto	A 2: Biotita	A 3: Magnetita	A 4: Piedra Pómez
C1: Económico	I1: Costo Acarreo	53460	59400	132660	17280
	I2: Costo Adquisición	5700	1*	1*	80000
C2: Técnico	I3: Composición química	moderada	buena	buena	pobre
	I4: Disponibilidad	alta	baja	baja	alta
C3: Ambiental	I5: Método de Extracción	medianamente destruktiva	altamente destruktiva	altamente destruktiva	medianamente destruktiva

Cuadro 4.3 Matriz de Comparación "C" normalizada

Criterio	Indicadores	A 1: Basalto	A 2: Biotita	A 3: Magnetita	A 4: Piedra Pómez
C1: Económico	I1: Costo Acarreo	0,323	0,291	0,130	1,000
	I2: Costo Adquisición	0,000	1,000	1,000	0,000
C2: Técnico	I3: Composición química	0,714	1,000	1,000	0,429
	I4: Disponibilidad	1,000	0,333	0,333	1,000
C3: Ambiental	I5: Método de Extracción	1,000	0,667	0,667	1,000

Así para el costo de acarreo del basalto es de 53 460 colones (distancia de acarreo de 27 Km), la biotita 59 400 colones (distancia de acarreo de 30 Km), la magnetita cuesta transportarla 132 660 colones (distancia de acarreo 60 Km) y la piedra pómez requiere de 17 280 colones (distancia de acarreo 8Km). Todas las distancias tomaron el centro de Bagaces como punto de llegada. El costo de adquisición por cada m^3 es de 5 700 colones para el basalto y 80 000 colones para la piedra pómez. La biotita y magnetita se consideran sin costo pues se encuentran en espacios públicos.

En cuanto a la composición química del basalto se clasifica como moderada, la de la biotita como buena al igual que la magnetita y la de la piedra pómez como pobre, todo con base en la composición química teórica estudiada (ver Apéndice 1). La disponibilidad del basalto y la piedra pómez se tomaron de tajos donde ya está triturados y separados por tamaños por lo que se consideran altamente disponibles, mientras que la magnetita y la biotita al ser de una playa y las calles de Liberia, se consideran como de disponibilidad baja, pues para usarlas primero el usuario debería extraerlas. Finalmente el método de extracción se

clasificó como medianamente destructivo para el basalto y la piedra pómez pues se obtuvieron de un tajo legal, mientras que la biotita y magnetita se extrajeron de un lugar público donde no se ha comprobado el daño al ambiente, por lo que se clasificó como altamente destructivo. En el Apéndice 3 se muestra la matriz de caracterización “C”, así como el proceso para llegar a la matriz normalizada mostrada en a Figura 4.4.

El Cuadro 4.4 muestra el vector integrado de coeficientes relacionales grises (todos los cálculos para su obtención son presentados en el Apéndice 3). A partir del vector integrado de coeficientes relacionales grises que se puede observar que la biotita y magnetita se clasifican como los materiales más aptos para ser utilizados como adsorbentes en la región de Guanacaste, al ambos obtener un coeficiente relacional gris de 0.896, mientras que el basalto cuenta con un 0.553 y la piedra pómez 0,474, alcanzado las posiciones segunda y tercera respectivamente. Se observa que la magnetita y biotita son 1.6 y 1.8 veces más aptos como adsorbentes en comparación con el basalto y la piedra pómez respectivamente.

Cuadro 4.4 Vector integrado de coeficientes relacionales grises

	Alternativas	Coefficiente relacional gris	Posición
A 1	Basalto	0,553	2
A 2	Biotita	0,896	1
A 3	Magnetita	0,896	1
A 4	Piedra Pómez	0,474	3

Haciendo uso de la jerarquización gris de análisis relacional, se pudo determinar la biotita y magnetita son las mejores alternativas para ser utilizada como adsorbente de arsénico de bajo costo. No se tomó en cuenta dentro de los indicadores utilizados la capacidad de adsorción, pues la misma será analizada posteriormente por estudios de laboratorio. Además, es importante considerar que si bien un material puede ser bueno removiendo arsénico (alta capacidad de adsorción), también se deben de considerar otros criterios tales como: que represente el menor costo económico, que cumpla con las mejores especificaciones técnicas y que genere el menor impacto ambiental

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

4.2.1 Caracterización física de los materiales crudos

4.2.1.1 Determinación de materiales más finos al tamiz No 200 (75 μm)

Se realizó el ensayo para determinar la cantidad de materiales finos al tamiz conocidos como limos y arcillas. Los resultados son mostrados en el Cuadro 4.5

Cuadro 4.5. Porcentajes de limos y arcillas según la norma ASTM C-117 (ASTM, 2013)

Material	Limos y Arcillas (%)
Basalto	2,5
Biotita	27,0
Magnetita	0,4
Piedra Pómez	8,0

Según la norma ANSI/AWWA B100 (AWWA, 2010) el porcentaje máximo de limos y arcillas que deben presentar los materiales para poder ser utilizados en un filtro para agua de consumo humano debe ser de 2%. Solamente la magnetita estaría cumpliendo con este estándar. Esta norma dicta especificaciones para materiales comerciales, mientras que los materiales estudiados son de origen natural y fueron sometidos a la prueba directamente después de su extracción de la fuente. Las perspectivas de uso sugieren que los materiales deberían de ser lavados para eliminar el particulado de tamaño menor a 75 μm cuando se deseen utilizar en sistemas de remoción de arsénico, debido a la naturaleza de los mismos.

4.2.1.2 Granulometría de los materiales y determinación del tamaño de partícula a trabajar

A partir del estudio granulométrico se obtuvieron los datos del D_{60} , D_{10} y el coeficiente de uniformidad (CU, D_{60}/D_{10}), con el cual se conoce la uniformidad en el tamaño de partículas de la muestra en estudio. Los resultados se muestran en el Cuadro 4.6, los datos y cálculos completos junto con las curvas granulométricas se presentan en el Apéndice 6.

Cuadro 4.6. Resultados de análisis granulométrico por medio de la norma ASTM C136 (ASTM, 2006)

Material	D₁₀ (mm)	Coefficiente de uniformidad
Basalto	0,60	3,6
Biotita	0,13	4,6
Magnetita	0,13	1,8
Piedra Pómez	0,80	2,3

Todos los materiales presentan coeficientes de uniformidad muy distintos, siendo la magnetita el más uniforme con un CU de 1,8, seguida de la piedra pómez y el basalto con un 2,3 y 3,6 respectivamente y por último la biotita con un 4,6. Estas diferencias se deben a las diferentes fuentes de donde fueron obtenidos los materiales. La magnetita presenta la distribución del tamaño de partícula muy uniforme, esto debido a que al ser partículas de arena el tamaño de todas es muy similar. Por otro lado el basalto y la pómez fueron obtenidos de tajos donde son trituradas y separadas en montículos según el tamaño, al momento de la recolección se eligió el material de un solo montículo. La biotita presenta el mayor CU debido a que previo a los estudios fue triturada manualmente, por lo que dicha trituración no generó partículas del mismo tamaño (ver Figura 4.2).

Según Crittenden et al (2012) el CU de un material granular que se desee usar en un filtro, debe presentar valores entre 1,3-1,7, mientras que la norma ANSI/AWWA B100 (AWWA, 2010), determina que no deben ser mayores a 1,7. Es decir que ninguno de los materiales en estudio cumple con dicho parámetro. No obstante, se debe recordar que estos valores son dados para materiales comercializados en filtros para la remoción de particulado, y en nuestro caso, la idea es utilizarlos como medios adsorbentes de arsénico.

El Cuadro 4.7 muestra los tamaños de partícula más abundantes en las muestras de cada materia, así como el tamaño de partícula definido para cada uno según los siguientes criterios:

1. Los tamaños de partícula trabajados se encuentran en su gran mayoría en un rango de 0,1-1 mm, según revisión bibliográfica que se mostró en los Cuadros 2.2 y 2.3.

2. Los tamaños de partícula más abundantes en cada material, a partir de los porcentajes de material retenidos en cada tamiz.

Al tamaño específico definido se realizó la caracterización química y física que se muestra en las siguientes secciones.

Cuadro 4.7. Tamaño de partícula definido para cada material en estudio

Material	Tamaños de partículas más abundantes (mm)	Porcentaje de material retenido con respecto al total (%)	Tamaño definido (mm)
Basalto	2.36; 1.18; 0,6	35.05; 33.79; 19.3 respectivamente	1.18
Biotita	1.18; 0.6; 0.3; 0,15; 0.075	7.84; 32.55; 26.87; 17.32; 13.18 respectivamente	0.10-0.60
Magnetita	0.15	72.89	0.15
Piedra Pómez	0.6 y 1.18	32.71 y 65.84	0,60-1.18

El basalto presenta los mayores porcentajes retenidos en los tamices de diámetro 2,36, 1,18 y 0,6 mm. Se decide trabajar con un diámetro de 1,18 mm, esto respetando la restricción inicial, además de que Petrushevski et al (2002) trabajaron con un tamaño de partícula similar entre 1,1-1,4 mm. La biotita presenta porcentajes de masa retenida similares entre 0,075-1,18 mm. Tomando en cuenta la restricción inicial se trabajarán tamaños de partícula entre 0,1-0,6 mm, donde se concentra el 76,74% del material. Para el caso de la magnetita el 72,89% se encuentra retenido en el tamiz 100 (0,15 mm), por lo que se decide trabajar con dicho tamaño. Con anterioridad Kumwenda (2009) utilizó la magnetita con un diámetro de 0,1 mm en estudios de adsorción, obteniendo buenos resultados. La mayoría de la piedra pómez se encuentra en un diámetro de 0,6-1,18 mm, lo cual concuerda con el tamaño utilizado por Sylvie (2007), quien utilizó piedra pómez de 0,8-1,5 mm.

4.2.2 Caracterización química de materiales

4.2.2.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La composición química del adsorbente es un factor de gran importancia en la adsorción. Para determinar la composición de los materiales, se utilizó FRX. Los resultados de FRX se muestran en el Cuadro 4.8.

Cuadro 4.8. Resultados Fluorescencia de Rayos X

Elemento	Basalto (%)	Biotita (%)	Magnetita (%)	Pómez (%)
Fe	41,0	11,8	69,7	15,6
Al	8,9	7,9	6,2	<LD
Si	20,9	57,9	3,7	59,5
K	-	11,2	<LD	14,5
Ca	24,5	8,5	6,7	6,2
Ti	1,9	1,4	11,6	1,7
Mn	0,7	<LD	<LD	1,1
Otros	2,1	1,3	2,1	1,4

LD: Límite de detección

Adsorbentes ricos en óxidos/hidróxidos de hierro suelen ser buenos en la remoción de arsénico (Gallegos et al., 2012).

Los adsorbentes en estudio, presentan alta composición de hierro, especialmente la magnetita, la cual contiene un 69.7%. Se sabe que la arena de playa Ocotlal es rica en magnetita la cual es un óxido de hierro (Denyer & Kussmaul, 2000). Además se identifican aluminio y titanio en porcentajes altos (6,2% y 11,6% respectivamente), metales que también favorecen la adsorción de arsénico (Buamah, 2009)

El basalto presenta un 41 % de hierro, lo cual concuerda con los estudios de Mora (1977) que dicen que la coloración rojiza se debe a la presencia de hierro. Alvarado et al (2011) identificaron alrededor de un 48% de SiO₂ y un 11% de calcio, en este caso la cantidad de silicio es de 20.9% y la de calcio 24.5%. El basalto también contiene pequeñas cantidades de aluminio y titanio.

La biotita contiene un 11.8% de hierro, lo cual concuerda con Denyer & Kussmaul, (2000) los cuales dicen que la biotita es un aluminosilicato hidratado de potasio, magnesio y hierro. Tanto el silicio, como el aluminio y el potasio se identificaron (el magnesio forma parte de “otros” pues el porcentaje es muy bajo).

La piedra pómez contiene un 15.6% de hierro. La literatura reporta alrededor de un 70% de óxido de silicio, en este caso, se encontró un 59,5% de silicio (Ndelwa, 2010). La cantidad de aluminio y titanio es baja, incluso la del aluminio está por debajo del límite de detección del equipo utilizado para realizar las mediciones.

Los materiales estudiados presentan composiciones diferentes a los reportados en la literatura. La presencia de otras sustancias fue confirmada, corroborando que los materiales estudiados son mezclas y no sustancias puras. Materiales naturales como la hematita, magnetita y goethita estudiados en la remoción de arsénico contienen porcentajes de hierro entre 87-98% (Ladeira & Ciminelli, 2004; Randhawa et al., 2014; Singh et al., 1996), pero estos fueron recolectados o sintetizados en el laboratorio por lo que estos porcentajes serán mucho mayores que los de los materiales de este proyecto.

4.2.2.2 Difracción por Rayos X

Para cada material se obtuvieron difractogramas, donde se muestran diferentes picos a intensidades y ángulos específicos. Con base en la composición teórica de los compuestos así como el análisis de FRX de los materiales, se logran identificar los compuestos que conforman la muestra. Los compuestos identificados se muestran en el Cuadro 4.9. En el Apéndice 7 se muestra los difractogramas obtenidos para cada material.

Cuadro 4.9. Resultados de Difracción de Rayos X para materiales adsorbentes

Muestra de análisis	Componentes	Composición química
Basalto	Anortita Sodiana	$Al_{1.66}Ca_{0.66}Na_{0.34}O_8Si_{2.34}$
	Augita	$Al_{0.09}Ca_{0.8}Fe_{0.34}Mg_{0.70}Mn_{0.01}Na_{0.02}O_6Si_{1.93}Ti_{0.02}$
	Anortoclasa baja	$AlK_{0.14}Na_{0.85}O_8Si_3$
Biotita	Anortita	$Na_{0.45}Ca_{0.55}Al_{1.55}Si_{2.45}O_8$
	Ortoclase	$K(Al,Fe)Si_2O_8$
	Cuarzo	SiO_2
	Tridimita	SiO_2
Magnetita	Ilmenita	FeO_3Ti_1
	Anortita Ordenada	$CaAl_2Si_2O_8$
	Magnetita	Fe_3O_4
	Calcio óxido de titanio silicato	$Ca(TiO)(SiO_4)$
Piedra Pómez	Cuarzo	SiO_2

Alvarado et al. (2011) reportaron que el basalto está compuesto por óxidos de hierro, silicio y aluminio, mismos que fueron identificados por FRX. No obstante, se muestra que estos elementos se encuentran formando parte de compuestos más complejos como la anortita Sodiana, augita y anortoclasa baja y no como óxidos o hidróxidos.

La biotita, en su estado puro, tiene como fórmula química $(AlSi_3O_{10})K(MgFe)_3(OH)_2$ y es considerado un aluminosilicato hidratado de potasio, magnesio y hierro (Denyer & Kussmaul, 2000). No obstante, la muestra utilizada en este estudio es suelo de las calles de Liberia y por lo tanto presenta otros compuestos diferentes a la biotita pura. Al realizar una separación manual a simple vista de los distintos tipos de partículas que se pueden encontrar, se lograron identificar partículas blancas, cristales amarillos y negros metálicos, lo que confirma la diversidad en su composición. Al analizar el difractograma de todos los compuestos mezclados (Apéndice 7), se encontraron múltiples posibilidades para la identificación de las fases, por lo que se comparó con resultados de FRX. Finalmente se identificaron anortita, ortoclase, cuarzo y tridimita. En los compuestos identificados contienen silicio y aluminio, lo que respalda el hecho de que la biotita es un aluminosilicato

además de reforzar los resultados de la FRX, la cual muestra que la biotita presenta un alto porcentaje de silicio.

