

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 y modelado de la aplicación de piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III) como material adsorbente para sistemas de tratamiento de arsénico de pequeña escala”**

José Ricardo González Rodríguez

CARTAGO, Junio, 2017



**“Evaluación y modelado de la aplicación de piedra pómez recubierta de hidróxido hierro (III) como material adsorbente para sistemas de tratamiento de arsénico de pequeña escala”**

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. Luis G. Romero Esquivel**  
**Director**

---

**M.Sc. Carlos Calleja Amador**  
**Lector 1**

---

**Dr. Johnny Valverde Cerdas**  
**Lector 2**

---

**M.Sc. Diana Zambrano Piamba**  
**Coordinadora COTRAFIG**

---

**Dra. Floria Roa Gutiérrez**  
**Directora Escuela de Química**

---

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

## DEDICATORIA

A mi madre, quien me ha escuchado y apoyado siempre, quién me ha enseñado a ser una persona paciente y optimista.

A mi padre, quien con su fortaleza y coraje siempre ha logrado sacar adelante a nuestra familia y me ha demostrado que una persona soñadora y persistente siempre logrará triunfar en la vida.

A mi hermano Gerardo quien a pesar de su compromiso con su propia familia ha dado todo de sí para ayudar a nuestro hogar.

A mi hermano Michael por estar ahí cuando lo he necesitado y a mi hermana Yoselin, por inspirarme a querer ser un ejemplo al cual seguir en el estudio.

A mi compañera de vida Jennifer, quien me ha apoyado, escuchado y chineado brindándome su amor incondicional y me ha demostrado que las almas gemelas son reales.

A mi amigo, casi hermano, Mackdiel, por estar siempre ahí como soporte para conversar sobre la vida, sobre las preocupaciones y sobre las cosas que valen la pena.

A todos les debo la persona que soy hoy y considero un honor tenerlos cerca de mi persona.

*“... no te rindas, por favor no cedas,  
aunque el frío queme,  
aunque el miedo muerda,  
aunque el sol se ponga y se calle el viento,  
aún hay fuego en tu alma,  
aún hay vida en tus sueños...”*

*Mario Benedetti*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al personal del Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA) especialmente a Freddy Angulo y Sofía Infante por la ayuda brindada en durante las pruebas.

Al personal del Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQUIATEC), por su disposición a ayudar en todo momento.

A Hugo Fuentes por la ayuda brindada en los ensayos realizados en el Centro de Investigación en Vivienda y Construcción (CIVCO).

A los profesores Luis G. Romero, José Andrés Araya, Carlos Calleja, por la preparación del material adsorbente, por sus enseñanzas y orientación durante la realización del proyecto.

Al profesor Johnny Valverde por su tiempo y dedicación al realizar los análisis de arsénico.

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

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>2</b>
<b>1 Introducción .....</b>	<b>3</b>
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivo general .....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
<b>2 Revisión de literatura .....</b>	<b>5</b>
2.1 Generalidades del arsénico .....	5
2.1.1 Origen y química del arsénico .....	5
2.1.2 Efectos sobre la salud humana.....	6
2.1.3 Situación de riesgo a nivel mundial y legislación internacional .....	7
2.1.3.1 <i>Situación en Costa Rica</i> .....	7
2.2 Tecnologías utilizadas para la remoción de arsénico: Adsorción.....	7
2.2.1 Generalidades .....	8
2.2.2 Adsorción de arsénico en superficies de óxidos metálicos.....	8
2.2.3 Factores que afectan el proceso de adsorción.....	9
2.2.4 Teoría de adsorción .....	10
2.2.4.1 <i>Equilibrio de adsorción</i> .....	10
2.2.4.2 <i>Cinética de adsorción</i> .....	12
2.2.4.3 <i>Dinámica de adsorción</i> .....	15
2.3 Modelación de la dinámica de adsorción .....	16
2.3.1 Modelos de ajuste ideal .....	17
2.3.2 Modelos de tasa general .....	17
2.4 Base teórica para el diseño de un sistema de tratamiento.....	22
2.4.1 Sistemas de tratamiento de pequeña escala .....	22
2.4.2 Diseño conceptual de un sistema de tratamiento.....	23

2.4.3	Escalamiento de curvas de ruptura .....	23
<b>3</b>	<b>Materiales y métodos.....</b>	<b>25</b>
3.1	Determinación de la capacidad de adsorción .....	25
3.1.1	Fabricación de la pómez recubierta de hidróxido de hierro .....	25
3.1.2	Caracterización física del adsorbente .....	26
3.1.3	Isoterma de adsorción.....	26
3.1.4	Cinética de adsorción.....	27
3.1.5	Ensayo de curva de ruptura .....	27
3.2	Modelación del comportamiento de la curva de ruptura .....	29
3.2.1	Mecanismo de transferencia de masa interna limitante.....	29
3.2.2	Modelación de la curva de ruptura .....	30
3.2.3	Efecto del tiempo de contacto y de la concentración del influente .....	31
3.3	Estimación teórica del desempeño de la PPRH en sistemas de tratamiento de pequeña escala .....	32
3.3.1	Aplicación en un sistema de tratamiento comunal .....	32
3.3.2	Aplicación en un sistema de tratamiento de punto de uso familiar .....	32
3.4	Técnicas de laboratorio.....	33
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>34</b>
4.1	Determinación de la capacidad de adsorción .....	34
4.1.1	Caracterización física del adsorbente .....	34
4.1.2	Isoterma de adsorción.....	36
4.1.3	Cinética de adsorción.....	40
4.1.4	Ensayo de curva de ruptura .....	42
4.2	Modelación del comportamiento de la curva de ruptura .....	44
4.2.1	Mecanismo de transferencia de masa interna limitante.....	44
4.2.2	Modelación de la curva de ruptura .....	47
4.2.3	Efecto del tiempo de contacto y de la concentración del influente .....	50

4.3	Desempeño de la PPRH en sistemas de tratamiento de pequeña escala .....	52
4.3.1	Aplicación en un sistema de tratamiento comunal .....	52
4.3.2	Aplicación en un sistema de tratamiento de punto de uso familiar .....	54
<b>5</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>Recomendaciones.....</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>Apéndices.....</b>	<b>71</b>
	Apéndice 1. Cálculos de las propiedades del material adsorbente .....	72
	Apéndice 2. Procedimiento para el cálculo del área superficial y la isoterma BET obtenida para la PPRH .....	74
	Apéndice 3. Estudio de isoterma completo .....	76
	Apéndice 4. Estudio de cinética de adsorción .....	77
	Apéndice 5. Procedimiento general para la calibración de bombas peristálticas .....	78
	Apéndice 6. Procedimiento para la determinación de la difusión superficial en reactores de columna diferencial .....	80
	Apéndice 7. Determinación de mecanismo de difusión intrapartícula Limitante .....	82
	Apéndice 8. Cálculos del sistema tratamiento comunal .....	83
	Apéndice 9. Cálculos del sistema de punto de uso familiar .....	85
	Apéndice 10. Curva de calibración de arsénico, cálculo de incertidumbre, límites de detección y de cuantificación .....	87
	Apéndice 11. Parámetros de adsorción de materiales recubiertos y comerciales .....	89