La magnetita tiene como fórmula química Fe_3O_4 , en su estado puro (Kumwenda, 2009). Aredes, Klein, & Pawlik (2012) estudiaron magnetita natural de un depósito y encontraron solamente Fe_3O_4 . Trujillo (2013), caracterizó intensivamente a la magnetita producida en el laboratorio, encontrando principalmente Fe_3O_4 . En estos casos se trabajó con muestras que son obtenidas a nivel laboratorio, o de depósitos específicos de magnetita, por lo que la composición es únicamente de óxidos de hierro, mientras que la magnetita estudiada en este trabajo es recolectada de una playa, por lo que está compuesta por otras fases. Al utilizar un imán sobre la muestra se logra ver una separación de 2 fases: la magnética (negra) la cual está compuestas por la magnetita y también puede estar la ilmenita la cual es un óxido de hierro débilmente magnético. Se identificó una fase no magnética (café), la cual puede estar aportando los demás compuestos identificados con la DRX (ver Apéndice 7). Es importante notar que al analizar ambas fases juntas se logró identificar Fe_3O_4 en la arena. Según los resultados de FRX, la magnetita estudiada contiene una cantidad importante de silicio y titanio, lo cual respalda la identificación de la ilmenita y el calcio óxido de titanio silicato.

Para el caso de la piedra pómez, se logró identifica una sola fase cristalina, el cuarzo (SiO_2). Debido a que es un material amorfo, en el difractograma no se muestran claramente los picos característicos de los compuestos, por lo que el cuarzo cristalino se encuentra en una matriz de otros materiales amorfos (VER Apéndice 7). Situación similar ocurre en el estudio de Hernández (2010), donde se estudia por DRX a la piedra pómez y se encuentra solamente un leve pico de óxido de silicio, similar a este caso. Se puede suponer que el resto de compuestos que conforman la pómez forman parte de estructuras amorfas por lo que no pueden ser identificadas por este método.

4.2.3 Caracterización física de materiales al tamaño de partícula definido

4.2.3.1 Determinación del pH de los materiales

Las mediciones de pH en medio acuoso permiten conocer cómo varían el pH del agua al ponerla en contacto con los materiales estudiados, de esta forma se pudo decidir si es necesario el uso de un buffer para evitar las variaciones de pH en los estudios de adsorción.

Se hizo uso de lo establecido en el método de la EPA 9045 D (EPA, 2004) Los resultados son presentados en el Cuadro 4.10.

Cuadro 4.10 pH de materiales adsorbentes de arsénico según método EPA 9045 D (EPA, 2004)

Material	pH ($\pm 0,02$)
Agua ultrapura (sin material)	5,55
Basalto	7,89
Biotita	6,77
Magnetita	9,09
Piedra Pómez	8,44

* Valores promedio tomados a partir de 2 mediciones realizadas en días diferentes

Los resultados determinan que todos los materiales generan medios más básicos que el inicial (agua ultrapura), haciendo que su pH varíe hasta 3.5 unidades. La magnetita es el material que más hace que se varíe el pH, seguido por la piedra pómez, el basalto y por último la biotita que proporciona un medio relativamente neutro.

Los estudios de adsorción se eligieron trabajar a pH de 7, y todos los pH producidos por los materiales son mayores a este valor. Por lo tanto fue necesario hacer uso de un buffer que controle esas variaciones y mantenga el pH igual o lo más cercano a 7 posible. La importancia de mantener el pH constante se debe a que si varía, también lo hace la especiación de la superficie de los adsorbentes y la abundancia de cada especie de arsénico, tal como se presentó en la Figura 2.1. Pues como ha sido estudiado con anterioridad el pH es uno de los principales factores que afecta la adsorción del arsénico (Bibi et al., 2014). Además, si se pretende remover arsénico de un agua natural la cual se encuentra a un determinado pH (o rango) se deben de realizar los estudios de adsorción a un pH constante e igual al de las aguas a tratar, en este estudio es pH de 7 según el Laboratorio Nacional de Aguas.

Es debido a esto que en el presente proyecto se decidió trabajar con un buffer que asegure que el pH se mantenga constante y que al mismo tiempo no afecte la adsorción del arsénico en el material. Para dicho fin se seleccionó el reactivo BES, el cual ha sido utilizado en diferentes estudios sobre adsorción de arsénico (Amy et al., 2005; Banerjee et al., 2008; Sinha et al., 2011).

4.2.3.2 Potencial Z (PZ)

Si bien el PZ medido no corresponde exactamente a la medición de la carga de la superficie, cuando la medición se hace en agua desionizada, el PZ es un buen aproximado del potencial superficial (Aranberri & Bismarck, 2007). Los análisis de los presentes resultados, se realizaron con agua destilada. Por lo que se considera el PZ obtenido como una buena aproximación de la carga de las superficies del adsorbente.

El tamaño de las partículas de las dispersiones así como su PZ se muestran en el Cuadro 4.11. Debido a que los materiales estudiados son sólidos granulares y arenas, su dispersión en medio acuoso fue complicada y se obtuvieron tamaños de partículas en las dispersiones grandes. Los mayores problemas se presentaron con la magnetita y el basalto, que presentaron la mayor resistencia a formar dispersiones.

Cuadro 4.11 Resultados de Potencial Zeta para determinar a carga de las superficies de los adsorbentes

Material	Tamaño de partícula en dispersión (nm)	PZ (mV)
Basalto	510,97	-40,8
Biotita	412,15	-34,5
Magnetita	463,95	-33,3
Pómez	443,09	-48,6

Idealmente este análisis se utiliza para determinar el punto de carga cero (PCC), el cual corresponde al pH donde la carga de la superficie del material es cero (C. Sawyer et al., 2003). Para esta determinación se realizan mediciones de PZ a diferentes pH y se conoce a cuál de estos pH el PZ es cero. Una vez conocido el PCC es posible predecir si la carga de la superficie es positiva o negativa. Como se ejemplifica en la Figura 4.3, si el pH es menor al del PCC la superficie será positiva y atraerá aniones (sección A), mientras que si el pH es mayor, la superficie estará cargada negativamente y atraerá cationes (sección B) (Gallegos et al., 2012; Kumwenda, 2009). Para el caso de la adsorción del As (V), este se encuentra formando parte de compuestos aniónicos en pH entre 3 y 14 (ver Figura 2.1) y debido a que en este proyecto se trabajó a pH de 7, se sabe que el arsénico se encuentra en especies aniónicas, por lo que la adsorción se ve favorecida en adsorbentes con superficies positivas. Por lo tanto para lograr una superficie positiva se debe de trabajar a pH menores al PCC.

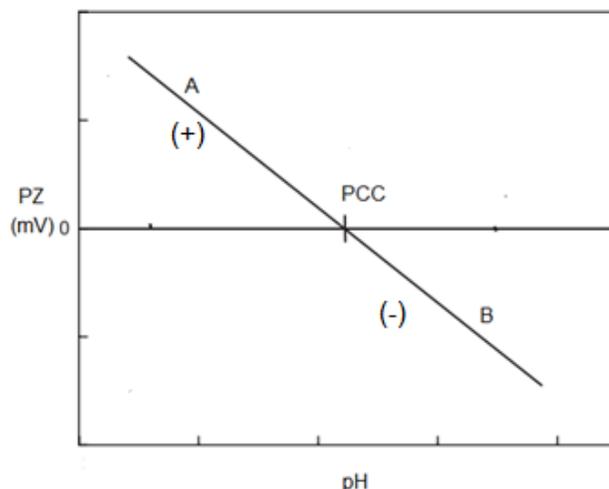


Figura 4.3 Representación del cambio de la carga de la superficie de un material de acuerdo al pH

En el caso del análisis realizado en este trabajo se midió el PZ a un solo pH, el cual fue menor de 7 (pH del agua destilada). Se determinó que todos los materiales tienen una superficie negativa a este pH, lo que indica que la medición se realizó a un pH mayor al PCC (sección B de la Figura 4.3). Por lo tanto para lograr que la superficie de los materiales en estudio presenten superficies positivas (y que adsorban el As (V)) se debe de bajar aún más el pH, lo cual no sería viable pues no cumpliría con lo estipulado como un pH para agua de consumo humano (6,5-8,5) (Bibi, Farooqi, Hussain, & Haider, 2014; Henke, 2009). Por ejemplo Ladeira & Ciminelli (2004), estudiaron la goethita y gibbsita (adsorbentes ricos en hierro y aluminio), donde los PCC fueron de 8,1 y 7,6, pero al momento de hacer los estudios de adsorción trabajaron un pH de 5,5 (no apto para aguas de consumo) para asegurar que las superficies estuvieran cargadas positivas y adsorbieran los compuestos de As (V).

El valor de PCC más reportado de entre los materiales en estudio es el de la magnetita, el cual es de 6,5, haciendo que las adsorciones sean mayores a pH menores a 6,5 (Gallegos et al., 2012; Kumwenda, 2009), pero estos ya no cumplirían con el rango de pH para aguas de consumo.

4.2.3.3 Área Superficial

El estudio de área superficial permite determinar el área (m^2) por gramo de material disponible para que se lleve a cabo la adsorción de arsénico. Los resultados son presentados

en el Cuadro 4.12 y las isotermas de adsorción tipo BET obtenidas se muestran en el Apéndice 8.

Cuadro 4.12 Área superficial de los materiales, calculados con la isoterma de BET

Material	Área Superficial (m²/g)	Clasificación*
Basalto	12,69	Baja
Biotita	5,18	Baja
Magnetita	2,68	Baja
Pómez	4,24	Baja

*Según Paredes (2012).

Estas áreas superficiales son clasificadas como bajas según Paredes (2012), quien considera las áreas menores a 300 m²/g como bajas, dado que los materiales comerciales suelen presentar como mínimo con esta área.

Materiales sintéticos utilizados para la remoción de arsénico presentan áreas superficiales mucho mayores, por ejemplo los estudios de Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe (2004), Banerjee et al (2008) y Sinha et al (2011) para el hidróxido de hierro granular han presentado áreas superficiales de 235, 278 y 300 m²/g respectivamente. El dióxido de titanio trabajado por Paredes (2012) presenta 229,69 m²/g.

Al comparar los materiales en estudio con materiales de origen natural estudiados por otros autores se muestra una mayor similitud que con materiales sintéticos. Por ejemplo, el óxido de hierro, la gibbsita, goethita y kaolina cuentan con áreas de 35.7, 13.5, 12.7 y 8.5 m²/g respectivamente (Ladeira & Ciminelli, 2004). La hematita de origen natural cuenta con 2 m²/g (Giménez, Martínez, de Pablo, Rovira, & Duro, 2007). Es así como materiales naturales estudiados en la remoción de arsénico presentan áreas superficiales similares con los materiales en estudio, mientras que materiales sintéticos cuentan con áreas superficiales mayores.

Se ha reportado para la magnetita natural áreas de 0,89 m²/g (Giménez et al., 2007), y para magnetita sintética 2,38 m²/g (Randhawa et al., 2014). Por lo tanto la magnetita en estudio presenta un área similar a la de una magnetita sintética, no obstante se clasifica como un área baja. Para la piedra pómez natural se han reportado valores entre 5-15 m²/g (Öztel, Akbal, & Altaş, 2014). Öztel et al (2014) y Nasseri & Heidari (2012) encontraron un área para la pómez natural de 3,559 y 7 m²/g respectivamente, mientras que en este estudio es de 4,24 m²/g. Las diferencias entre las áreas superficiales se puede deber al origen del material.

En este caso no se realizaron análisis de porosidad, por lo que no se sabe los tipos de poros presentes en cada material. Las áreas superficiales de los materiales pueden ser aumentadas al someterlos a tratamientos con ácidos, haciendo que se aumente la capacidad de adsorción hasta 5 veces (Glocheux et al., 2013)

4.3 ESTUDIOS PRELIMINARES A LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los estudios preliminares. Se muestra el comportamiento de la adsorción el tiempo, así como la variación de esta de acuerdo a la cantidad de material utilizado. Además, se muestran las isothermas preliminares a las que mejor se ajusta cada material.

4.3.1 Variación de la remoción con respecto a la cantidad de adsorbente y el tiempo

En estudios de remoción de arsénico se ha presentado que entre mayor es la cantidad de material utilizado mayor es la adsorción (Altundoan, Altundoan, Tümen, & Bildik, 2002; Bibi et al., 2014; Sinha et al., 2011; Thirunavukkarasu et al., 2001), lo cual no es una excepción en este trabajo. En la Figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos al evaluar la cantidad de arsénico que permanece en el agua con respecto al tiempo, para las 3 concentraciones de material utilizadas. Para los cuatro materiales cuando se utilizan 20g/L (12,5 g/L para el caso de la piedra pómez) es cuando más se remueve arsénico del agua, no obstante, no se logra reducir la concentración de arsénico a menos de 10 $\mu\text{g/L}$ (límite máximo permitido).

En la Figura 4.4 también se muestra que ninguno de los materiales en estudio presenta una tendencia marcada en cuanto a la variación de la concentración del arsénico en el tiempo. En los primeros minutos las concentraciones suben y bajan, es decir el material adsorbe y desorbe el arsénico en pequeñas cantidades. Aunque en menor cantidad, este comportamiento se muestra en el estudio de Sinha et al (2011), donde se evalúan diferentes adsorbentes sintéticos, los cuales al estudiar la adsorción en el tiempo y a diferentes cantidades de material, presentan pequeñas desorciones al trabajar con dosis pequeñas de adsorbente. Sin embargo, los autores no hacen referencia a este comportamiento. Los materiales estudiados, están formados por diferentes compuestos (como lo mostró el estudio de DRX), que podrían ser inestables bajo las condiciones a los que se sometieron. Esto podría provocar que se dé

una adsorción y desorción, haciendo poco viable el uso de los materiales en la remoción del arsénico.

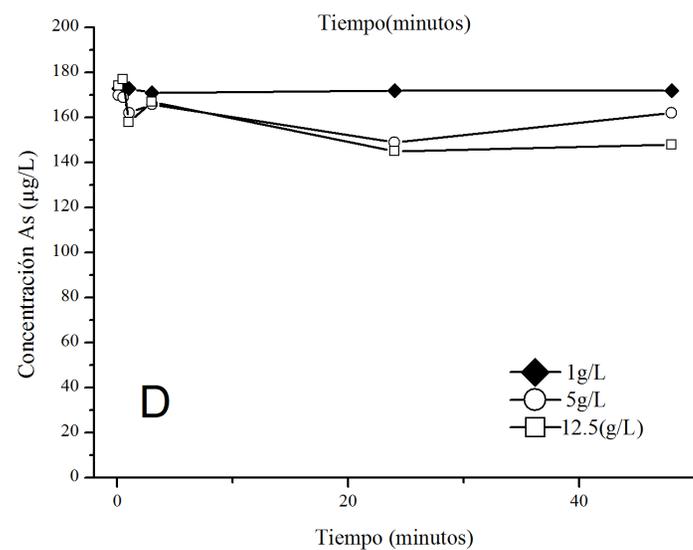
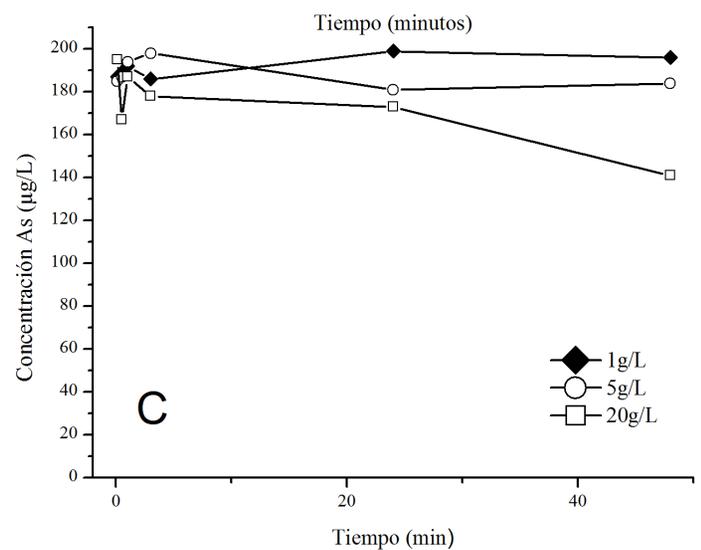
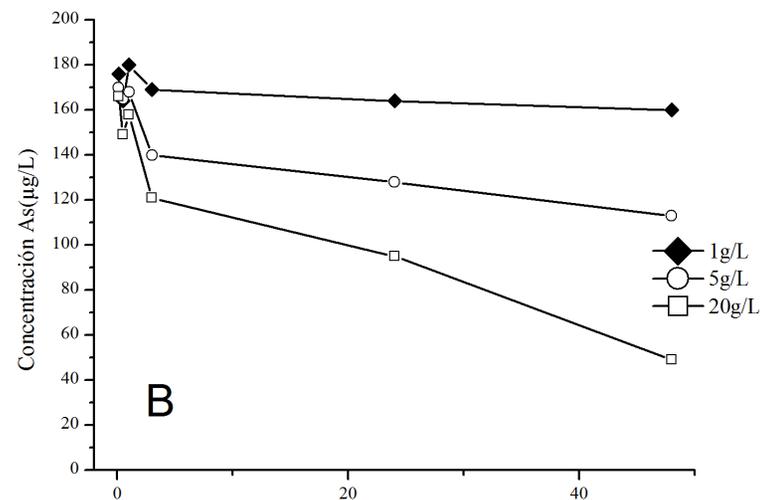
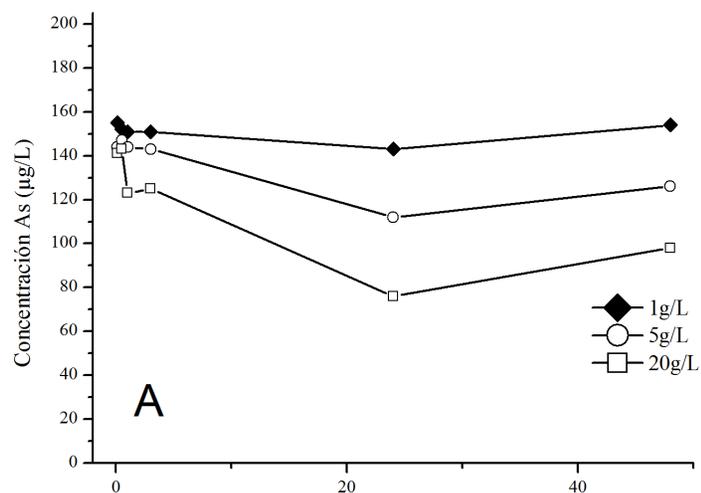


Figura 4.4 Remoción de arsénico en función del tiempo y a 3 niveles de concentraciones para cada material. Concentración inicial de arsénico 200 µg/L, pH de 7, 25 °C y 125 rpm. A. Biotita B. Magnetita C. Basalto D. Piedra Pómez.

Si se expresan los datos en términos de porcentaje de remoción se obtiene que el mayor porcentaje lo alcanza la magnetita, donde con 20g/L de material y después de 48 horas de contacto se remueve el 74% del arsénico, dejando una concentración final de 49 $\mu\text{g/L}$, es decir 5 veces más del máximo permitido por ley. El resto de los materiales mantiene sus porcentajes de remoción por debajo de este 74%. Estos porcentajes de remoción son bajos si se comparan los obtenidos en otros estudios, donde materiales naturales y en general de bajo costo llegan a remover casi el 100%. Por ejemplo, Glocheux et al (2013) trabajaron con laterita en estado natural, donde con 5g/L y a las 8 horas de contacto se alcanza el 80% en la remoción de arsénico, a una concentración inicial de 1000 $\mu\text{g/L}$ de As (V). El cemento hidratado, ladrillo y mármol en polvo estudiados por Bibi et al L (2014), lograron porcentajes de remoción de 98,8, 96,4 y 95,3% respectivamente, después de una hora de contacto, a una concentración inicial de arsénico de 100 $\mu\text{g/L}$ y con 30 g/L de material.

En este punto es importante resaltar la importancia delimitar la cantidad de material a utilizar. Si bien, generalmente entre más adsorbente se utilice mayor la remoción, esto no siempre es útil al momento de diseñar sistemas de remoción, pues implica que se debe utilizar mucho material para lograr remover eficientemente el arsénico y con esto infraestructura también de mayor tamaño. Al seleccionar las concentraciones a trabajar en este estudio se seleccionó como máxima 20g/L, mientras que Bibi et al. (2014) utilizaron hasta 30g/L.

Como se mencionó anteriormente, los materiales en estudios (a excepción de la magnetita), no se han utilizado en remoción de arsénico. Por lo tanto comparaciones específicas del basalto, biotita o piedra pómez, no son posibles. Para el caso de la magnetita, Randhawa et al (2014) muestran que al usar 200 $\mu\text{g/L}$ de As (V) y 1g/L de material, se alcanza una remoción del 90% después de los 10 minutos de contacto y el equilibrio ocurre después de 1 hora. Al compararla con la magnetita del presente estudio, bajo estas mismas condiciones de masa, concentración de As (V) y tiempo de contacto, removió tan solo el 8% de arsénico. La diferencia en los resultados se puede deber al origen del material, pues en el estudio de Randhawa et al (2014), a partir de hematita se redujo y produjo magnetita, es decir la formación de la misma conlleva trabajo de laboratorio que asegura que en mayor nivel que solo es magnetita y no una mezcla con otros materiales, situación que no se da en este caso,

pues es arena que contiene magnetita pero también esta mezclada con otros materiales. Esta afirmación se comprobó con las pruebas DRX donde se nota que la muestra Fe_3O_4 (magnetita) pero también compuestos diferentes a este.

Otra comparación de la magnetita, se realiza a partir de los resultados obtenidos por Giménez et al (2007), quienes trabajaron con magnetita natural procedente de Kiruna, Suecia, la cual demostró alcanzar su equilibrio a las 48 horas y un porcentaje de adsorción de 92%, esto para una concentración inicial de 1500 $\mu\text{g/L}$ y una masa de 0,1 g. Es decir este material se sometió a condiciones mucho más adversas que la magnetita de este estudio y aun así logró remociones más altas.

De esta manera, se observa que los materiales al trabajar incluso con relaciones sólido/líquido de 20g/L y tiempo de contacto de hasta 48 horas, no logran remover el arsénico por debajo del límite permitido. Además se observan desorciones de material en el tiempo.

4.3.2 Isotermas preliminares de adsorción

Para determinar preliminarmente si los materiales seleccionados pueden remover arsénico de agua, se realizaron isotermas preliminares de 3 puntos. Como se observó en la Figura 4.4, en la mayoría de los casos se alcanzó el equilibrio a las 24 horas, o bien las variaciones con respecto a las 48 horas fueron pequeñas. Solamente se presentaron variaciones mayores entre las 24 y 48 horas cuando se utilizaron 20 g/L de basalto y magnetita. Es debido al equilibrio alcanzado a partir de las 24 horas, que se escogió ese tiempo de contacto para el análisis de las isotermas de adsorción. Se evaluó el ajuste de los datos según 3 tipos de isotermas (Lineal, Langmuir y Freundlich), el modelo que generó el mejor ajuste, se utilizó para hacer el estudio de las características de adsorción. La isoterma que más se ajustó para cada material se muestra en la Figura 4.5. Por otra parte, en el Apéndice 9 se muestran las isotermas Lineal, Langmuir y Freundlich para cada material.

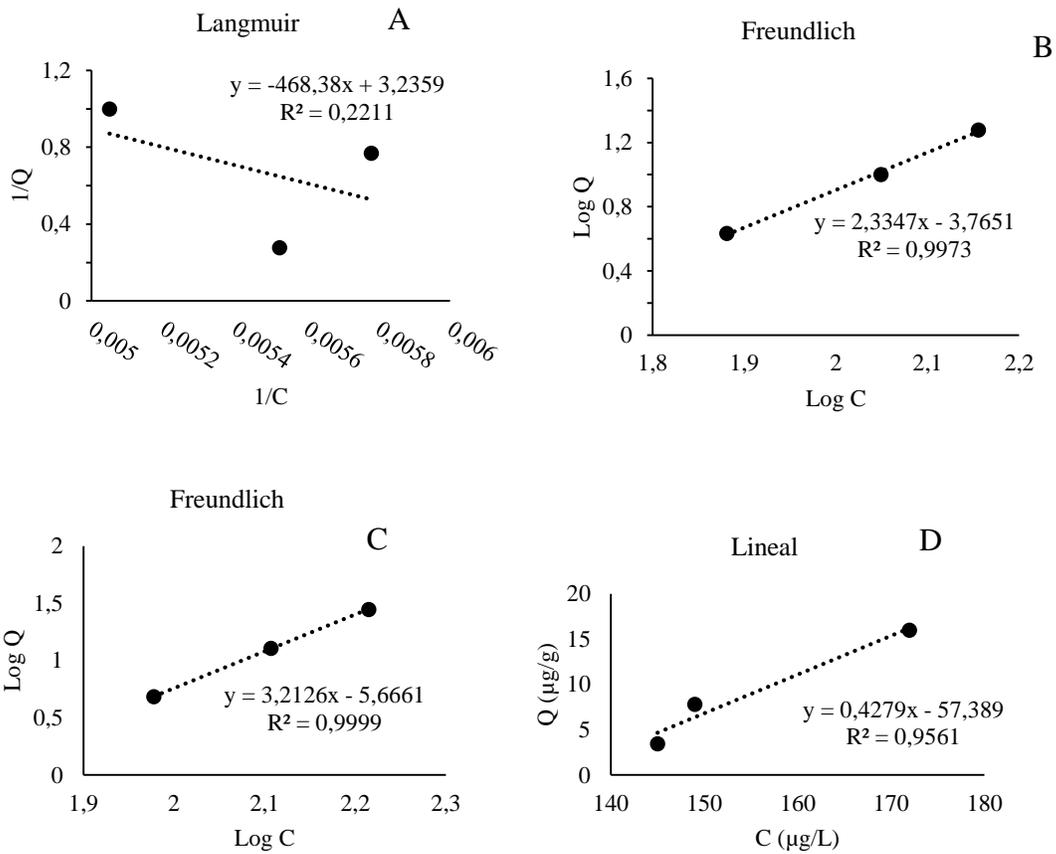


Figura 4.5 Isotermas de adsorción con mejor ajuste para cada material A. Basalto B. Biotita C. Magnetita D. Piedra Pómez

A partir de la isoterma que mejor se ajusta para cada adsorbente, es posible conocer las características de adsorción de los materiales por medio de las constantes de las isotermas, además de la capacidad de adsorción. En el Cuadro 4.13, se resumen los resultados obtenidos para cada material.

Cuadro 4.13 Características de adsorción de a partir de la isoterma de mejor ajuste para cada material

Material	Isoterma	Capacidad adsorción (µg/g)	K(µg/g)/(µg/L)^{1/n}	n	K_{ads} (L/µg)	r²	Clasificación adsorción*
Basalto	Langmuir	0,31	-	-	-	0,221	Baja
Biotita	Freundlich	19,00	1,7x10 ⁻⁴	0,43	-	0,997	Baja
Magnetita	Freundlich	28,00	2,1x10 ⁻⁶	0,31	-	0,999	Baja
Piedra Pómez	Lineal	16,00	-	-	0,428	0,956	Baja

Con base en (Sinha et al., 2011)

La biotita y magnetita se ajustan a la isoterma de Freundlich, la cual es utilizada principalmente para explicar los procesos de adsorción en multicapa. Las características de los adsorbentes según el modelo de Freundlich (“K” y “n”) muestran que su capacidad para adsorber arsénico es baja. Para el caso de la constante “K”, representa el factor de capacidad (cuanto más alto el valor más alta la capacidad de adsorción que puede ser alcanzada) (Worch, 2012), la biotita y magnetita presentan valores de “K bajos, cercanos a 0.

La constante “n” expresa la diversidad de las energías libres presentes asociadas con la adsorción del arsénico debido a múltiples componentes presentes en el adsorbente (Schwarzenbach, Gschwend, et al., 2003). Si $n > 1$, indica que las energías libres mejoran conforme adsorba más arsénico (Schwarzenbach, Gschwend, et al., 2003; Worch, 2012). Un $n < 1$ indica que las energías libres de adsorción van siendo cada vez menores conforme se vaya adsorbiendo más arsénico, por lo tanto a concentraciones menores de arsénico las capacidades de adsorción son mayores (Schwarzenbach, Gschwend, et al., 2003; Worch, 2012). En este caso los tres materiales que se ajustan al modelo de Freundlich, presentan valores de $n < 1$, lo que indica que los materiales pueden adsorber mejor el arsénico pero a concentraciones bajas. En este estudio se sometieron los materiales a una concentración de 200 µg/L, puede ser está considerada como alta para este tipo de materiales, por lo que a concentraciones menores de arsénico podrían funcionar como mejores adsorbentes.

En el Apéndice 2, se muestra una recopilación de estudios que presentan las características de adsorción de diferentes materiales, se puede observar la diversidad en los valores de “n”. Predominan $n > 1$ para materiales sintéticos, por ejemplo el hidróxido de hierro granular estudiado por Banerjee (2008), presente un “n” de 4,35 y Xu et al (2002)

obtuvieron un “n” de 7,14 para una zeolita cubierta con aluminio. En el caso de la laterita natural y la ferrihidrita los cuales son adsorbentes naturales, presentan valores de “n” de 0,266 y 0,63 respectivamente (Glocheux et al., 2013; Thirunavukkarasu et al., 2001) los cuales son similares a los de la biotita, magnetita y piedra pómez (0.43, 0.31 y 0.13 respectivamente). Por lo que puede decirse que los adsorbentes naturales presentan valores de $n < 1$, es decir tienen a remover arsénico, pero a concentraciones bajas.

La piedra pómez se ajustó al modelo lineal, el cual es común que se presente cuando las relaciones sorbato-sorbente son débiles (Worch, 2012). La constante “K” que muestra la medida de afinidad del sorbato por el adsorbente, es baja para este material (0,428 L/g).

Sinha et al (2011) establecen que las capacidades de adsorción se pueden clasificar como baja, moderada y alta, la primera se da cuando la capacidad máxima de adsorción es $< 100 \mu\text{g/g}$, la moderada en un rango de $100\text{-}1500 \mu\text{g/g}$ y la alta $> 1500 \mu\text{g/g}$. Por lo tanto las capacidades de adsorción de los materiales en estudio se clasifican como bajas, según los resultados del Cuadro 4.13. Al compararlas con las capacidades de adsorción de materiales sintéticos, se observa una gran diferencia, pues materiales como el hidróxido de hierro granular alcanza hasta $8000 \mu\text{g/g}$ (Badruzzaman et al., 2004), arena cubierta con hierro $8500 \mu\text{g/g}$ (Petruzevski et al., 2002), y la Clinoptilolita (zeolita) cubierta con hierro adsorbe $8400 \mu\text{g/g}$ (Baskan & Pala, 2014).

Por otro lado, si se comparan las capacidades de adsorción con las de materiales adsorbentes naturales y de bajo costo, se observa una mayor cercanía entre los valores, sin embargo estos son mayores hasta por 2 órdenes de magnitud. Por ejemplo la kaolita presentó $230 \mu\text{g/g}$ (Ladeira & Ciminelli, 2004), la ferrihidrita $285 \mu\text{g/g}$ (Thirunavukkarasu et al., 2001), $300 \mu\text{g/g}$ para la laterita (Glocheux et al., 2013) y $40 \mu\text{g/g}$ para el polvo de ladrillo y mármol (Bibi et al., 2014).

En el caso específico de la magnetita, en su forma comercial las capacidades de adsorción alcanzadas son de $582 \mu\text{g/g}$ (moderada), esto a una concentración inicial de arsénico (V) de $100\text{-}500 \mu\text{g/L}$ (Randhawa et al., 2014). La magnetita natural ha presentado capacidades de $207 \mu\text{g/g}$ (baja), a concentraciones de arsénico (V) entre $1500 \mu\text{g/L}$ (Giménez et al., 2007).