Apéndice 12. Parámetros de cinética de materiales de recubiertos, naturales y sintéticos. ....	92
Apéndice 13. Rendimiento de adsorbentes recubiertos y sintéticos en reactores de lecho fijo.	93
Apéndice 14. Estudio de adsorción en reactor de lecho fijo .....	95
Apéndice 15. Estudio de difusión superficial.....	96
Apéndice 16. Parámetros de difusión superficial de adsorbentes recubiertos y sintéticos.....	97
Apéndice 17. Resultados obtenidos por medio del modelo HSDM para el ajuste de la BTC .	98
<b>9 Anexos.....</b>	<b>99</b>
Anexo 1. Correlaciones para la determinación del parámetro de difusión de película .....	100



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama Eh vs. pH para especies de As en estado acuoso en el sistema As–O <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O a 25°C y 1 bar de presión total. Tomado de Smedley & Kinniburgh (2002). .....	6
Figura 2.2. Distribución de especies de As (V) y As (III) en función del pH a una concentración de 0.04 M. Tomado de Ravenscroft, Brammer, & Richards (2009) .....	6
Figura 2.3. Elementos de la teoría de adsorción orientada a la práctica (Adaptado de Worch, 2012).....	10
Figura 2.4. Modelo conceptual de los procesos de transporte asociados con la adsorción en adsorbentes porosos (Adaptado de Thomson et al., 2005). .....	13
Figura 2.5. Desplazamiento de la MTZ a través del lecho de adsorción y representación del desarrollo de la BTC. Adaptado de Aktaş & Ferhan (2012). .....	16
Figura 2.6. Esquema de aplicación de los modelos de tasa general y sus parámetros de entrada (Adaptado de Worch, 2012).....	18
Figura 2.7. Resumen del proceso requerido para la selección del modelo de tasa general adecuado. ....	21
Figura 3.1. Configuración experimental para la determinación de la curva de ruptura. Adaptado de Worch (2012). .....	28
Figura 3.2. Configuración experimental para la determinación del parámetro de difusión de superficie. Adaptado de Worch (2012).....	29
Figura 4.1. Muestras de piedra pómez cruda (a) y recubierta de hidróxido hierro (b).....	34
Figura 4.2. Micrografía electrónica de la piedra pómez. (a) Piedra pómez cruda. (b) Piedra pómez recubierta.....	35
Figura 4.3. Efecto de la variación de dosis de adsorbente en el porcentaje de remoción de arsénico. (T: 25 ± 1°C; pH: 5,60 ± 0,01; 100 ± 1 rpm; concentración inicial de As (V): 280 µg/L) .....	39
Figura 4.4. Cinética de remoción de As (V) sobre PPRH. (T: 25 ± 1°C, pH: 5,60 ± 0,01; 100 ± 1 rpm, concentración inicial de As (V): 200 µg/L, dosis de adsorbente: 2,5 g/L). ...	40
Figura 4.5. Curva de ruptura de As (V) sobre PPRH (C <sub>0</sub> : 39 ± 2 µg/L; pH: 5,6 a 6,1; D <sub>R</sub> : 1,55 cm; h: 11,3 cm; Q: 4,8 ± 0,2 mL/min; EBCT: 4,42 min; ε <sub>B</sub> : 0,67).....	42
Figura 4.6. Curva de cinética de adsorción en el reactor de columna de lecho diferencial.	45

Figura 4.7. Resultados de la optimización del valor de $D_s$ por medio de la metodología de Zhang et. al (2009).....	46
Figura 4.8. Gráfica de optimización de los tres parámetros escogidos proporcionada por el software Minitab® 17 para la minimización del valor de FO. ....	48
Figura 4.9. Efecto de la variación de tres factores en la optimización de la curva de ruptura A. Constante de capacidad de Freundlich ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{L}^n \mu\text{g}^{-n}$ ) B. Difusión de película (m/s) C. Difusión superficial ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). D. Curva de ruptura optimizada. (Parámetros operacionales: $C_0$ : 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ ; EBCT: 4,42; $\epsilon_B$ : 0,67; $d_p$ : 1 mm; Q: 4,8 mL/min). ....	49
Figura 4.10. Rendimiento específico de la PPRH estimado por medio del modelo HSDM.51	
Figura 4.11. Diseño de la columna de adsorción de un sistema comunal. Adaptado de Rubel (2003).....	52
Figura 4.12. Estimaciones del tiempo de operación de un sistema de tratamiento comunal. Parámetros operacionales = $C_0$ : 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ ; Q: 1,08 L/s; EBCT: 2,5 – 9,3 min; $\epsilon_B$ : 0,67; $d_p$ : 1 mm. Parámetros de equilibrio y cinéticos = $k_F$ : 17,5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{L}^n \mu\text{g}^{-n}$ ; n: 0,752; $k_L$ : 3,67E-05 m/s; $D_s$ : 1,7E-13 $\text{m}^2/\text{s}$ . ....	53
Figura 4.13. Diseño propuesto para el sistema de punto de uso familiar. ....	54
Figura 4.14. Estimaciones del volumen de agua tratado de un sistema de punto de uso familiar. Parámetros operacionales = $C_0$ : 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ ; Q: 0,25 – 4 L/min; EBCT: 2,5 – 40 min; $\epsilon_B$ : 0,67; $d_p$ : 1 mm. Parámetros de equilibrio y cinéticos = $k_F$ : 17,5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{L}^n \mu\text{g}^{-n}$ ; n: 0,752; $k_L$ : 1,13E-05 – 2,9E-05 m/s; $D_s$ : 1,7E-13 $\text{m}^2/\text{s}$ . ....	55

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 2.1. Resumen de factores que afectan la capacidad de adsorción.....	9
Cuadro 2.2. Modelos de ajuste ideal más utilizados para la predicción de curva de ruptura. .....	17
Cuadro 2.3. Modelos de tasa general más utilizados para la predicción de curva de ruptura. .....	20
Cuadro 3.1. Resumen de condiciones utilizadas para las predicciones del rendimiento de la PPRH. ....	31
Cuadro 4.1. Propiedades físicas de la piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro. ....	35
Cuadro 4.2. Área superficial de las piedras pómez cruda y recubierta. ....	36
Cuadro 4.3. Capacidades de adsorción proporcionadas por los modelos de Freundlich y Langmuir. ....	37
Cuadro 4.4. Características de adsorbentes recubiertos y comerciales ajustados al modelo de Freundlich. ....	37
Cuadro 4.5. Parámetros relacionados con los modelos cinéticos para la PPRH. (T: $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH: $5,60 \pm 0,01$ ; $100 \pm 1$ rpm, concentración inicial de As (V): $200 \mu\text{g/L}$ , dosis de adsorbente: $2,5 \text{ g/L}$ ). ....	40
Cuadro 4.6. Características de adsorbentes ajustados al modelo de pseudo segundo orden.	41
Cuadro 4.7. Características de adsorbentes recubiertos y comerciales utilizados en ensayos de curvas de ruptura.....	43
Cuadro 4.8. Parámetros de difusión superficial de adsorbentes recubiertos y comerciales.	46
Cuadro 4.9. Resumen de parámetros de difusión interna de la PPRH. ....	47
Cuadro 4.10. Cálculo del porcentaje de error en la capacidad de adsorción del modelo HSDM al alcanzar el límite máximo permisible.....	50
Cuadro 4.11. Estimación de la duración del sistema POU según la cantidad de personas en una vivienda para un caudal de $1,34 \text{ L/min}$ . ....	56

## LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

A y A	Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
BTC	Curva de ruptura
BVs	Volúmenes de lecho tratados
CEQIATEC	Centro de Investigación y Servicios Químicos y Microbiológicos
CIPA	Centro de Investigación en Protección Ambiental
CIVCO	Centro de Investigación en Vivienda y Construcción
CPHSDM	Modelo de Difusión de Superficie Homogénea con Patrón Constante
DCBR	Reactor de lecho diferencial
EBCT	Tiempo de contacto de filtro vacío
FO	Función Objetivo
GFH	Hidróxido de hierro granular
LDF	Modelo de Fuerza Conductora Lineal
LMP	Límite máximo permisible
MTZ	Zona de transferencia de masa
NSF	Fundación Científica Nacional de los Estados Unidos
OMS	Organización Mundial de la Salud
ORP	Potencial de Reducción-Oxidación
O&M	Operación y Mantenimiento
HSDM	Modelo de Difusión de Superficie Homogénea
PDM	Modelo de Difusión en los Poros
PSDM	Modelo de Difusión en los Poros y de Superficie
pH	Logaritmo negativo de la actividad de iones hidronio
POE	Punto de entrada al domicilio
POU	Punto de uso domiciliar
PPRH	Piedra pómez recubierta de hierro
SPDFR	Relación de flujo de difusión superficial / poro
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

## LISTA DE SIMBOLOS

$A_0, A_1, A_2, A_3$ y $A_4$	Constantes del modelo CPHSDM
$C$	Concentración de adsorbato
$C/C_0$	Concentración adimensional
$C_0$	Concentración inicial
$C_e$	Concentración de equilibrio
$C_{exp}$	Concentración experimental
$C_{mod}$	Concentración del modelo
$C_p$	Concentración de adsorbato en el poro
$C_s$	Concentración de adsorbato en la fase sólida
$D_p$	Velocidad de difusión de poro
$d_p$	Diámetro de partícula
$D_s$	Velocidad de difusión superficial
FO	Función objetivo
$h$	Altura del lecho
$K_d$	Coefficiente de distribución sólido/ líquido (modelo lineal)
$K_F$	Constante de proporcionalidad de adsorción (modelo de Freundlich)
$K_L$	Parámetro de afinidad del adsorbato (modelo de Langmuir)
$k_L$	Velocidad de difusión de película
$n$	Parámetro de afinidad del adsorbato (modelo de Freundlich)
$N$	Número de datos
$Q$	Caudal
$q_0$	Capacidad de adsorción a la concentración $C_0$
$q_e$	Capacidad de adsorción en el equilibrio
$Q_m$	Capacidad máxima de adsorción (modelo de Langmuir)
$q_s$	Concentración de contaminante en la fase sólida
$Re$	Número de Reynolds
$r_p$	Radio de partícula de adsorbente
$St_{min}$	Número de Stanton mínimo
$t$	Tiempo
$T$	Tiempo adimensional
$t_b$	Tiempo requerido para alcanzar la ruptura

$V$	Volumen de agua tratada
$V_F$	Velocidad de filtración superficial
$V_L$	Volumen de líquido utilizado
$z$	Altura de la columna
$\nu$	Viscosidad cinemática
$\epsilon_B$	Porosidad del filtro
$\epsilon_P$	Porosidad de partícula
$\rho_B$	Densidad del adsorbente en el filtro
$\rho_p$	Densidad de partícula

## RESUMEN

Alrededor del mundo aproximadamente 150 000 personas se encuentran con problemas de contaminación por arsénico en sus fuentes de aguas de consumo. Una posible solución para su remoción es el uso de piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III) (PPRH) como adsorbente. En este estudio se utilizó piedra pómez originaria de Guanacaste como material de soporte para recubrirla con hidróxido de hierro (III). Se desarrollaron isotermas de adsorción y curvas de ruptura para determinar la capacidad de adsorción de este. El material presentó una capacidad de adsorción evaluada a los 200  $\mu\text{g/L}$  de 154  $\mu\text{g/g}$ , lo cual corresponde a una capacidad intermedia-baja. La PPRH produjo 1790 “bed volumes” BVs de agua tratada. Este valor se encuentra en el rango reportado para adsorbentes recubiertos de óxi/hidróxidos de hierro (180 – 4 000 BVs), pero lejos del rango reportado para adsorbentes comerciales granulados de hierro y titanio (13 000 – 45 000 BVs). Además, se utilizó el modelo HSDM para predecir condiciones operativas óptimas del material. Esas condiciones son operar el sistema a un tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) entre 7,5 y 10 minutos. Por medio del modelo HSDM se estimó el comportamiento teórico del adsorbente en un sistema de tratamiento comunal y en un sistema de punto de uso domiciliar. La duración estimada del adsorbente en un sistema comunal de 300 personas, con un caudal de 1,08 L/s, no superó los 15 días, siendo impráctico desde el punto de vista operativo. En contraposición, la duración puede ser extendida a un periodo entre los 3,3 y 8,4 meses si se utiliza en un sistema de punto de uso para familias conformadas por 10 y 4 personas, respectivamente. Mediante el modelaje se demostró que aplicación de la PPRH en un sistema de tratamiento comunal es inviable. No obstante, sí lo es para su aplicación en sistemas de punto de uso domiciliar.

**Palabras clave:** Tratamiento de agua, Remoción de Arsénico, Adsorción, Piedra pómez recubierta de hierro, Modelación.

## **ABSTRACT**

In Costa Rica, groundwater contaminated with arsenic (up to 200  $\mu\text{g} / \text{L}$ ) was detected in the North Pacific and Northern regions in 2008. A possible local solution for its removal is the use of pumice stone coated with iron hydroxide (III) (PPRH) as an adsorbent. In this study pumice stone from Guanacaste was used as support material to coat it with iron hydroxide (III). Adsorption isotherms and breakthrough curves were developed to determine its adsorption capacity. The material had an adsorption capacity evaluated at 200  $\mu\text{g}/\text{L}$  of 154,1  $\mu\text{g}/\text{g}$ , corresponding to an intermediate-low capacity. The PPRH produces 1790 BVs. This value is in the range reported for adsorbents coated with oxides / iron hydroxides (180-4000 BVs), but far from the range reported for commercial granular adsorbents of iron and titanium (13,000 - 45,000 BVs). In addition, the HSDM model was used to predict optimal operating conditions of the material. These conditions are to operate the system at an empty bed contact time (EBCT) between 7.5 and 10 minutes. Using the HSDM model, the theoretical behavior of the adsorbent was estimated in a communal treatment system and in a home use point system. The estimated duration of the adsorbent in a communal system of 300 people, with a flow rate of 1.08 L / s, did not exceed 15 days, being impractical from the operational point of view. In contrast, the duration can be extended to a period between 3.3 and 8.4 months if used in a point of use system for families made up of 10 and 4 people, respectively. PPRH demonstrates that it can remove arsenic but its application in a communal treatment system is not feasible. However, it is for use in point-of-use systems.