El basalto fue el único material que se ajustó a la isoterma de Langmuir. Al realizar la inspección visual de la linealidad esta isoterma en la Figura 4.8 se observa la escasez de la

misma. Este resultado se corrobora con el valor del coeficiente de correlación obtenido de 0,221. Se considera un ajuste pobre a la isoterma de Langmuir y no es posible considerar como confiable la información obtenida para el basalto. Este comportamiento se puede deber a que la adsorción en este material se ajuste a algún otro modelo no estudiado en el presente trabajo, o bien que es un mal adsorbente de arsénico. En el presente trabajo al igual que en un estudio de Petrusovski et al (2002), se determina que el basalto presenta una baja capacidad para adsorber el arsénico.

De manera general, las capacidades de adsorción de los materiales son bajas y las constantes características encontradas para cada material a partir de las isotermas también lo son. Por lo tanto se muestra que no es necesario continuar con estudios intensivos de adsorción.

4.3.3 Factores que afectan la adsorción de los materiales en estudio

Como se ha mencionado anteriormente, la adsorción se puede ver afectada por factores como: pH, temperatura, área superficial, composición del adsorbente, composición del agua a tratar y tamaño de partícula, entre otros. Si bien la razón exacta por la cual el arsénico no es adsorbido en los materiales probados no se conoce, se pueden presentar algunos supuestos por los cuales ocurre esta situación, tomando como base los estudios físicos y químicos realizados a los materiales.

Inicialmente, a un pH de 7, el As (V) se encuentra formando parte de especies aniónicas, y según mostró el estudio de PZ, los materiales tienen superficies negativas a ese pH. Esto podría producir repulsión debidas a cargas iguales, inhibiendo la adsorción física del arsénico. Esta situación ha sido ampliamente documentada en otros estudios de adsorción de arsénico (Gallegos et al., 2012; Glocheux et al., 2013; Iliná et al., 2009; Singh et al., 1996; Sørensen, Postma, Jakobsen, & Larsen, 2008). Estos autores explican que el As (V) se encuentra formando parte de compuestos negativos a $\text{pH} > 2$, por lo que materiales que a esos pH presenten superficies cargadas positivamente (por debajo del PCC), podrán remover mejor el arsénico. Entre mayor el pH menor la adsorción en compuestos ricos en óxidos de hierro, cuyas superficies son negativas a pH 7. Aunque no se conoció el PCC de los materiales, se pudo determinar que a un pH cercano a 7 sus superficies son negativas y por ende pueden

repeler los compuestos de arsénico también negativos. Giménez et al (2007), muestran como la adsorción de As (V) en magnetita disminuye al aumentar el pH del agua desde 3 hasta 12.

En cuanto a la composición de los materiales, en este estudio se mostró que es muy variada. Según los análisis de FRX, los materiales se encuentran compuestos de hierro, aluminio y titanio, también presentan elementos como el potasio, calcio y silicio los cuales no se registran como adsorbentes de arsénico. La magnetita es un óxido de hierro, y la arena de playa Ocotál analizada por DRX mostró contener este óxido, además de que la FRX muestra que es el material que contiene más hierro lo que podría justificar que sea el material que mejor remueve arsénico. Para el caso del basalto, el cual si bien tiene un porcentaje alto de hierro determinado por FRX, por medio de DRX se observa que se encuentra formando parte de compuestos más complejos y no como óxidos. La biotita y la piedra pómez tienen porcentajes similares de hierro, y al mismo tiempo se obtuvieron capacidades de adsorción similares. Para el caso de la piedra pómez no se supo si forma parte de óxido pues al ser un material amorfo no se pudieron detectar todos los compuestos por medio de esta técnica. Es necesario que el material contenga el hierro como óxidos, pues son estos los que presentan una mejor adsorción de arsénico debido a los mecanismos de reacción que presentan con el arsénico (Gallegos et al., 2012; Kumwenda, 2009)

Otra de las razones por las cuales la composición del material tiene un papel importante, es porque debido a su misma composición puede aportar compuestos interferentes para la adsorción del arsénico. Amy et al. (2005) muestra que el óxido de silicio ha sido identificado como interferente en la adsorción de arsénico en algunos estudios. Los resultados de FRX muestran que todos los materiales contienen silicio y por DRX se muestra que para la biotita y piedra pómez se encuentra como óxidos de silicio, parte de este compuesto se podría estar disolviendo en agua y así interferir en la adsorción. La magnetita presenta menor cantidad de silicio mientras que los demás materiales contienen más del 20%, razón por la cual la magnetita puede remover más arsénico.

Una mayor área superficial favorece el proceso de adsorción (Paredes, 2012), en este caso el área disponible para adsorber el arsénico es considerada como baja, razón por la cual puede no estar favoreciéndose la adsorción. Además de que no se realizaron estudios de porosidad, por lo que no se sabe que tipos de poros componen las muestras. Puede ocurrir que estén compuestas de macroporos, los cuales no favorecen la adsorción a diferencia de

los microporos y mesoporos (Paredes, 2012). Todos los materiales presentan áreas similares, por lo que no puede ser considerado un parámetro que defina la adsorción obtenida. Aunque el basalto presenta la mayor área de superficie es el material con menor capacidad de adsorción.

La adsorción del arsénico se ve afectada por compuestos interferencia, como por ejemplo el fosfato, la materia orgánica, sulfato y fluoruro (Amy et al., 2005; Gallegos et al., 2012; Mohan & Pittman, 2007). En este caso solo se utiliza agua ultrapura, por lo que se descarta el hecho de que la adsorción se pueda ver afectada por interferentes. No obstante, la concentración de arsénico puede ser muy alta para la capacidad que puede adsorber este tipo de materiales.

5 CONCLUSIONES

Por medio del criterio de los expertos se determinó que al seleccionar un adsorbente de arsénico se debe de considerar primeramente el criterio ambiental, seguido por el criterio técnico y finalmente el económico.

La biotita y magnetita son los materiales más factibles para ser utilizados como adsorbentes de arsénico según sus características económicas, técnicas y ambientales. Seguido del basalto y la piedra pómez, respectivamente.

La magnetita contiene un 69.7% de hierro, el basalto 41%, la piedra pómez 15.6% y la biotita 11.8%. No obstante, aunque los materiales poseen hierro no se encuentran como óxidos o hidróxidos (a excepción de la magnetita), causando que no se dé la adsorción química del arsénico. Además la biotita y piedra pómez presentan contenidos altos de silicio, el cual puede disolverse en agua y ser interferente para la adsorción del arsénico.

Todos los materiales presentan carga superficial negativa, a pH alrededor de 7, por lo que pueden repeler a los aniones de As^{5+} haciendo que no ocurra la adsorción física del arsénico.

Los materiales estudiados presentan áreas superficiales catalogadas como bajas por lo que el área total disponible para que ocurra la adsorción de arsénico es poca.

La adsorción de arsénico no es estable en el tiempo, puede ser causado por inestabilidad de los compuestos que conforman los materiales.

Las capacidades de adsorción obtenidas para todos los materiales son bajas, por lo que no son recomendados como adsorbentes de arsénico.

Aunque la biotita y magnetita son jerarquizadas como los mejores materiales para ser utilizados como adsorbentes de arsénico (según el análisis multicriterio), los estudios de adsorción indican que no remueven eficientemente el arsénico de agua.

6 RECOMENDACIONES

Hacer un estudio completo de Punto de Carga Cero para determinar el pH al cual la carga de la superficie del material es cero, positiva y negativa, para así saber a qué valor de pH se favorece la adsorción de los compuestos de arsénico.

Hacer un estudio de porosidad para conocer si el material presenta microporos, mesoporos o macroporos y poder relacionarlo con la baja capacidad de remoción de arsénico.

Hacer ensayos para aumentar el área superficial del material antes de ponerlos en contacto con arsénico, por ejemplo tratamientos ácidos o básicos.

Someter los materiales a concentraciones de As (V) menores de 200 $\mu\text{g/L}$, ya que puede ocurrir que las capacidades de adsorción mejoren.

Realizar ensayos para recubrir los materiales con óxidos o hidróxidos de hierro.

Evaluar la posibilidad de utilizar los materiales en técnicas de remoción in-situ por ejemplo barreras reactivas naturales. Además de utilizar en remoción de otros contaminantes por ejemplo el aluminio el cual se presenta como catión a pH cercanos a 7.

7 REFERENCIAS

- Altundoan, H. S., Altundoan, S., Tümen, F., & Bildik, M. (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22, 357–363.
doi:10.1016/S0956-053X(01)00041-1
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., & Bildik, M. (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 22(3), 357–63.
- Alvarado, G. E., Pérez, W., Vogel, T. A., Gröger, H., & Patiño, L. (2011). The Cerro Chopo basaltic cone (Costa Rica): An unusual completely reversed graded pyroclastic cone with abundant low vesiculated cannonball juvenile fragments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 201, 163–177.
doi:10.1016/j.jvolgeores.2010.11.010
- Amy, G., Chen, H., Drizo, A., Gunten, U., Brandhuber, P., Hund, R., ... Sinha, S. (2005). *Adsorbent Treatment Technologies for Arsenic Removal* (pp. 1–130). Washington DC.
- Anson, L., Klavins, M., & Viksna, A. (2013). Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. *Environmental Geochemistry and Health*, 35, 633–642.
doi:10.1007/s10653-013-9546-7
- Aranberri, I., & Bismarck, A. (2007). Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo. *An. Quim.*, 103(2), 23–27.
- Aredes, S., Klein, B., & Pawlik, M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29-30, 208–213.
doi:10.1016/j.jclepro.2012.01.029
- ASTM. (2006). ASTM C136 “Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates.”
- ASTM. (2013). ASTM C117 “Standard Test Method for Materials Finer than 75- μm (No 200) Sieve in Mineral Aggregates by Washing.
- Astorga, Y. (2013). *Decimonoveno informe Estado de la Nación desarrollo humano sostenible*.
- AWWA. Granular Filter Material (2010).
- AyA. (2013). *Informe a sala constitucional. Avance respecto a la atención de sistemas de acueducto referido a la presencia de arsénico por sobre la norma nacional* (pp. 1–40). San José.

- Badruzzaman, M., Westerhoff, P., & Knappe, D. R. U. (2004). Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 38, 4002–4012. doi:10.1016/j.watres.2004.07.007
- Baig, S. A., Sheng, T., Hu, Y., Xu, J., & Xu, X. (2013). Arsenic removal from natural water using low cost granulated adsorbents: a review. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 50(9999), 1–14. doi:10.1002/clen.201200466
- Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P. M., & Blumenschein, C. D. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 42, 3371–3378. doi:10.1016/j.watres.2008.04.019
- Baskan, M. B., & Pala, A. (2014). Batch and Fixed-Bed Column Studies of Arsenic Adsorption on the Natural and Modified Clinoptilolite. doi:10.1007/s11270-013-1798-4
- Bibi, S., Farooqi, A., Hussain, K., & Haider, N. (2014). Evaluation of industrial based adsorbents for simultaneous removal of arsenic and fluoride from drinking water. *Journal of Cleaner Production*, 87, 882–896. doi:10.1016/j.jclepro.2014.09.030
- Buamah, R. (2009). *Adsorptive Removal of Manganese , Arsenic and Iron From Groundwater*. Wageningen.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J.-S., ... Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *The Science of the Total Environment*, 429, 2–35. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.06.024
- Cáceres, R. E. (2007). *Proceso en lecho fijo de hierro metálico para la eliminación de arsénico de aguas en pequeñas instalaciones*. Universidad Nacional de San Juan.
- Castro, M. (2004). *Remoción de arsénico en el agua para bebida y bioremediación de suelos*.
- Centeno, J. a, Tseng, C.-H., Van der Voet, G. B., & Finkelman, R. B. (2007). Global impacts of geogenic arsenic: a medical geology research case. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(1), 78–81. doi: http://dx.doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[78:GIOGAA]2.0.CO;2
- Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Gregory Koay, F. L., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *ELSEVIER*, 217, 139–166. doi:10.1016/j.desal.2007.01.015
- Crittenden, J., Trussell, R., Hand, D., Howe, K., & Tchobanoglous, G. (2012). Adsorption. In *MWH's water treatment* (3rd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons.

- Denyer, P., & Kussmaul, S. (2000). *Geología de Costa Rica* (Primera). Carta: Editorial Tecnológica de Costa Rica.
- EPA. (2004). Method 9045D: Soil and waste pH.
- Feenstra, L., Erkel, J. Van, & Vasak, L. (2007). *Arsenic in groundwater : Overview and evaluation of removal methods*. International Groundwater Resources Assessment Centre (pp. 1–23). Utrecht.
- Gallegos, M., Ramírez, K., & Song, S. (2012). Arsenic Removal from Water by Adsorption Using Iron Oxide Minerals as Adsorbents: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review an International Journal*, 33(5), 301–315. doi:10.1080/08827508.2011.584219
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 575–580. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.020
- Glocheux, Y., Pasarín, M. M., Albadarin, A. B., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2013). Removal of arsenic from groundwater by adsorption onto an acidified laterite by-product. *Chemical Engineering Journal*, 228, 565–574. doi:10.1016/j.cej.2013.05.043
- Henke, K. (2009a). *Arsenic: Environmental chemistry , health threats and waste treatment*. (K. Henke, Ed.) (pp. 1–59). John Wiley and sons.
- Henke, K. (2009b). Regulation of Arsenic : A Brief Survey and Bibliography. In K. Henke (Ed.), *Arsenic Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment* (1st ed., pp. 545–568). Chennai India: John Wiley & Sons.
- Hernández, M. (2010). *Caracterización de puzolanas naturales para uso como cementante de bloques compactados de arcilla*. Universidad Tecnológica de Querétaro.
- Holl, W., & Litter, M. (2010). Ocurrencia y química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico en aguas. In M. Litter, A. Sancha, & A. Ingallinella (Eds.), *IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas* (CYTED, pp. 17–27). Argentina.
- Iliná, A., Martínez, J., Segura, P., Villareal, J., & Gregorio, K. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Contaminación Ambiental*, 25(4), 201–216.
- Jain, C. K., & Singh, R. D. (2012). Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management*, 107, 1–18. doi:10.1016/j.jenvman.2012.04.016

- Kumwenda, J. M. (2009). *Critical review of iron oxide based arsenic adsorbents*. UNESCO-IHE Institute for water education.
- Ladeira, A. C. Q., & Ciminelli, V. S. T. V. S. T. (2004). Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38(8), 2087–94. doi:10.1016/j.watres.2004.02.002
- Losilla, M., Rodriguez, H., Schosinsky, G., & Bethune, D. (2001). *Los acuíferos volcánicos y el desarrollo sostenible en América Central* (pp. 157–162).
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- Mora, S. (1977). Estudio Geológico del Cerro Chopo. *Revista Geográfica de América Central*, 5, 189–199.
- Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., & Nadebaum, P. (2006). Managing arsenic in the environment.
- Nasseri, S., & Heidari, M. (2012). Evaluation and comparison of aluminum-coated pumice and zeolite in arsenic removal from water resources, (V), 1–7.
- Ndelwa, M. (2010). *Production, characterization and testing of a new arsenic adsorbent*. UNESCO-IHE Institute for water education.
- No, C. A. S., Group, A., Alcoholic, A., Areca, A., & Benzidine, B. (2012). Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 110, 1–34.
- Öztel, M. D., Akbal, F., & Altaş, L. (2014). Arsenite removal by adsorption onto iron oxide-coated pumice and sepiolite. *Environmental Earth Sciences*. doi:10.1007/s12665-014-3733-4
- Paredes, J. (2012). *Remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción*. Instituto mexicano de tecnología del agua.
- Petrusevski, B., Boere, J., Shahidullah, S. M., Sharma, S. K., & Schippers, J. C. (2002). Adsorbent-based point-of-use system for arsenic removal in rural areas. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 51(3), 135–144.
- Petrusevski, B., Sharma, S., Schippers, J., & Shordt, K. (2007). *Arsenic in Drinking Water* (pp. 3–24). Delf. Retrieved from <http://www.hc-sc.gc.ca/hl-vs/iyh-vsv/environ/arsenic-eng.php>

- Randhawa, N. S., Murmu, N., Tudu, S., & Sau, D. C. (2014). Iron oxide waste to clean arsenic-contaminated water. *Environmental Chemistry Letters*, *12*, 517–522. doi:10.1007/s10311-014-0477-z
- Romero, C. (1996). *Análisis de las decisiones multicriterio* (4th ed., pp. 14–34). Madrid: Isdefe.
- Saaty, T. L. (2008). Relative measurement and its generalization in decision making why pairwise comparisons are central in mathematics for the measurement of intangible factors the analytic hierarchy/network process. *Revista de La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales. Serie A. Matemáticas*, *102*(2), 251–318. doi:10.1007/BF03191825
- Sánchez, G. (2003). *Técnicas participativas para la planeación*. México, DF: Fundación ICA, AC (pp. 127–140). México DF.
- Sawyer, C., McCarty, P., & Parkin, G. (2003). Basic concepts from physical chemistry. In *Chemistry for Environmental Engineering and Science* (5th ed., pp. 97–106). New York: McGraw-Hill.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science* (pp. 99–105). New York: The McGraw-Hill Companies.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., & Imboden, D. (2003). Sorption I: general introduction and sorption processes involving organic matter. In *Environmental Organic Chemistry* (2nd ed., pp. 275–288). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., & Imboden, D. (2003). Chapter 9 SORPTION I: GENERAL INTRODUCTION AND SORPTION PROCESSES INVOLVING ORGANIC. In *Environmental Organic Chemistry* (2nd ed., pp. 275–288).
- Singh, D. B., Prasad, G., & Rupainwar, D. C. (1996). Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *111*, 49–56. doi:10.1016/0927-7757(95)03468-4
- Sinha, S., Amy, G., Yoon, Y., & Her, N. (2011). Arsenic removal from water using various adsorbents: Magnetic ion exchange resins, hydrous iron oxide particles, granular ferric hydroxide, activated alumina, sulfur modified iron, and iron oxide-coated microsand. *Environmental Engineering Research*, *16*(3), 165–173. doi:10.4491/eer.2011.16.3.165
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*, 5871–5884. doi:10.1016/j.gca.2008.09.023
- Sylvie, K. K. (2007). *Adsorptive Iron and Arsenic Removal with Iron Oxide Coated Pumice*. UNESCO-IHE Institute for Water Education.

- Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. S. (2001). Removal of Arsenic in Drinking Water by Iron Oxide-Coated Sand and Ferrihydrite — Batch Studies. *Water Quality Research*, 36(1), 55–70.
- Trujillo, W. (2013). *Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Villegas, A. (2004). La formación Alto Palomo: flujos pumíticos de la cordillera volcánica central, Costa Rica. *Revista Geológica de América Central*, 30, 73–81.
- Wang, Y., & Tsang, D. C. W. (2013). Effects of solution chemistry on arsenic (V) removal by low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Sciences*, 25(11), 2291–2298. doi:10.1016/S1001-0742(12)60296-4
- WHO. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality* (pp. 315–318).
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, processes and modeling* (1st ed.). Dresden.
- Xu, Y., Nakajima, T., & Ohki, a. (2002). Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 275–287. doi:10.1016/S0304-3894(02)00020-1
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Falkner, J. C., ... Tomson, M. B. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research*, 20(12), 3255–3264. doi:10.1557/jmr.2005.0403e
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., ... Tomson, M. B. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research*, 20(12), 3255–3264. doi:10.1557/jmr.2005.0403
- Zeng, G., Jiang, R., Huang, G., Xu, M., & Li, J. (2007). Optimization of wastewater treatment alternative selection by hierarchy grey relational analysis. *Journal of Environmental Management*, 82(2), 250–259. doi:10.1016/j.jenvman.2005.12.024

8 APÉNDICES

APÉNDICE 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA TEÓRICA DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS PARA EL ESTUDIO DE ADSORCIÓN

Cuadro A.1.1. Composición química teórica general y clasificación de los materiales en estudio

Material	Composición (%)	Localización	Referencia
Basalto	FeO 9.2 SiO ₂ 48.3 Al ₂ O ₃ 18.1	El cerro Chopo conocido como Anunciación, Asunción o Coronación, Cañas, Guanacaste (Mora, 1977).	(Mora, 1977)
Biotita (AlSi ₃ O ₁₀)K(MgFe) ₃ (OH) ₂	FeO 20 TiO ₂ 3-4 Al ₂ O ₃ 15	Formación de Liberia, vertiente occidental de la cordillera de Guanacaste. Abundante en las tobas blancas de los alrededores de Liberia.	(Denyer & Kussmaul, 2000; Losilla, Rodriguez, Schosinsky, & Bethune, 2001)
Magnetita (Fe ₃ O ₄),	Fe ₃ O ₄ 33.4 TiO ₂ 8.7	Playas del Pacífico y del Caribe, principalmente en las playas en el norte de la península de Nicoya. Playa Panamá, Ocotal, El Coco, Hermosa, Potrero, Brasilito entre otras	(Denyer & Kussmaul, 2000).
Piedra Pómez	FeO 0.1 Fe ₂ O ₃ 1.1 SiO ₂ 70 TiO ₂ 0.2 Al ₂ O ₃ 13	En la formación geológica Alto Palomo, ubicada entre la Cordillera Volcánica Central y la Cordillera de Tilarán	(Villegas, 2004).

APÉNDICE 2. CARACTERÍSTICAS DE ADSORCIÓN DE MATERIALES NATURALES, SINTÉTICOS Y DE BAJO COSTO

Cuadro A.2.1 Características de adsorbentes ajustados a isotermas de Freundlich

Material	Capacidad Adsorción ($\mu\text{g/g}$)	K	n	R ²	Referencia
Hidróxido de hierro granular (0.15-0.11 mm)	8000	3,60 ($\mu\text{g As/mg}$)(L/ $\mu\text{g As}$) ^{1/n}	2.22	>0,92	(Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe, 2004)
Hidróxido de hierro granular (0.25-0.18mm)	8000	4,45 ($\mu\text{g As/mg}$)(L/ $\mu\text{g As}$) ^{1/n}	3.57	>0,92	(Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe, 2004)
Carbón activado granular impregnado con hierro	~5000	280($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	2.82	-	(Petruzevski et al., 2002)
Arena cubierta con hierro	~8500	1266 ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	3.9	-	(Petruzevski et al., 2002)
Turba modificada con Fe	~15000	-	-	-	Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Musgo modificada con hierro	~11500	-	-	-	Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Paja modificada con hierro	~9000	-	-	-	Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Arena cubierta con óxido de hierro	18,3	1,36 ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	1.26	0.92	(Thirunavukkarasu et al., 2001)
Clinoptilolita (zeolita) cubierta con hierro	8400	0,608 ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	1.96	0.9947	(Baskan & Pala, 2014)
Laterita acidificada con ácido sulfúrico <75 μm	923,6	271,48 ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	0.267	0.976	(Glocheux, Méndez, Albadarin, Allen, & Walker, 2013)
Laterita natural <75 μm	301,2	50,08 ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	0.266 ¹	0.971	(Glocheux et al., 2013)
Ferrihidrita	285,0	0,47 ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ⁿ	0.63	0.97	(Thirunavukkarasu, Viraraghavan, & Subramanian, 2001)
Turba natural (sin modificar)	despreciable	-	-	-	(Ansone, Klavins, & Viksna, 2013)
Cenizas volátiles de carbón	-	-	-	-	(Wang & Tsang, 2013)

Cuadro A.2.2. Características de adsorbentes ajustados a isotermas de Langmuir

Material	Capacidad Adsorción (µg/g)	K_{ads} (L/mg)	R²	Referencia
Lodo Rojo activado con tratamiento de ácido	942	0.208	-	(Altundoğan, Altundoğan, Tümen, & Bildik, 2002)
Clinoptilolita (zeolita) cubierta con hierro 2 veces	9200	0.013	0.9718	(Baskan & Pala, 2014)
Lodo Rojo	513	0.123	-	(Altundoğan, Altundoğan, Tümen, & Bildik, 2002)
Goethita	12400	-	-	(Ladeira & Ciminelli, 2004)
Gibbsita	4600	-	-	(Ladeira & Ciminelli, 2004)
Oxisol	3200	-	-	(Ladeira & Ciminelli, 2004)
Kaolita	230	-	-	(Ladeira & Ciminelli, 2004)
Cemento hidratado	1920 µg/g	0.12	0.999	(Bibi et al., 2014)
Polvo de mármol	40	0.03	0.999	(Bibi et al., 2014)
Polvo de ladrillo	40	1.6	0.999	(Bibi et al., 2014)
Magnetita 12nm	46640,23	1.45	-	(Yean, Cong, Yavuz, Mayo, Yu, Falkner, et al., 2005)
Magnetita 20 nm	7590	7.2	-	(Yean, Cong, Yavuz, Mayo, Yu, Falkner, et al., 2005)
Magnetita 300 nm	749	1.34	-	(Yean, Cong, Yavuz, Mayo, Yu, Falkner, et al., 2005)
Magnetita 0,1 mm	207	2.5	-	(Giménez et al., 2007)
Cliptonita natural	1500	-	-	(Baskan & Pala, 2014)

APÉNDICE 3: PROCESO ANALÍTICO JERÁRQUICO Y EL ANÁLISIS RELACIONAL GRIS

PROCESO ANALÍTICO JERÁRQUICO

Cuadro A.3.1. Escala fundamental de números absolutos

Intensidad de importancia	Definición	Explicación
1	Igual importancia	Dos actividades contribuyen igualmente al mismo objetivo
2	Débil o ligera	
3	Moderada importancia	La experiencia y el juicio favorecen ligeramente a una actividad sobre la otra
4	Más importante	
5	Importancia fuerte	La experiencia y el juicio favorecen fuertemente a una actividad sobre la otra
6	Más fuerte	
7	Importancia fuerte	Una actividad se ve fuertemente favorecida sobre otra; su dominio se ha demostrado en la práctica
8	Muy muy fuerte	
9	Importancia extrema	La evidencia a favor de una actividad sobre otra es del mayor orden posible de afirmación
Nota	$a_{ii}=1$ $a_{ij}=a_{ji}$	Si al elemento "i" se le fue asignado algún número de los anteriores al compararlo con un elemento "j", entonces "j" tiene el valor recíproco cuando se compara con el elemento "i"

Fuente (Saaty, 2008); en este caso se utilizaron solamente los números 1, 3, 5, 7 y 9 para mayor facilidad en la comparación

a) Análisis de Frecuencia para criterios e indicadores

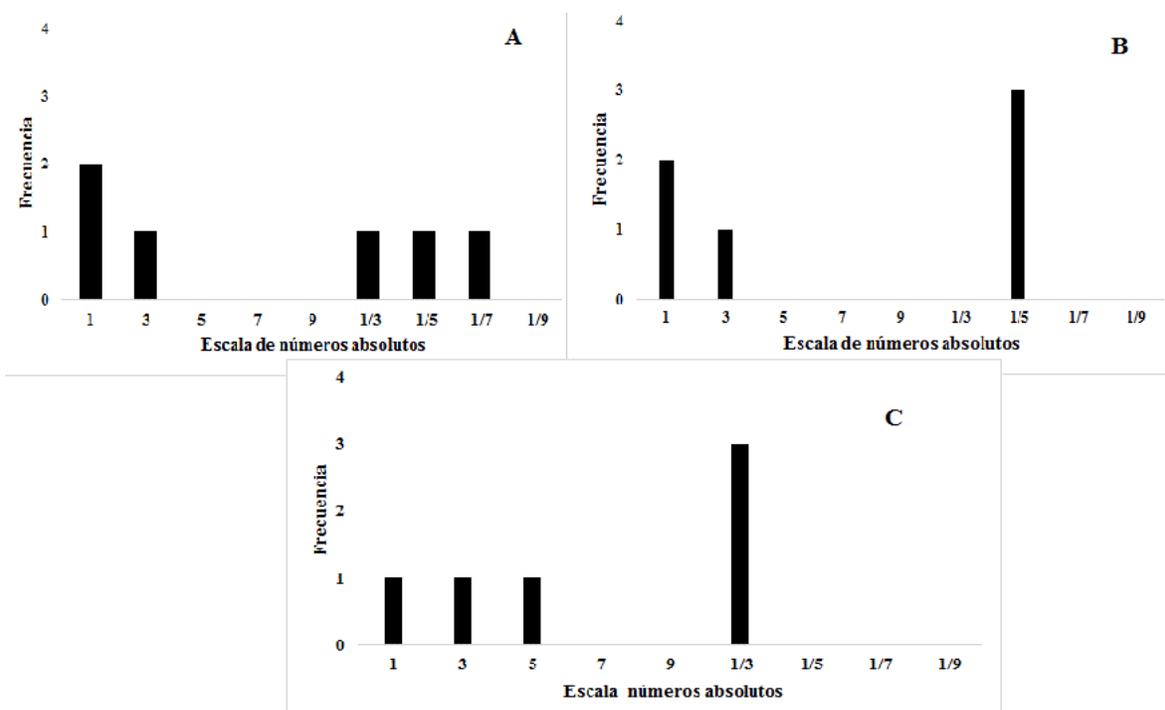


Figura A.3.1, Análisis de frecuencia para criterios. A) Económico en comparación con Técnico B) Económico en comparación con Ambiental C) Técnico en comparación con Ambiental

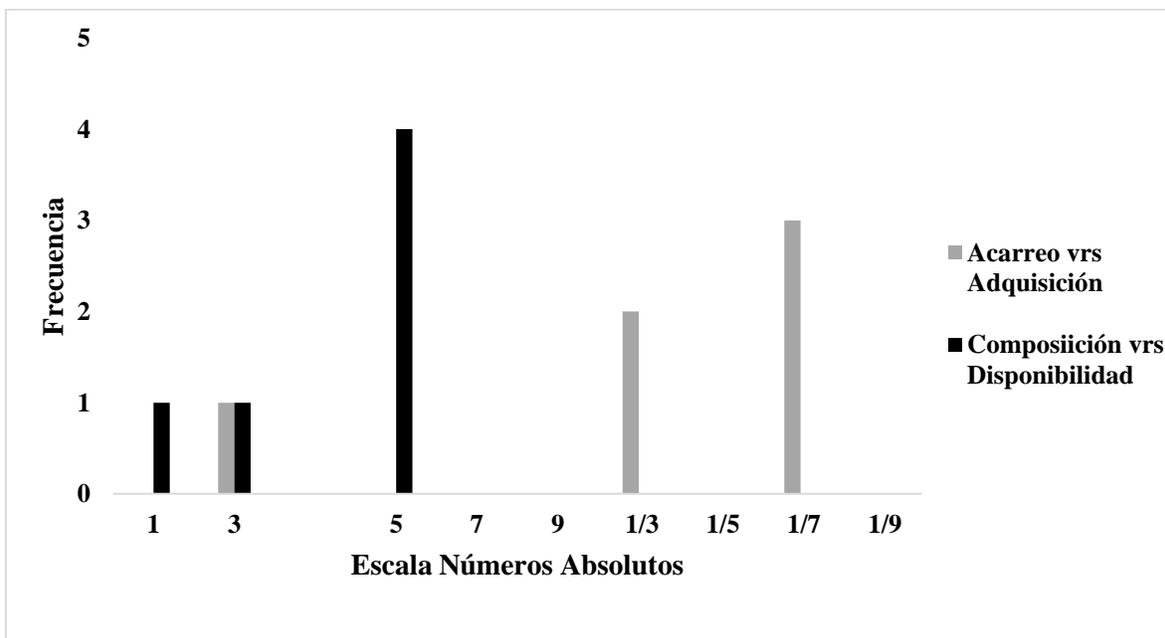


Figura A.3.2 Análisis de frecuencia para indicadores económicos y técnicos

a) Matriz de comparación "A" para criterios e indicadores

	Económico	Técnico	Ambiental
Económico	1	1	0,2
Técnico	1,00	1	0,333333
Ambiental	5,00	3,00	1