**Key words: Treatment plant, Arsenic, Adsorption, Iron coated pumice stone.**



## 1 INTRODUCCIÓN

El consumo de agua contaminada con arsénico se asocia con efectos nocivos en la salud. Estos efectos incluyen lesiones en la piel y diferentes tipos de cáncer (A. Sharma, Tjell, Sloth, & Holm, 2014). Alrededor de 150 millones de personas, tanto en países en desarrollo como en países desarrollados, han sido afectadas por la presencia de arsénico en sus fuentes de agua de consumo (Shankar, Shanker, & Shikha, 2014). En Latinoamérica, se estima que unos 14 millones de personas se encuentran en riesgo de consumo (Litter et al., 2012).

En el caso de Costa Rica, se detectaron aguas subterráneas contaminadas con arsénico (hasta 200  $\mu\text{g/L}$ ) en las regiones del Pacífico Norte y el Norte en el año 2008 (Romero, Valverde, Rojas, Vargas, & Araya, 2014). Ante esta situación, el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA) instaló seis plantas de remoción de arsénico en zonas específicas (Arias, 2016). Sin embargo, estos sistemas utilizan materiales adsorbentes importados (Romero et al., 2014). Por lo tanto, es de vital importancia encontrar un posible material que resulte localmente disponible y que permita disminuir los costos asociados a la adquisición del adsorbente.

Un gran número de adsorbentes han sido ensayados para determinar su capacidad de remoción de arsénico; entre estos se encuentran la fabricación de materiales granulados, la aplicación de suelos o arcillas, biomasa y la utilización de agregados recubiertos de sales de hierro, aluminio o zirconio (Baig, Sheng, Hu, Xu, & Xu, 2014).

El uso de suelos o arcillas y biomasa en sistemas de tratamiento de lecho fijo ha sido escasamente estudiado a pesar de su bajo costo y facilidad de adquisición (Goldberg, 2002; Jain, Malik, & Yadav, 2016). Por otro lado, los materiales granulados han sido ampliamente estudiados y algunas de las metodologías de fabricación se reportan en la literatura. Sin embargo, su producción en masa requiere de una alta inversión en equipos especiales y demanda un estricto control de calidad para mantener constante la capacidad de adsorción (Bang, Patel, Lippincott, & Meng, 2005; Worch, 2012). Los materiales recubiertos con óxidos/hidróxidos de hierro son preferibles para la eliminación de arsénico contra otros adsorbentes comerciales debido a que no se producen lodos y son de bajo costo de producción (Kundu & Gupta, 2005).

En este estudio se optó la piedra pómez como medio de soporte para el hidróxido de hierro (III), debido a su alta porosidad y alta área superficial con  $4,24 \text{ m}^2/\text{g}$  (Acuña, 2015), lo cual aumenta la velocidad con la que ocurre la adsorción (Mrisho, 2014). Este material recubierto ha presentado capacidades de adsorción tan altas como  $7500 \text{ }\mu\text{g/g}$  y ha mostrado ser una solución prometedora (Karapetyan & Aivazyán, 2010; Sylvie, 2007). Además, de que las canteras del material crudo se encuentran cercanas a algunos de los pozos contaminados en el Pacífico Norte del país (Acuña, Araya, & Romero, 2016).

Esta investigación se orientó a la evaluación de la piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III) como material adsorbente en la remoción de arsénico en pequeños acueductos comunales, con poblaciones menores de 500 personas. También se consideró su aplicación en a nivel domiciliario. Para esto se evaluó la capacidad de remoción tanto en ensayos de isotermas como por columnas de lecho fijo. Posteriormente, se identificó un modelo de predicción de la adsorción en filtros, que se utilizó para estimar el comportamiento del adsorbente en un sistema de tratamiento comunal y un sistema de punto de uso.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo general

Evaluar mediante modelación la potencial aplicación de piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III) como material adsorbente en sistemas de tratamiento de pequeña escala y/o domiciliario.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar la capacidad de adsorción de arsénico sobre piedra pómez recubierta de hidróxido hierro (III).
- Identificar estrategias operacionales a partir de un modelo de predicción de curva de ruptura.
- Estimar por medio de modelación el desempeño de la piedra recubierta de hidróxido hierro (III) en un sistema de tratamiento comunal y en un sistema de punto de uso familiar.

## 2 REVISIÓN DE LITERATURA

El presente capítulo proporciona información básica acerca de las generalidades del arsénico, entre las que se encuentran: la química del arsénico, su origen en aguas subterráneas, su especiación y los efectos en la salud humana. Del mismo modo, introduce la problemática a nivel mundial y nacional incluyendo la legislación respectiva. También se presentan los aspectos más relevantes de la teoría de adsorción y la aplicación de hidróxido de hierro (III), se describen los modelos más utilizados para la predicción del comportamiento de estos sistemas y por último, se brindan las bases para el diseño de un sistema de tratamiento de adsorción en lecho fijo.

### 2.1 GENERALIDADES DEL ARSÉNICO

#### 2.1.1 Origen y química del arsénico

El arsénico (As) se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza y se encuentra en altas concentraciones en asociación con otros metales y minerales (Rensing & Rosen, 2009). Las fuentes geológicas naturales de As (III) son una de las causas más importantes de contaminación por arsénico en el agua potable de todo el mundo (Sharma & Sohn, 2009).

El arsénico es estable en cuatro estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5 (Ahuja, 2008). Las principales especies de interés en el agua de consumo humano son el ion arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y el ion arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (Bode & Dong, 2011). El arsénico experimenta reacciones redox que afectan su presencia, distribución, movilidad y especiación. La dependencia del potencial Redox (ORP, por sus siglas en inglés) y la actividad de iones hidronio (pH) son los factores más importantes (Shih, 2005; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Usualmente se utilizan diagramas, como los presentados en las Figuras 2.1 y 2.2 más adelante, para predecir o describir las principales especies disueltas y los precipitados que pueden estar presentes en disoluciones acuosas en estado de equilibrio (Henke & Hutchison, 2009). Tal como se aprecia en la Figura 2.1, en las aguas que se encuentran bajo condiciones reductoras, como la mayoría de las aguas subterráneas, predomina el ion arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ) y en aguas con condiciones oxidantes, como las aguas superficiales, predomina el arsenato ( $\text{As}^{+5}$ ). La Figura 2.2 ilustra como a un pH aproximado de 7 y condiciones oxidantes, se esperaría encontrar especies de  $\text{As}^{5+}$  tales como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ , ambas cargadas negativamente.

Además, en condiciones reductoras predominaría la especie  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , neutra, como especie de  $\text{As}^{3+}$ .

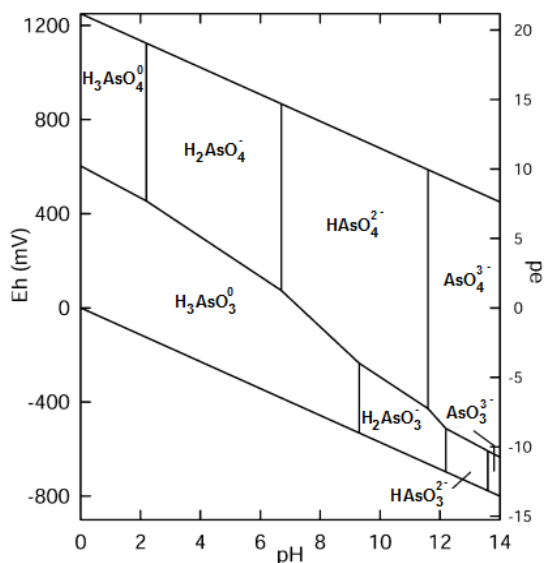


Figura 2.1. Diagrama Eh vs. pH para especies de As en estado acuoso en el sistema As–O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 bar de presión total. Tomado de Smedley & Kinniburgh (2002).