A

	I1	I2
I1	1,00	0,14
I2	7,00	1,00

B

	I4	I5
I4	1,00	5,00
I5	0,20	1,00

C

Figura A.3.3 Matriz de comparación "A". A) Comparación de criterios. B) Comparación de indicadores económicos. C) Comparación de indicadores Técnicos

Cuadro A.3.2 Cálculos del proceso analítico jerárquico

Parámetro	Símbolo	Cálculo
Peso Unitario	W_{unitario}	$W_i = \frac{(a_{i1} * a_{i2} * \dots * a_{in})^{1/n}}{\sum W_i}$
Razón de Inconsistencia	RI	$RI = \frac{IC}{CA}$
Consistencia aleatoria	CA	(ver Cuadro A.3.3)
Índice de consistencia	IC	$IC = \frac{\lambda_{\max} - n}{n - 1} *$
Valor característico promedio	λ_{\max}	λ_{\max} matriz W_{unitario} $= A * \text{matriz } W_{\text{unitario}}$ ** λ_{\max} se promedia

*"n" número de criterios o indicadores a comparar. ** "A": matriz de comparaciones y W es la matriz de $W_{\text{unitarios}}$

b) Cálculo de $W_{\text{unitarios}}$

A cada matriz de comparación "A" se le aplica el cálculo de peso unitario mostrado en el Cuadro A.3.2, obteniéndose:

Wunitarios Criterios

C1	0,1562
C2	0,1852
C3	0,6586
Σ	1,0000

Wunitarios Indicador económico
0,125
0,875
Σ 1,000

Wunitarios Indicador técnico
0,833
0,167
Σ 1,000

Figura A.3.4 Pesos unitarios para criterios e indicadores

c) Cálculo razón de Inconsistencia para cada matriz de comparación “A”

El valor de RI de los criterios se realiza:

$$\lambda_{max}W = A * W \rightarrow \lambda_{max} = \frac{A * W}{W}$$

Para obtener λ_{max} , se promedian los valores del vector de λ_{max} , obteniéndose $\lambda_{max}=3,0291$. Sabiendo que “n”=3

$$IC = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1}$$

$$IC = \frac{3,0291-3}{3-1} = 0,0145$$

El valor de CA para un “n”= 3 es 0,58 según el Cuadro A.3.3

Cuadro A.3.3. Valores de Consistencia Aleatoria

Tamaño de Matriz (n)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Consistencia Aleatoria (CA)	0,00	0,00	0,58	0,90	1,12	1,24	1,32	1,41	1,45	1,49

Fuente (Saaty, 2008)

El cálculo de la razón de inconsistencia:

$$IR = \frac{IC}{CA}$$

$$IR = \frac{0,0145}{0,58} = 0,0258 < 0,1, \text{ Por lo tanto es aceptable}$$

Se realizan los mismos cálculos para los indicadores de cada criterio, obteniéndose:

Razón de Inconsistencia I1, I2

λ_{max}	2,0000
IC	0,000
CA	0,000
RI	0,000

< 0,1 Aceptable

Razón de Inconsistencia I3, I4

λ_{max}	2,0000
IC	0,000
CA	0,000
RI	0,000

< 0,1 Aceptable

Figura A.3.5 Cálculos razón de inconsistencia para indicadores

A partir del PAJ se obtiene la matriz resumen:

Criterio	Peso	Posición	Indicadores	Peso	Posición
C1	0,156	1	I1	0,125	2
			I2	0,875	1
C2	0,185	2	I3	0,833	1
			I4	0,167	2
C3	0,659	3	I5	1,000	1

Figura A.3.6 Matriz resumen del Proceso analítico jerárquico

ANÁLISIS RELACIONAL GRIS

- a) Asignación de valores a cada indicador según información que se tiene de cada una de las alternativas; matriz de caracterización “C”

Matriz de comparación "C" sin normalizar

Criterio	Indicadores	Unidades	A 1	A 2	A 3	A 4
C1	I1	colones/12m3	53460	59400	132660	17280
	I2	colones/m3	5700	1*	1*	80000
C2	I3	excelente, buena, moderada, pobre o muy pobre (0,1)	moderada	buena	buena	pobre
	I4	Alta, Media,; Baja	alta	baja	baja	alta
C3	I5	No destructivo; medianamente destructivo; altamente destructivo	medianamente destructiva	altamente destructiva	altamente destructiva	medianament e destructiva

Figura A.3.7 Matriz de Comparación "C"

b) Normalización de la matriz "C"

Para cada indicador se determina si se desea un máximo o un mínimo (y se toma el valor de la matriz "C" sin normalizar), también se determina si cada indicador es un costo o beneficio

Cuadro A.3.4 Datos para normalizar la matriz de caracterización "C"

Indicador	Mínimo/Máximo	Valor	Costo/beneficio
I1: Costo Acarreo	Mínimo	17280	Costo
I2: Costo Adquisición	Mínimo	1	Costo
I3: Composición Química	Máximo	0.7	Beneficio
I4: Disponibilidad	Máximo	3	Beneficio
I5: Método de Extracción	Mínimo	2	Costo

$$\text{Para beneficios: } \frac{s_i(j)}{\max\{s_i(j)\}} \quad (A.1)$$

$$\text{Para costos: } \frac{\min\{s_i(j)\}}{s_i(j)} \quad (A.2)$$

X_{ij} = Cada elemento de la matriz "C" normalizada

S_i =Cada elemento de la matriz "V"

$\text{Max } \{S_i(j)\}, \text{Min } \{S_i(j)\}$ = valor máximo y mínimo para cada indicador, de la matriz "V"

Matriz de caracterización "C" normalizada

Criterio	Indices	A 1	A 2	A 3	A 4
C1	I1	0.323	0.291	0.130	1.000
	I2	0.000	1.000	1.000	0.000
C2	I3	0.714	1.000	1.000	0.429
	I4	1.000	0.333	0.333	1.000
C3	I5	1.000	0.667	0.667	1.000

Figura A.3.8 Matriz de comparación "C" normalizada

c) Cálculo de matriz del primer coeficiente relacional gris

A cada elemento de la matriz "V" normalizada se le aplica la siguiente ecuación:

$$\xi_{0i}(j) = \frac{0.5 \max_i \left\{ \max_j |x_{0j} - x_{ij}| \right\}}{|x_{0j} - x_{ij}| + 0.5 \max_i \left\{ \max_j |x_{0j} - x_{ij}| \right\}}, \quad (A.3)$$

Donde:

$x_{0j} = 1$

x_{ij} = Cada elemento de de la matriz "C" normalizada

De esta forma se obtiene la matriz del primer coeficiente relacional gris

Primer Coeficiente Relacional Gris

	A 1	A 2	A 3	A 4
I1	0.425	0.414	0.365	1.000
I2	0.333	1.000	1.000	0.333
I3	0.636	1.000	1.000	0.467
I4	1.000	0.429	0.429	1.000
I5	1.000	0.600	0.600	1.000

Figura A.2.9 Matriz del primer coeficiente relacional gris

d) Cálculo del segundo coeficiente relacional gris

Se multiplica cada elemento de la matriz del primer coeficiente relacional con su $W_{unitario}$ correspondiente (para los indicadores), presentado en la Figura A.3.6.

Primer Coeficiente Relacional Gris					Indicadores		W unitarios							
	A 1	A 2	A 3	A 4										
I1	0.425	0.414	0.365	1.000	*	I1	0.125	⇒	i = 0	i = 1	i = 2	i = 3	i = 4	
I2	0.333	1.000	1.000	0.333		I2	0.875		X_{ij}	1.000	0.345	0.927	0.921	0.417
I3	0.636	1.000	1.000	0.467		I3	0.833			1.000	0.697	0.905	0.905	0.556
I4	1.000	0.429	0.429	1.000		I4	0.167			1.000	1.000	0.600	0.600	1.000
I5	1.000	0.600	0.600	1.000		I5	1.000			2.042	2.431	2.425	1.972	

Figura A.3.10 Cálculo matriz del primer coeficiente relacional gris multiplicada por los pesos unitarios de los indicadores

Esta matriz se normaliza de igual manera que se hizo con la matriz “C”, dependiendo de si el criterio corresponde a un mínimo o un máximo, también se determina si cada criterio es un costo o beneficio, a la misma se le aplican las fórmulas A.1 y A.2

Cuadro A.3.5 Datos para normalizar la matriz del primer coeficiente relacional gris

Criterio	Mínimo/ Máximo	Valor	Costo/Beneficio
C ₁ : Económico	Mínimo	0.345	Costo
C ₂ : Técnico	Máximo	0.905	Beneficio
C ₃ : Ambiental	Mínimo	0.600	Costo

A esta matriz se le aplican la fórmula A.3, obteniéndose la matriz del segundo coeficiente relacional gris

Segundo Coeficiente Relacional Gris

	A 1	A 2	A 3	A 4
C1	1.000	0.333	0.334	0.645
C2	0.578	1.000	1.000	0.449
C3	0.440	1.000	1.000	0.440

Figura A.3.11 Matriz del segundo coeficiente relacional gris

e) Cálculo del coeficiente relacional gris integrado

Se multiplica cada elemento de la matriz del segundo coeficiente relacional con su $W_{unitario}$ correspondiente (para los criterios), obteniéndose:

		Coficiente relacional gris	Posición
A 1	Basalto	0,553	2
A 2	Biotita	0,896	1
A 3	Magnetita	0,896	1
A 4	Piedra Pómez	0,474	3

Figura A.3.12 Matriz del coeficiente relacional gris

APÉNDICE 4: ENTREVISTA REALIZADA A EXPERTOS DEL PROCESO ANALÍTICO JERÁRQUICO

Nombre: _____

Puesto: _____

Empresa, institución, organización: _____

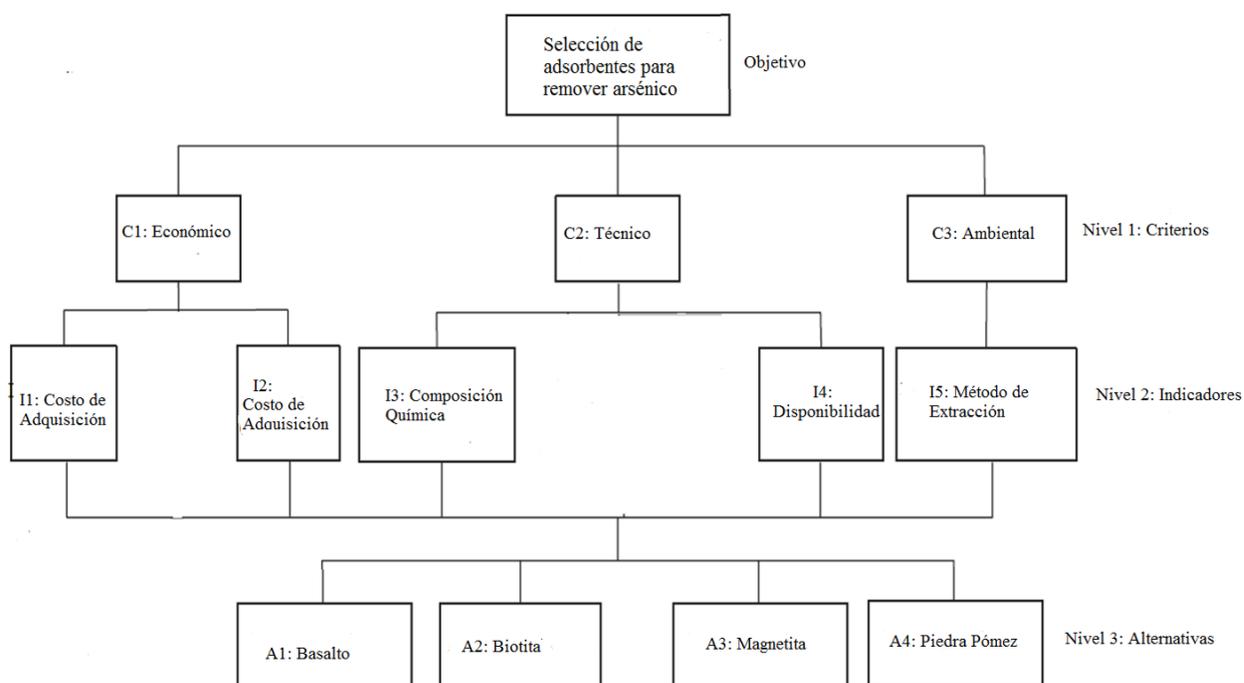
I₁: Según la distancia a la cual se encuentre de la zona afectada, en este caso el punto de referencia es Bagaces

I₂: Costo adquisitivo: El precio/m³

I₃: Composición química: que contenga compuestos que remuevan arsénico o que presenten compuestos dañinos a la salud

I₄: Si ya se encuentra extraído por ejemplo en un tajo o si ara usarlo se tiene que extraer primero

I₅: Método de extracción: según la fuente así va a ser el método, por ejemplo, de la playa o de un tajo.



Escala fundamental de números absolutos

Intensidad de la importancia	Definición	Explicación
1	Igual importancia	Dos actividades contribuyen igualmente al mismo objetivo
3	Moderada importancia	La experiencia y el juicio favorecen ligeramente a una actividad sobre la otra
5	Importancia fuerte	La experiencia y el juicio favorecen fuertemente a una actividad sobre la otra
7	Importancia muy fuerte o de demostrada importancia	Una actividad se ve fuertemente favorecida sobre otra; su dominio se ha demostrado en la práctica
9	Importancia extrema	La evidencia a favor de una actividad sobre otra es del mayor orden posible de afirmación

Comparar por pares los criterios de selección y los índices para cada criterio, según cuadro anterior

Criterios

	C1: Económico	C2: Técnico	C3: Ambiental
C1: Económico	1		
C2: Técnico		1	
C3: Ambiental			1

Índices Económicos

	I1: Costo Acarreo	I2: Costo Adquisición
I1: Costo Acarreo	1	
I2: Costo Adquisición		1

Índice Técnico

	I3: Composición Química	I4: Disponibilidad
I3: Composición Química	1	
I4: Disponibilidad		1

Índice Ambiental

	I5: Método Extracción
I5: Método Extracción	1

Observaciones, comentarios

APÉNDICE 5. EQUIPOS UTILIZADOS EN EL PROYECTO

Nombre del equipo	Imagen	Uso
Difractómetro de Rayos X	 A photograph of an X-ray diffractometer. It is a large, white, industrial-looking machine with a glass-enclosed upper section containing the goniometer and a control panel with a screen and buttons on the lower section.	Difracción de rayos X
Zetasizer Nano Series	 A photograph of a Zetasizer Nano Series instrument. It is a compact, white, laboratory instrument with a black top surface and a small black handle on the right side. The brand name 'MALVERN' is visible on the front.	Medición de PZ

Equipo BET



Medida de área
superficial

Agitador



Agitación de
muestras

Espectrofotómetro de
Absorción Atómica



Análisis de arsénico
en muestras

APÉNDICE 6: ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO PARA MATERIALES EN ESTUDIO

Cuadro A.6.1. Análisis granulométrico basalto

Tamiz N°	mm	Peso Seco Lavado (g)		357,50
		Masa retenida	% Retenido	
4	4,75	1,60	0,45	99,55
8	2,36	125,30	35,05	64,50
16	1,18	120,80	33,79	30,71
30	0,60	69,20	19,36	11,36
50	0,30	23,00	6,43	4,92
100	0,15	12,30	3,44	1,48
200	0,075	6,60	1,85	0,00
Charola	-	0,90	-	-
Total	-	359,70	-	-
Error	0,62	-	-	-

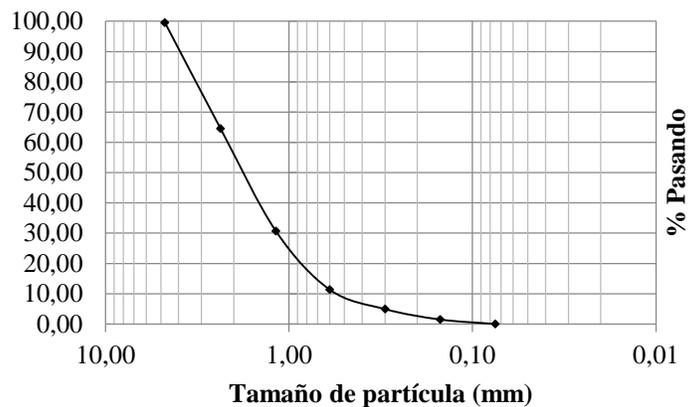


Figura A.6.1 Curva granulométrica del basalto

Cuadro A.6.2. Análisis granulométrico biotita

Tamiz N°	mm	Peso Seco Lavado (g)		357,30
		Masa retenida	% Retenido	% Pasando
4	4,75	0,00	0,00	100,00
8	2,36	0,60	0,17	99,83
16	1,18	28,00	7,84	92,00
30	0,60	116,30	32,55	59,45
50	0,30	96,00	26,87	32,58
100	0,15	61,90	17,32	15,25
200	0,075	47,10	13,18	2,07
Charola	-	8,30	-	-
Total	-	358,20	-	-
Error	0,25	-	-	-

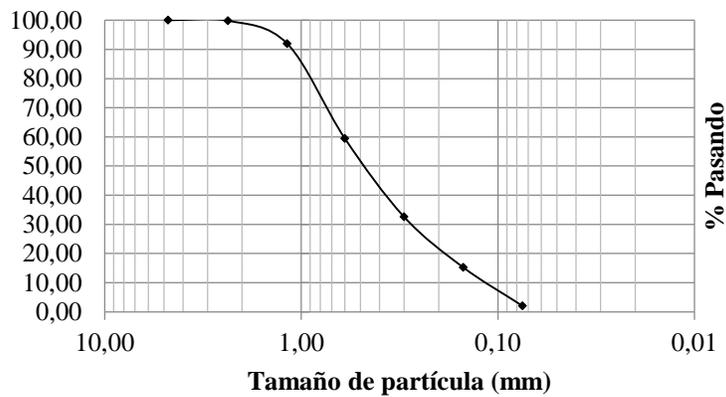


Figura A.6.2. Curva granulométrica para la biotita

Cuadro A.6.3. Análisis granulométrico magnetita

Tamiz N°	mm	Peso Seco Lavado (g)		521,90 % Pasando
		Masa retenida	% Retenido	
4	4,75	0,00	0,00	100,00
8	2,36	0,00	0,00	100,00
16	1,18	0,00	0,00	100,00
30	0,60	0,00	0,00	100,00
50	0,30	36,80	7,05	92,95
100	0,15	380,40	72,89	20,06
200	0,075	104,40	20,00	0,06
Charola	-	0,20	-	-
Total	-	521,80	-	-
Error	0,02	-	-	-

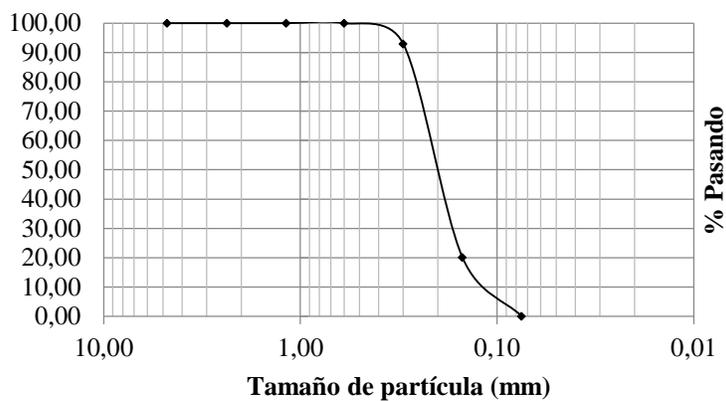


Figura A.6.3 Curva granulométrica para la magnetita

Cuadro A.6.4. Análisis granulométrico piedra pómez

Tamiz N°	mm	Peso Seco Lavado (g)		441,40
		Masa retenida	% Retenido	% Pasando
4	4,75	0,00	0,00	100,00
8	2,36	0,10	0,02	99,98
16	1,18	290,60	65,84	34,14
30	0,60	144,40	32,71	1,43
50	0,30	4,00	0,91	0,52
100	0,15	1,60	0,36	0,16
200	0,075	1,60	0,36	0,00
Charola	-	0,20	-	-
Total	-	442,50	-	-
Error	0,25	-	-	-

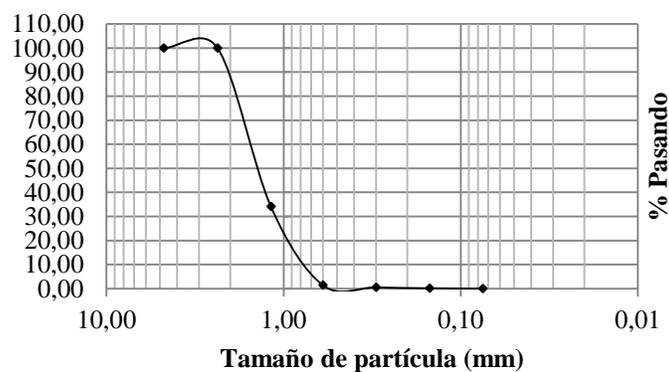


Figura A.6.4 Curva granulométrica para la piedra pómez

APÉNDICE 7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

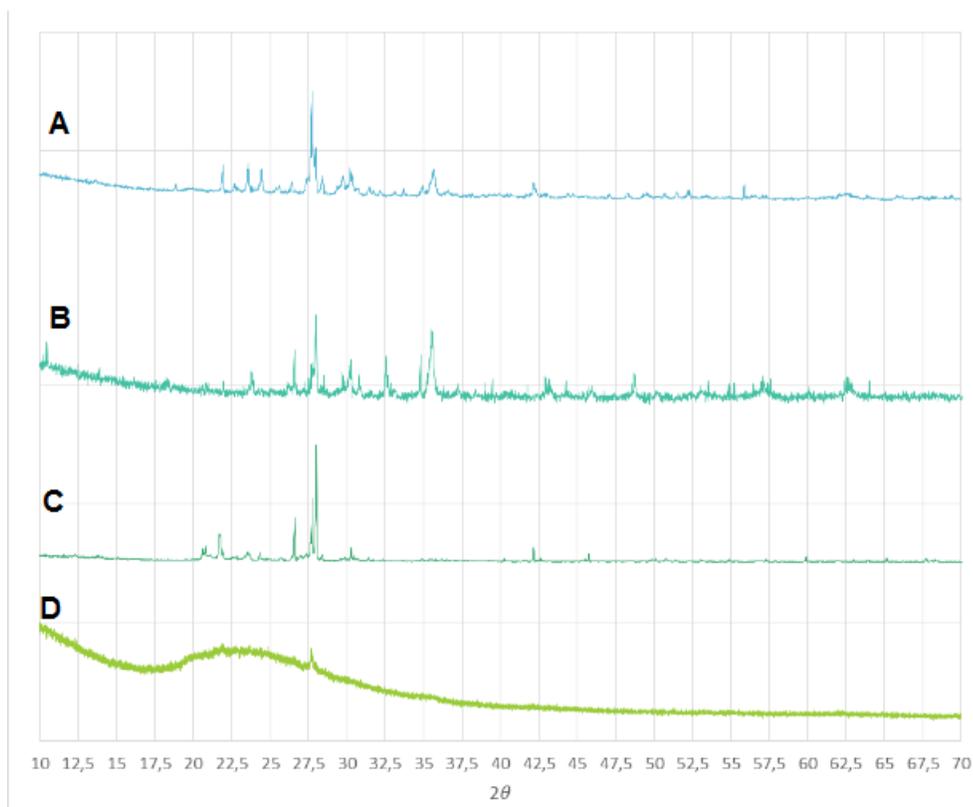


Figura A.7.1 Difractogramas para los materiales en estudio A. Basalto B. Magnetita C. Biotita D. Piedra pómez

Cuadro A.7.1 Condiciones de análisis de los materiales por medio de Difracción de Rayos X

Muestra	Posición inicial	Posición final	Tamaño paso (2θ)	Tiempo paso (s)
Piedra Pómez	5,01	99,98	0,0130	3,5700
Basalto	5,01	69,99	0,0130	13,7700
Magnetita	15,00	69,98	0,0130	13,7700
Biotita	5,01	69,99	0,0130	13,7700

APENDICE 8. CÁLCULO PARA DETERMINAR EL ÁREA SUPERFICIAL BET Y LAS ISOTERMAS OBTENIDAS PARA CADA MATERIAL

La determinación del área superficial se realiza utilizando las siguientes ecuaciones y procedimiento:

1. Moles de N₂ adicionados

$$n_{ad} = \frac{V_{ad}P_{at}}{RT_{amb}}$$

2. Moles de N₂ no adsorbidos

$$n_{no\ ad} = \frac{V_{eq}P_{eq}}{RT_{amb}}$$

3. Moles de N₂ adsorbidos

$$n_{ads} = n_{ad} - n_{no\ ad}$$

4. Volumen de N₂ adsorbido/gramo de material

$$V_{ad}/m = \frac{n_{ad}RT_{amb}}{P_{at}m}$$

5. Se grafica presión relativa (P_{eq}/P_{at}) vrs volumen adsorbido
6. A partir de esta gráfica se selecciona el intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,4. Este intervalo de volumen adsorbido y presiones relativas se linealiza, graficando $1/x$ vrs $1/V(1-x)$.
7. A partir de la linealización se obtiene el área superficial BET (m^2/g)

El cuadro A.8.1 muestra el significado y las unidades de cada parámetro de cálculo

Cuadro A.8.1. Parámetros y unidades utilizados en el cálculo del área superficial BET

Parámetro	Simbología	Unidades
Moles adsorbido	n_{ad}	mol
Volumen adicionado	V_{ad}	m^3
Presión atmosférica	P_{at}	Pa
Constante de gases ideales	R	$8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{K}\cdot\text{mol}$
Temperatura ambiental	T_{amb}	K
Moles no adsorbidos	$n_{no\ ads}$	mol
Volumen del equipo	V_{eq}	m^3
Presión del equipo	P_{eq}	Pa
Moles adsorbido	n_{ads}	mol
Masa del material	m	g

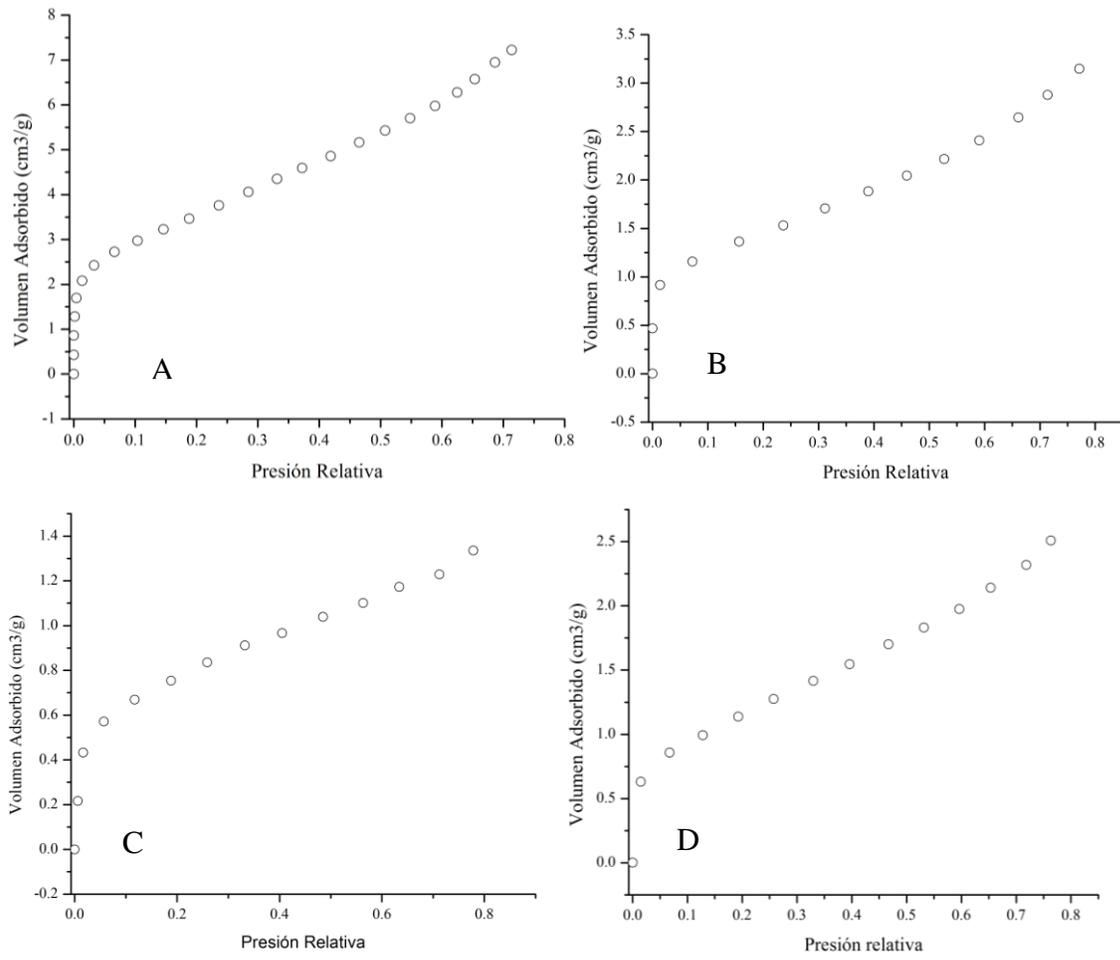


Figura A. 8.1 Isothermas BET para calcular el área superficial A. Basalto B. Biotita C. Magnetita d. Piedra Pómez

APÉNDICE 9. RESULTADOS DE ANÁLISIS E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO

Cuadro A.9.1 Resultados de análisis de arsénico para el basalto

Tiempo (min)	1g/l Concentración Final (±13 µg/L)	5g/l Concentración Final (±13 µg/L)	20 g/l Concentración Final (±13 µg/L)
10	187	185	195
30	189	187	167
60	192	194	187
180	186	198	178
1440	198	181	173
2880	196	184	141