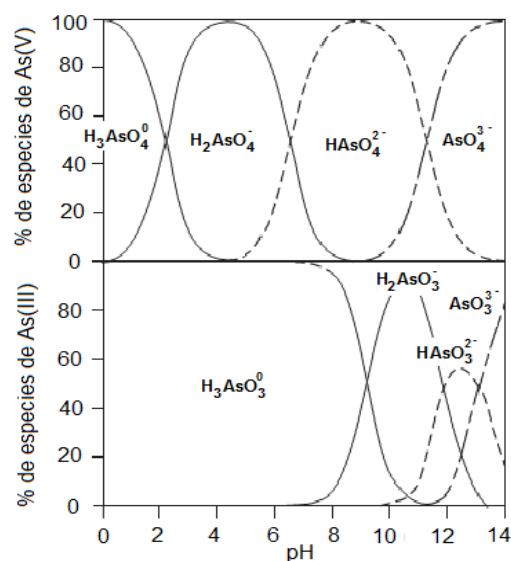


Figura 2.2. Distribución de especies de As (V) y As (III) en función del pH a una concentración de 0.04 M. Tomado de Ravenscroft, Brammer, & Richards (2009)

### 2.1.2 Efectos sobre la salud humana

Existe suficiente evidencia que comprueba la carcinogenicidad de compuestos inorgánicos de arsénico, incluyendo trióxido de arsénico, arsenito y arsenato. En términos de toxicidad, el As (III) y sus compuestos son más tóxicos que el As (V) y sus compuestos (Worch, 1997).

La exposición crónica al arsénico causa enfermedades multisistémicas con manifestaciones clínicas de toxicidad que varían entre individuos, poblaciones y áreas geográficas (Ratnaike, 2006). Al conjunto de síntomas causados por la exposición al arsénico se le denomina arsenicosis (Oates & Song, 2008). Entre los síntomas tempranos se encuentran los cambios en la pigmentación de la piel, queratosis, enfermedades del hígado y del riñón, enfermedades cardiovasculares y vasculares periféricas, diabetes y enfermedades pulmonares; por otra parte, la exposición continua puede conducir al cáncer de piel, de pulmón, hígado, riñón y vejiga (Ravenscroft et al., 2009).

### **2.1.3 Situación de riesgo a nivel mundial y legislación internacional**

Alrededor de 150 millones de personas en países desarrollados y en vías de desarrollo, han sido afectadas por la presencia de arsénico en sus fuentes de agua de consumo (Shankar et al., 2014). En el continente asiático más de 45 millones de personas se encuentran expuestos a más de 50  $\mu\text{g/L}$  de As, que es el límite máximo permitido en agua potable en esa región (Sharma et al., 2014). Según Flora (2015), los análisis de aguas subterráneas procedentes de diversas partes del mundo, incluyendo Argentina, Estados Unidos, Vietnam e India, han mostrado la presencia de niveles de arsénico superiores a 10  $\mu\text{g/L}$  que es el valor guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (OMS, 2006) y el límite máximo permisible en Costa Rica, de acuerdo con el decreto ejecutivo N° 38924-S.

#### **2.1.3.1 Situación en Costa Rica**

En Costa Rica se detectaron aguas subterráneas contaminadas con arsénico (hasta 200  $\mu\text{g/L}$ ) en las regiones del Pacífico Norte y el Norte en el año 2008 (Romero et al., 2014). En el año 2012, se decretó emergencia sanitaria para 24 comunidades de las Provincias de Guanacaste y Alajuela (A y A, 2013). Para solucionar la problemática, las autoridades responsables han optado por mezclar fuentes para reducir la concentración, la instalación de filtros de uso domiciliario, la búsqueda de nuevas fuentes no contaminadas (A y A, 2013). Además, la instalación de seis plantas de tratamiento comunales que utilizan óxido de titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ) como adsorbente, operadas por A y A en 2014 (Arias, 2016). A pesar de esto, existe la posibilidad de encontrar familias que aún no están conectadas a esos sistemas (Rojas, Vargas, Araya, Valverde, & Romero, 2015)

## **2.2 TECNOLOGÍAS UTILIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO: ADSORCIÓN**

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) ha identificado como las mejores tecnologías para cumplir con las regulaciones de calidad de agua potable, el intercambio iónico, la adsorción, la filtración por membranas y la coagulación – floculación (EPA, 2003).

De las anteriores, la tecnología de adsorción es la estudiada en este trabajo y tiene las siguientes ventajas: es simple, factible a pequeña escala, rentable y normalmente requiere

poco mantenimiento (Bissen & Frimmel, 2003). No obstante, su efectividad es sensible a diversos compuestos presentes en la matriz de agua (Jain & Singh, 2012).

Adicionalmente, la mayoría de adsorbentes presentan mayor afinidad al As(V), por lo cual suele incluir una etapa de pre-oxidación para aumentar la eficiencia de remoción (McCullough, Lytle, & Sorg, 2005); para esto se utilizan agentes oxidantes como gas cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio (Jain & Singh, 2012).

A la hora de evaluar la aplicación de un sistema de adsorción deben considerarse criterios técnicos y económicos como lo son: la calidad del influente, el límite máximo permitido del contaminante en el efluente, el caudal de diseño, generación de residuos, costos de inversión, costos de operación y mantenimiento, y la carga de la superficie del adsorbente, entre otros (Paredes, 2012).

### **2.2.1 Generalidades**

La adsorción es una técnica de remoción por la cual ciertos iones o moléculas presentes en un fluido son adsorbidos sobre una fase sólida (Crittenden, Trussell, Hand, Howe, & Tchobanoglous, 2012; Sawyer, McCarty, & Parkin, 2003). La partícula que se adsorbe se llama adsorbato, y el sólido sobre el que se produce la adsorción es el adsorbente (Summers, Knappe, & Snoeyink, 2011).

Existen tres tipos de fuerzas impulsoras que atraen al adsorbato hacia el adsorbente. Una de ellas es la adsorción física. Esta es inducida por fuerzas de van der Waals y es generalmente un proceso reversible (Aktaş & Ferhan, 2012). Otra es la adsorción química. En ésta el adsorbato reacciona con la superficie para formar un enlace covalente irreversiblemente (Crittenden et al., 2012). El tercer tipo es la adsorción iónica, por atracción electrostática entre cargas formales de los iones del adsorbato con los del adsorbente.. El intercambio iónico se incluye en esta clase (Sawyer et al., 2003).

### **2.2.2 Adsorción de arsénico en superficies de óxidos metálicos**

Los adsorbentes oxídicos – tales como el utilizado en este estudio – se caracterizan por poseer estructuras cristalinas en las que los iones metálicos cargados positivamente son atraídos por iones hidroxilo (Worch, 2012). Adicionalmente, este autor menciona que dependiendo del pH del medio acuoso, la estructura se altera y las cargas tienen que ser

compensadas por otros iones, en este caso el arseniato y los iones en la disolución (Worch, 2012).

La naturaleza de formación de enlaces entre el arsénico y las superficies de óxidos e hidróxidos metálicos ha sido ampliamente estudiada. Según Thomson, Aragon, Anderson, Chwirka, & Brady (2005) primero se da una aproximación de las moléculas aniónicas de As (V) a la superficie cargada positivamente y luego se unen electrostáticamente. Finalmente, los fuerzas electrostáticas formados se reemplazan lentamente por enlaces covalentes mucho más fuertes.

### 2.2.3 Factores que afectan el proceso de adsorción

La adsorción se ve influenciada por una serie de factores referentes a las propiedades físicas del material, las propiedades del medio acuoso y del adsorbato (Thomson et al., 2005). Los autores enfatizan que el tamaño de partícula, área superficial y características de los poros, pH, temperatura, concentración inicial y la presencia de iones interferentes, son los factores más importantes. En el Cuadro 2.1 se presenta una breve descripción de los factores y su efecto en la capacidad de adsorción.

**Cuadro 2.1. Resumen de factores que afectan la capacidad de adsorción.**

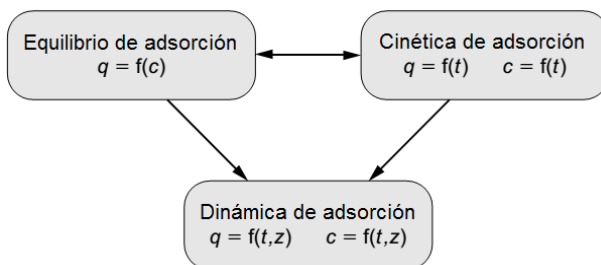
<b>Factores</b>	<b>Descripción</b>	<b>Efectos</b>
pH	El pH controla el grado de ionización de los compuestos presentes en la matriz (Weber, 1979).	Afecta la carga del arsenato y la de sus aniones interferentes (Thomson et al., 2005); del mismo modo influye en la carga superficial del adsorbente (Jain et al., 2016).
Temperatura	La temperatura de las aguas subterráneas, a tratar, responde a las variaciones estacionales (Kasenow, 2001). Además, depende de la profundidad del pozo y el volumen de descarga del acuífero (Adolphson & Leroux, 1968).	La temperatura aumenta la velocidad de difusión del adsorbato a través de los sitios de adsorción, sin embargo, dado que el proceso de adsorción es exotérmico, el aumento de temperatura puede reducir la capacidad de adsorción (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).
Concentración del adsorbato	El agua proveniente de pozos presenta variaciones estacionales en la concentración de los contaminantes contenidos debido a los diferentes mecanismos de movilización que puedan ocurrir (Bennett et al., 2012).	Al aumentar la concentración del contaminante se aumenta proporcionalmente la capacidad de adsorción y proporciona un incremento en la fuerza conductora de iones para vencer toda la resistencia de transferencia de masa entre las fases acuosa y sólida (Jain et al., 2016). Por otra parte, tiene un impacto en el ciclo de vida de los medios adsorbentes, entre mayor sea la concentración inicial, con mayor rapidez se agotarán (Wang, Condit, & Chen, 2004).
Presencia de interferentes	El caso ideal de un adsorbato que está siendo removido en un adsorbente rara vez se encuentra, debido a que generalmente se encuentran en la matriz compuestos que también presentan afinidad por este último (Crittenden et al., 2012; Summers et al., 2011).	En adsorbentes de óxidos metálicos, la presencia de sílice, fosfatos, fluoruro y sulfatos en el agua, disminuyen la capacidad adsorción del arsénico y directamente el tiempo de reposición o regeneración del lecho adsorbente (Gebreyowhannes, 2011; Kumwenda, 2009).

**Continuación Cuadro 2.2.**

<b>Factores</b>	<b>Descripción</b>	<b>Efectos</b>
Tamaño de partícula	Al seleccionar el tamaño de las partículas se deben considerar la disponibilidad en los materiales comerciales, el efecto en la transferencia de masa, la velocidad de adsorción, y la caída de presión (Crittenden & Thomas, 1998). Los tamaños típicos de partícula para adsorbentes granulares de óxidos metálicos se encuentran entre 0,1 y 10 mm (Worch, 2012).	Al disminuir el tamaño de partícula se da un aumento del área superficial del adsorbente y por ende atraerá más especies de adsorbato en su superficie en proporción al aumento en el número de sitios activos (Singh, Prasad, & Rupainwar, 1996). Por otra parte, entre más pequeña sea la partícula la pérdida de presión en sistemas de adsorción de lechos fijos aumenta (Crittenden & Thomas, 1998).
Área superficial y características de los poros	La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica (Paredes, 2012). El número total de poros y su forma y tamaño determinan la capacidad de adsorción e incluso la velocidad de adsorción (Aktaş & Ferhan, 2012). Se distinguen 3 tipos de poros: los macroporos, mesoporos y microporos. Los medios comerciales presentan un rango entre 40 y 250 m <sup>2</sup> /g (Amy et al., 2005).	Como regla general, el área superficial interna aumenta con el aumento de volumen de microporos y en principio, cuanto mayor sea el volumen de microporos, mayor será la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida (Worch, 2012).

**2.2.4 Teoría de adsorción**

Existen tres elementos que deben ser tomados en cuenta a la hora de analizar un sistema de tratamiento basado en la adsorción: el equilibrio, la cinética y la dinámica (Worch, 2012). La relación se describe en la Figura 2.3.

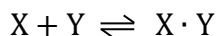


**Figura 2.3. Elementos de la teoría de adsorción orientada a la práctica (Adaptado de Worch, 2012)**

En las siguientes subsecciones se describirán por separado cada uno de los elementos de esta teoría.

**2.2.4.1 Equilibrio de adsorción**

La adsorción puede ser representada como una reacción química:



En dónde X representa el adsorbato de interés, Y el adsorbente y X · Y el aducto. Si la adsorción es reversible, las moléculas continúan acumulándose sobre la superficie hasta que la velocidad del proceso directo (adsorción) sea igual a la del proceso inverso (desorción),



por lo tanto, cuando exista esta condición, se habrá alcanzado el equilibrio y no ocurrirá más acumulación del adsorbato (Summers et al., 2011).

Una forma común para representar el equilibrio en los sistemas de adsorción son las isotermas, las cuales son una relación cuantitativa entre la concentración de adsorbato en la disolución y su concentración adsorbida (Sawyer et al., 2003). Para desarrollar una isoterma, se exponen varias dosificaciones de adsorbente, con una cantidad conocida de adsorbato y después de un tiempo de contacto suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción se determina la concentración residual. La capacidad de equilibrio de adsorción se puede calcular a partir de un balance de masa (Sperlich, 2010):

$$q_e = \frac{V_L}{m_A} (C_0 - C_e) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción, en  $\mu\text{g/g}$ , a la concentración de equilibrio  $C_e$ , en  $\mu\text{g/L}$ ,  $C_0$  es la concentración inicial de adsorbato, en  $\mu\text{g/L}$ ,  $V_L$  es el volumen de líquido utilizado en litros y  $m_A$  es la masa de adsorbente, en gramos.