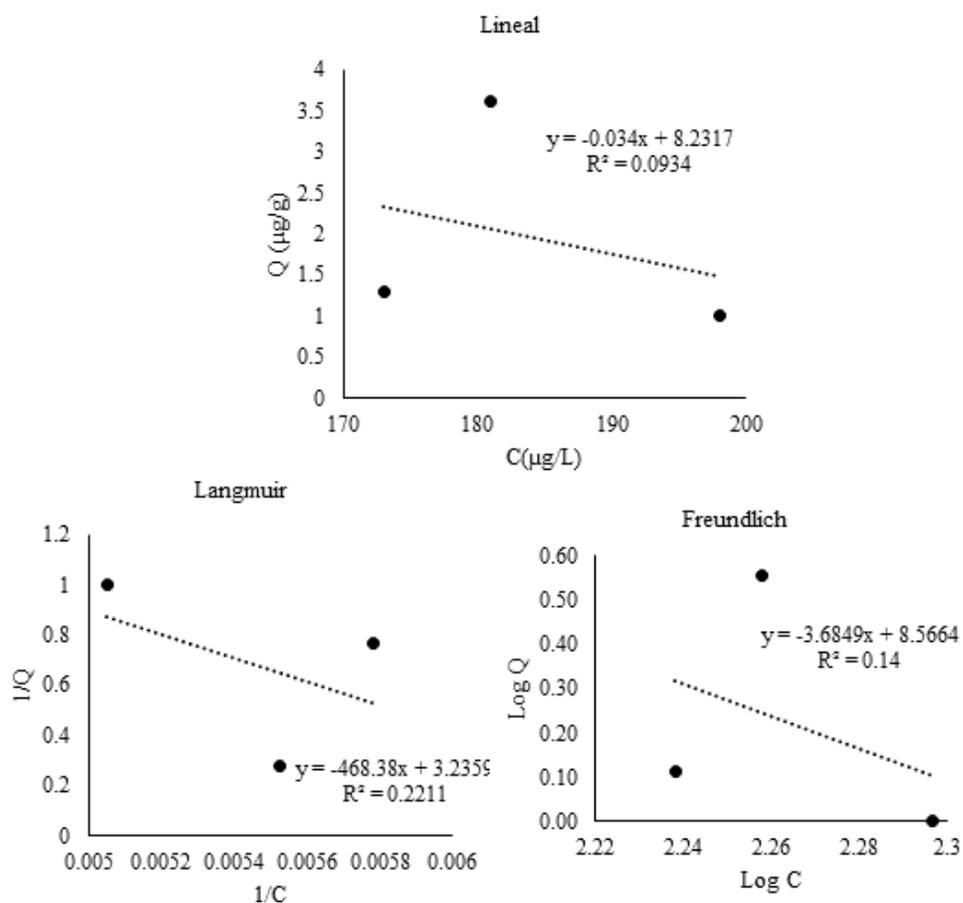


Figura A.9.1 Isothermas de adsorción y sus respectivas ecuaciones para el basalto

Cuadro A.9.2 Resultados de análisis de arsénico para la biotita

	1g/l	5g/l	20 g/l
Tiempo (min)	Concentración Final (±13 µg/L)	Concentración Final (±13 µg/L)	Concentración Final (±13 µg/L)
10	155	144	141
30	152	147	143
60	151	144	123
180	151	143	125
1440	143	112	76
2880	154	126	98

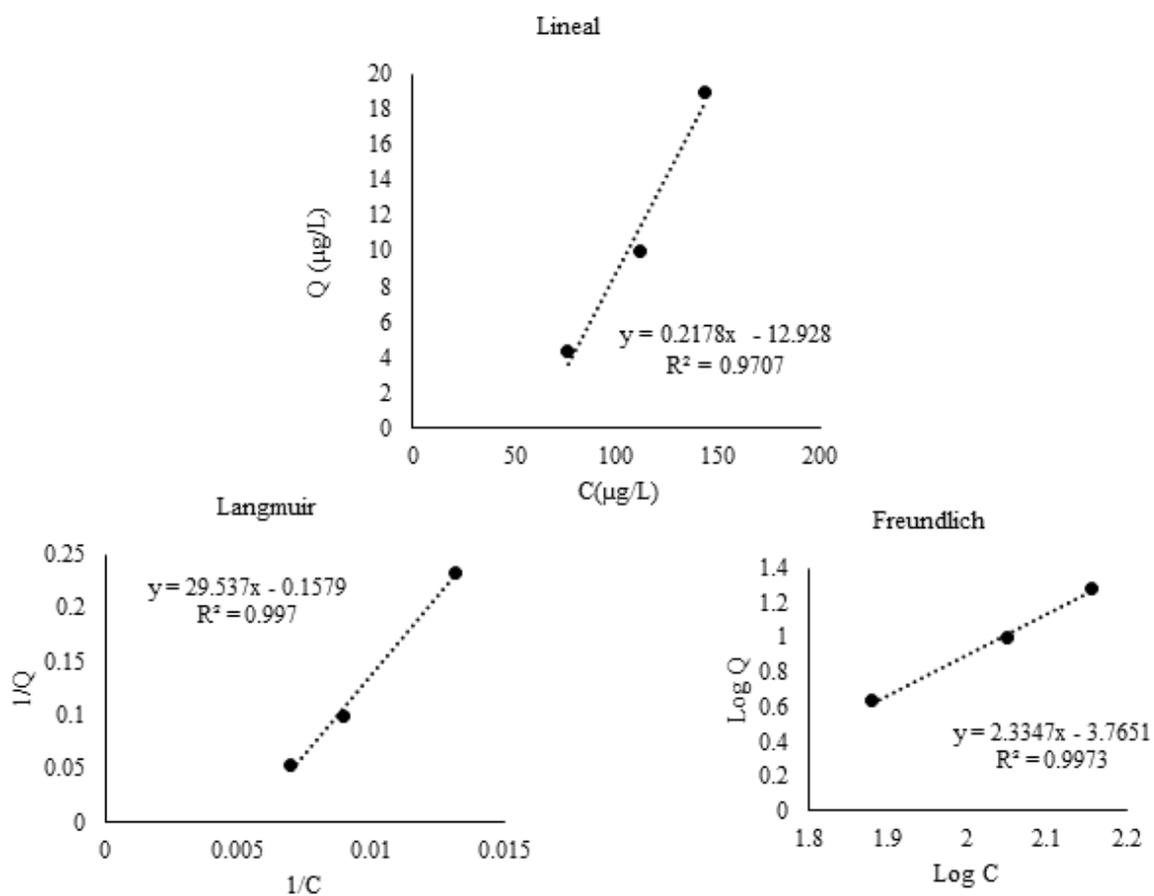


Figura A.9.2 Isothermas de adsorción y sus respectivas ecuaciones para la biotita

Cuadro A.9.3 Resultados de análisis de arsénico para la magnetita

	1g/l	5g/l	20 g/l
Tiempo (min)	Concentración Final ($\pm 13 \mu\text{g/L}$)	Concentración Final ($\pm 13 \mu\text{g/L}$)	Concentración Final ($\pm 13 \mu\text{g/L}$)
10	176	170	166
30	164	165	149
60	180	168	158
180	169	140	121
1440	164	128	95
2880	160	113	49

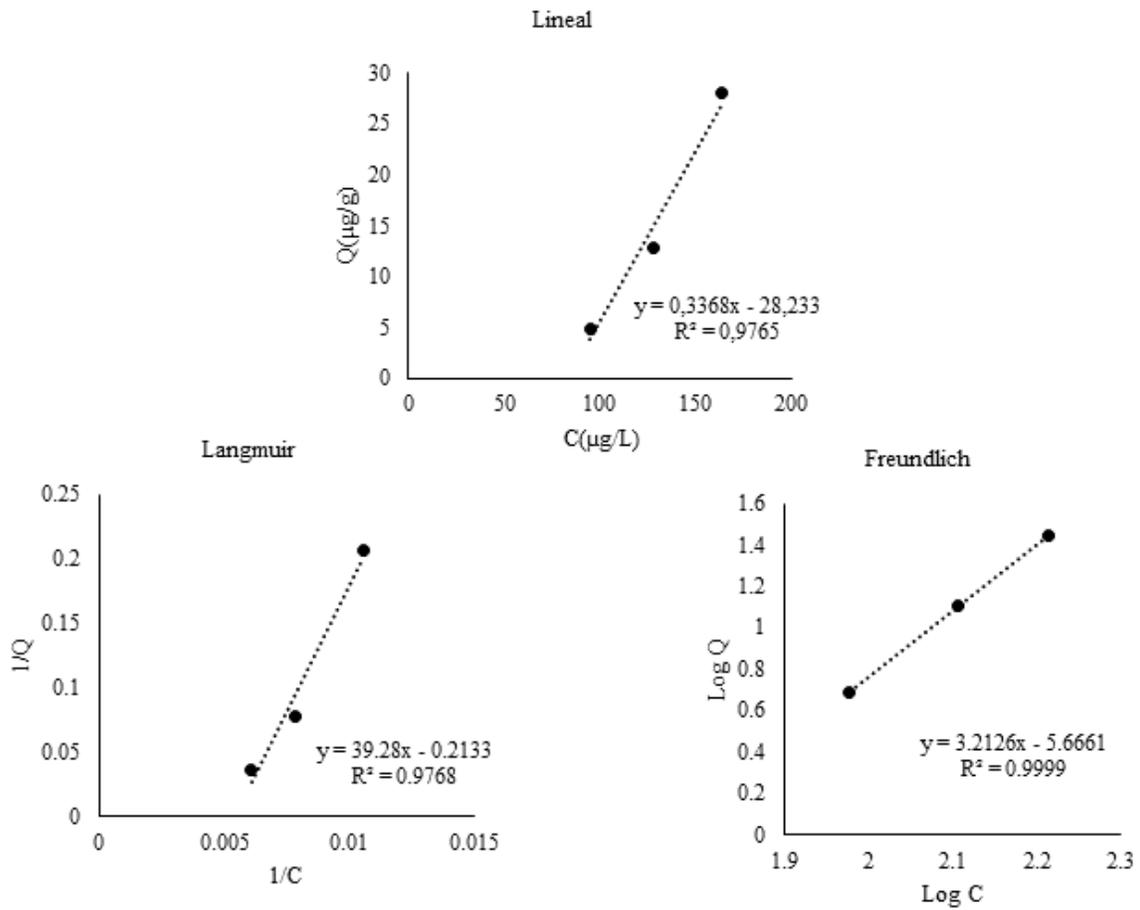


Figura A.9.3 Isothermas de adsorción y sus respectivas ecuaciones para la magnetita

Cuadro A.9.4 Resultados de análisis de arsénico de la piedra pómez

	1g/l	5g/l	12,5g/L
Tiempo (min)	Concentración Final ($\pm 13 \mu\text{g/L}$)	Concentración Final ($\pm 13 \mu\text{g/L}$)	Concentración Final ($\pm 13 \mu\text{g/L}$)
0.1	173	170	174
0.5	174	169	177
1	173	162	158
3	171	166	167
24	172	149	145
48	172	162	148

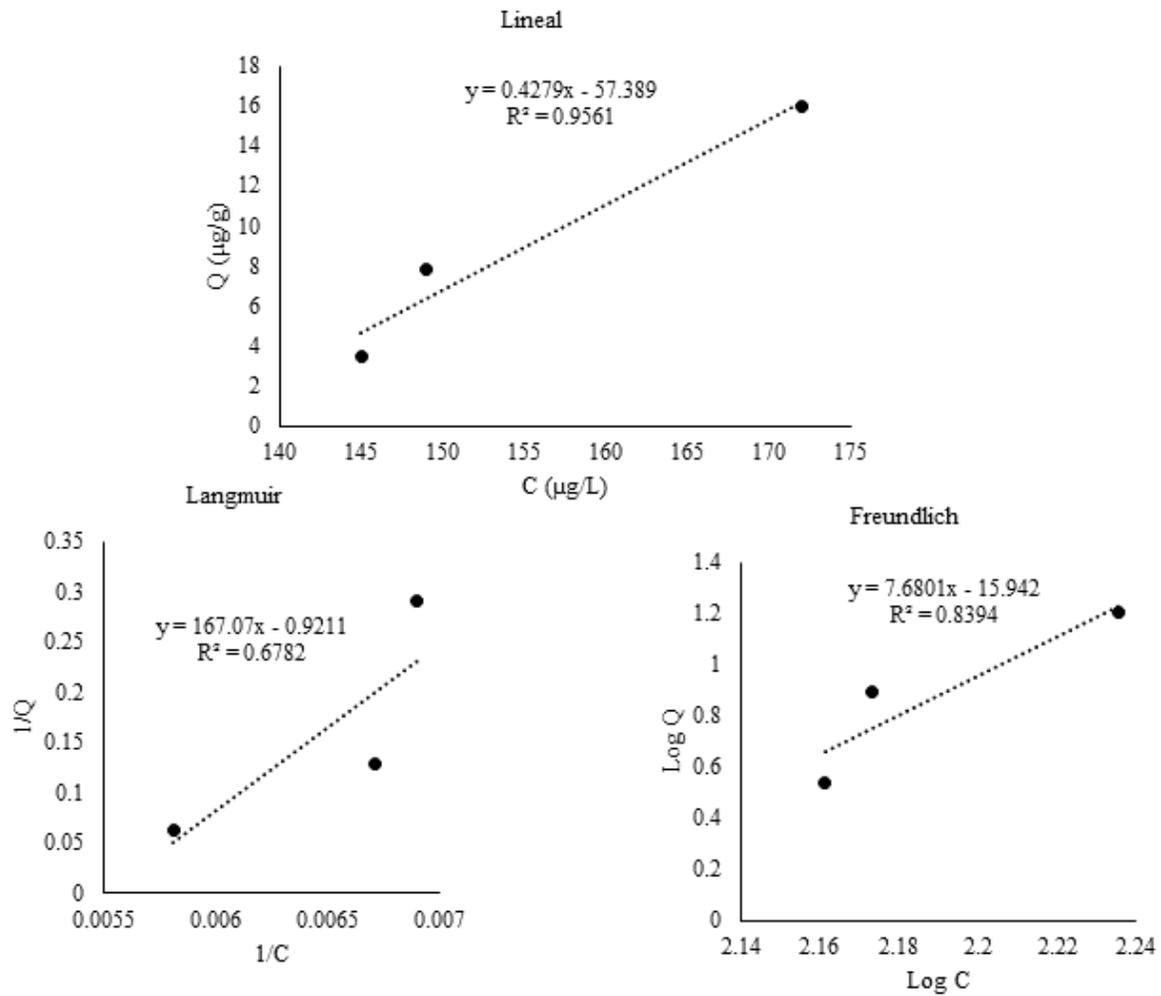


Figura A.9.4 Isotermas de adsorción y sus respectivas ecuaciones para la piedra pómez

APÉNDICE 10. CURVA DE CALIBRACIÓN Y CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

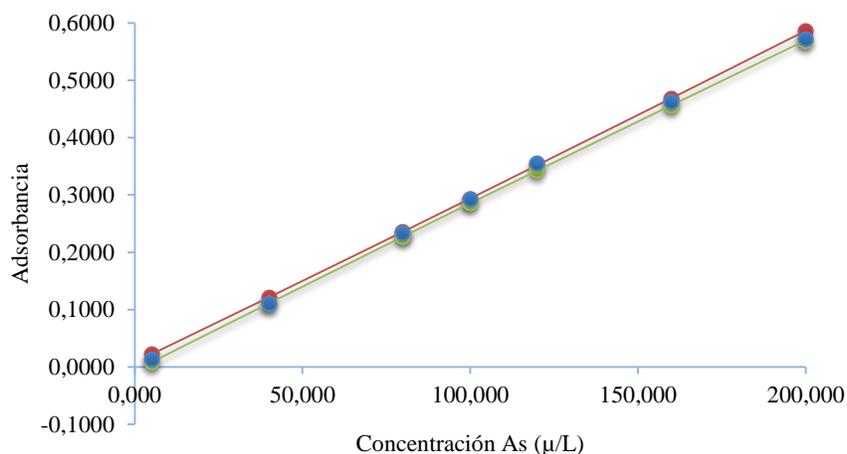


Figura A.10.1 Curva de calibración utilizada en las mediciones de arsénico por espectrofotometría de adsorción atómica

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Figura A.10.2 Ecuación para el cálculo de la desviación estándar de las mediciones de los patrones de la curva de calibración

Cuadro A. 10.1 Valores de cálculo de la desviación estándar obtenidos de la curva de calibración

Valor de Cálculo	Símbolo	Valor
Pendiente	m	0,003
Intercepto	b	0,001
Observaciones	n	8,000
Error estándar de estimación	$S_{Y/X}$	0,005
Promedio X	\bar{x}	88,037
SSX		35825,117
t-student	t	2,447
Promedio y	\bar{y}	0,255

Se determina el valor promedio de $S_{y/x}$, el cual se utiliza como incertidumbre de las medición