Los modelos matemáticos de isotermas de adsorción mayormente aplicados para el tratamiento de agua son el modelo de Langmuir y el de Freundlich (Xu, Cai, & Pan, 2013). El modelo de Langmuir asume que los adsorbatos se unen a sitios determinados en el adsorbente, en donde cada sitio disponible puede adsorber una sola molécula y la energía de enlace es independiente de la presencia de otras moléculas enlazadas (Butt, Graf, & Kappl, 2006). Se describe por medio de Ecuación 2.2.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción, en  $\mu\text{g/g}$ , a la concentración de equilibrio  $C_e$ , en  $\mu\text{g/L}$ . Asimismo,  $Q_m$  y  $K_L$  son respectivamente la capacidad máxima de adsorción, en  $\mu\text{g/g}$ , y el parámetro de afinidad del adsorbato por el adsorbente, en  $\text{L}/\mu\text{g}$ .

El modelo de Freundlich asume que hay múltiples tipos de sitios de adsorción o de interacción que actúan simultáneamente y cada uno de estos exhibe una energía libre de adsorción diferente (Schwarzenbach, Gschwend, & Imboden, 2003). Se describe por medio de la Ecuación 2.3.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción, en  $\mu\text{g/g}$ , a la concentración de equilibrio  $C_e$ , en  $\mu\text{g/L}$ . Por otro lado,  $K_F$  es la constante de proporcionalidad, en  $\mu\text{g/g (L/\mu g)}^n$ , y  $n$  es el parámetro de afinidad del adsorbato por el adsorbente, el cual es adimensional.

El exponente  $n$ , en algunos estudios es utilizado como  $1/n$ . Para efectos del presente estudio se trabajará únicamente como se describió en la Ecuación 2.3. El exponente  $n$  está relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie adsorbente y determina la curvatura de la isoterma (Worch, 2015). En general, cuando las isoterma exhiben valores de  $n < 1$  resultan en isotermas de adsorción favorables, mientras que valores de  $n > 1$  conducen a isotermas de adsorción no favorables (Worch, 2012).

Adicionalmente, a este modelo se le atribuye un caso especial cuando el valor de  $n$  es igual a 1, generando una isoterma lineal. El modelo lineal supone que las concentraciones de la fase adsorbida y de la fase en disolución son directamente proporcionales entre sí y que todos los sitios en el adsorbente tienen igual afinidad por el adsorbato (Sawyer et al., 2003). Se describe por medio de Ecuación 2.4.

$$q_e = K_d C_e \quad (\text{Ec. 2.4})$$

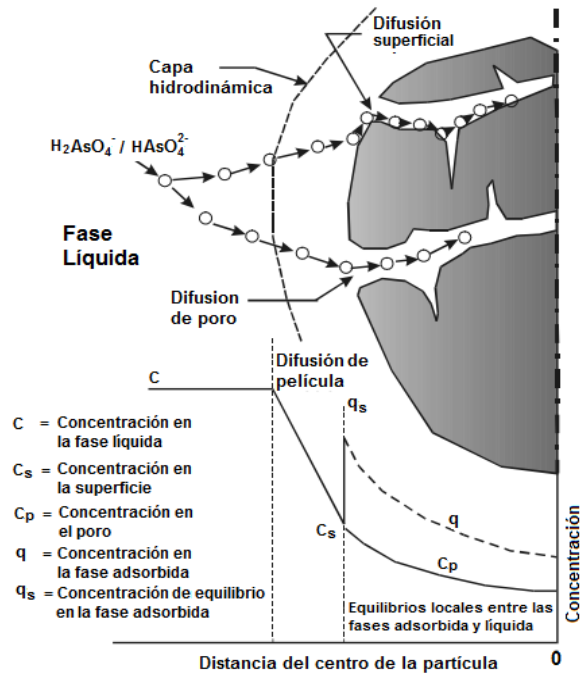
Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción, en  $\mu\text{g/g}$ , a la concentración de equilibrio  $C_e$ , en  $\mu\text{g/L}$  y  $K_d$  es el coeficiente de distribución sólido/ líquido, en  $\text{L/g}$ .

#### **2.2.4.2 Cinética de adsorción**

En adsorbentes porosos, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción se ve limitado por resistencias de transferencia de masa que se dan entre la fase líquida y los sitios de adsorción dentro de las partículas de adsorbente (Worch, 2012). Este paso del tiempo en el proceso de adsorción es referido como cinética de adsorción y se da en cuatro etapas esenciales (Choy, Ko, Cheung, Porter, & McKay, 2004; Viegas, Campinas, Costa, & Rosa, 2014), tal como se puede ver en la Figura 2.4 y se enumeran seguidamente:

- i. Transporte del adsorbato de la fase líquida a la capa hidrodinámica que cubre al adsorbente.
- ii. Movimiento de adsorbato a través de la capa hidrodinámica a los sitios de superficie externa del adsorbente (difusión de película).
- iii. La migración de adsorbato dentro de la partícula del adsorbente por difusión intrapartícula (difusión interna), la cual se da por difusión de superficie y/o de poro.

- iv. Adsorción del adsorbato en los sitios disponibles de la superficie interna del adsorbente.



**Figura 2.4. Modelo conceptual de los procesos de transporte asociados con la adsorción en adsorbentes porosos (Adaptado de Thomson et al., 2005).**

Por lo general, en la fase (i) el transporte del adsorbato desde la fase líquida a la película exterior que rodea al adsorbente suele ser despreciado debido a la rapidez con la que ocurre el proceso (Choy et al., 2004).

En la difusión de película (ii), tal como se observa en la Figura 2.4, hasta que no se alcance el estado de equilibrio la concentración en la superficie exterior del adsorbente es siempre menor que en la fase líquida debido al constante proceso de adsorción. Y como consecuencia, se produce un gradiente de concentración, el cual actúa como fuerza motriz y dirige al adsorbato a las superficies de destino para ser adsorbido (Worch, 2015). Adicionalmente, este autor acota que el proceso depende de factores como la temperatura y la velocidad superficial en el lecho.

Por otra parte, la velocidad de difusión de película,  $k_L$ , puede ser determinada experimentalmente mediante las técnicas desarrolladas por Weber & Liu (1980) y Roberts, Cornel, & Summers (1985). Estas consisten en desarrollar curvas de ruptura (ver sección 2.2.4.3) con columnas de corta longitud y ajustar su valor por medio de las ecuaciones

descritas en sus estudios. Por otra parte, puede determinarse teóricamente por medio de correlaciones reportadas en la literatura y enlistadas en el Anexo 1.

En la mayoría de casos prácticos en sistemas de adsorción, la difusión de película (ii) afecta principalmente al inicio del proceso de adsorción y posteriormente el proceso de difusión intrapartícula (iii) se vuelve más importante (Worch, 2012).

Como se mencionó anteriormente, la difusión intrapartícula puede ocurrir por medio de difusión superficial o difusión de poro. En la difusión de poro, las moléculas se difunden en los poros antes de unirse a sitios de adsorción disponibles dentro de la partícula; una vez adsorbidas, la migración de estas sólo puede ocurrir por desorción seguida de transporte de poros a un nuevo sitio (Weber & Smith, 1987). La velocidad de difusión de poro suele determinarse de forma teórica por medio de la Ecuación 2.5 (Hristovski, Westerhoff, Crittenden, & Olson, 2008).

$$D_p = \frac{D_L}{(2-\varepsilon_p)^2} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde, para los efectos de este trabajo,  $D_L$  correspondería a la difusividad del arseniato en agua ultrapura en  $\text{m}^2/\text{s}$  y  $\varepsilon_p$  es la porosidad de la partícula de la PPRH.

Por otro lado, en la difusión superficial las moléculas adsorbidas dentro del poro tienen la suficiente energía para salir del sitio que ocupan actualmente para migrar a lo largo de la superficie de éste (Thomson et al., 2005). La temperatura del medio acuoso, el peso molecular del adsorbato y la afinidad de adsorción son factores que influyen en su determinación (Worch, 2012).

La velocidad de difusión superficial,  $D_s$ , puede ser determinada experimentalmente mediante las técnicas desarrolladas por Weber & Liu (1980), mencionada en la subsección anterior, y Hand, Crittenden, & Thacker (1983). Esta última consiste en tomar una columna de corta longitud como reactor de flujo continuo y bombear la disolución durante cierto tiempo en condiciones experimentales controladas.

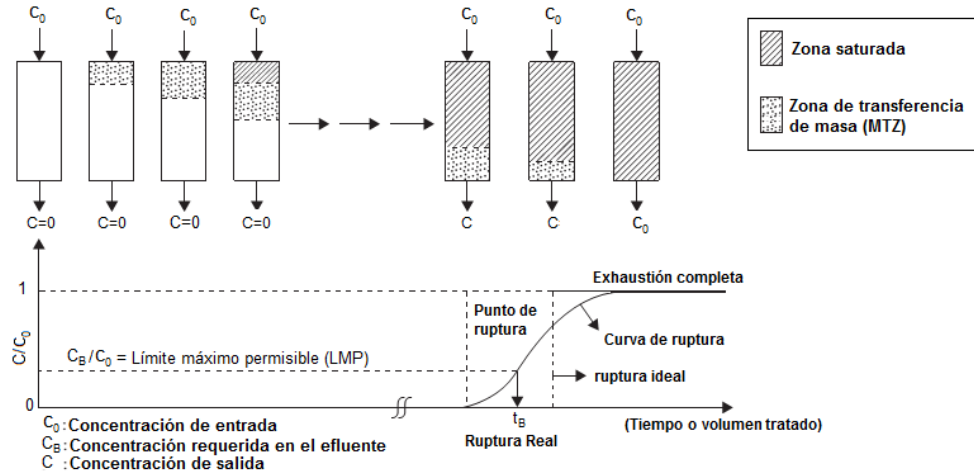
Por otro lado, a pesar de que la etapa de adsorción (iv) es un paso generalmente rápido, el conocer el mecanismo de adsorción resulta importante para el diseño eficiente de un sistema de tratamiento (por ejemplo: interacción electrostática, complejación superficial, etc) (Thomson et al., 2005). Usualmente se utilizan ensayos termodinámicos acompañados de estudios cinéticos con este propósito (Khuntia, Majumder, & Ghosh, 2016).

La determinación de los parámetros de difusión externa ( $k_L$ ) e intrapartícula ( $D_p$  y  $D_s$ ) además de definir la velocidad con la que ocurre cada etapa de adsorción son utilizados por diferentes modelos cinéticos para la predicción del comportamiento del adsorbato dentro de los lechos adsorbentes. Lo anterior se describe con más detalle en la sección 2.3.

#### **2.2.4.3 Dinámica de adsorción**

La dinámica de adsorción es un proceso dependiente del tiempo y el espacio. Durante la adsorción en columna, cada partícula de adsorbente acumula adsorbato de la disolución entrante hasta que alcanza el estado de equilibrio (Worch, 2012). El mismo autor indica que el proceso de equilibrio procede sucesivamente, capa por capa, desde la entrada de la columna hacia la salida. Sin embargo, aclara que debido a las resistencias de transferencia de masa no hay un límite claro entre las capas adsorbentes saturadas e insaturadas. Por lo cual, se define como zona de transferencia de masa (MTZ, por sus siglas en inglés) a la distancia del lecho en la que se está llevando a cabo la adsorción (Hendricks, 2011).

Si se mide continuamente la concentración del contaminante en el efluente, es posible observar el avance de la MTZ cuando ésta se aproxima a la salida del lecho, obteniendo como resultado la denominada curva de ruptura (BTC, por sus siglas en inglés) (Omeroglu, 2001). Tal como se puede observar en la Figura 2.5, el momento en el cual la parte delantera de la MTZ aparece en el efluente se le conoce como ruptura. Cuando la concentración del efluente supera el límite máximo permitido (LMP),  $C_B$ , se denomina punto de ruptura real. También existe el denominado punto de ruptura ideal, el cual corresponde al punto de simetría de la curva de ruptura ideal o con forma de “S”. Además, el instante en cual la concentración del efluente es igual a la del afluente es cuando se dice que el material está exhausto.



**Figura 2.5. Desplazamiento de la MTZ a través del lecho de adsorción y representación del desarrollo de la BTC. Adaptado de Aktaş & Ferhan (2012).**

Desde el punto de vista práctico, para comparar el rendimiento de los adsorbentes se suele utilizar la cantidad de volúmenes de lecho tratados (BVs, por sus siglas en inglés), la cual normaliza las diferencias entre el tamaño de las columnas utilizadas. La cantidad de BVs en el punto de ruptura real es la información más importante en el diseño de los sistemas de tratamiento (Hendricks, 2011). Para el cálculo de este parámetro se utiliza la Ecuación 2.6.

$$BVs = \frac{Q \cdot t}{V_R} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde  $BVs$  corresponde a la cantidad de volúmenes de lecho tratados.  $Q$  es el caudal en L/h,  $t$  es el tiempo en horas y  $V_R$  es el volumen de adsorbente (incluyendo vacíos) en la columna en litros.

### 2.3 MODELACIÓN DE LA DINÁMICA DE ADSORCIÓN

Se han utilizado gran variedad de modelos matemáticos para describir y predecir las curvas de ruptura en sistemas de adsorción de lecho fijo. Estos pueden llegar a facilitar el diseño de sistemas a gran escala reduciendo el número de ensayos a escala piloto necesarios para evaluar las condiciones de funcionamiento y los diferentes parámetros de diseño (Weber & Smith, 1987). Los modelos se pueden clasificar según su aplicación en dos grupos: modelos de ajuste ideal y modelos completos de curva de ruptura.

### 2.3.1 Modelos de ajuste ideal

Los modelos de ajuste ideal utilizan una ecuación matemática para ajustar los datos experimentales, la cual posee su forma general con base en la función logística (con forma de “S”) y por ende, su ajuste generalmente se limita a curvas de ruptura ideales (Lee et al., 2014; Lescano, Passalia, Zalazar, & Brandi, 2015). Entre las ventajas de aplicar estos modelos se encuentra la facilidad de aplicación y de escalamiento de la curva de ruptura (siempre y cuando se mantenga fijo el tiempo de contacto). La desventaja se encuentra en que requieren más de un ensayo de curva de ruptura para predecir o escalar el comportamiento a diferentes condiciones operativas. En el Cuadro 2.2 se presentan los modelos más utilizados.

**Cuadro 2.2. Modelos de ajuste ideal más utilizados para la predicción de curva de ruptura.**

Modelos	Ecuaciones <sup>3</sup>	Supuestos <sup>1</sup>	Estudios previos	Fuentes <sup>2</sup>
Clark	$\frac{C}{C_0} = \left( \frac{1}{Ae^{-rt} + 1} \right)^{\frac{1}{n-1}}$ <p>(Ec. 2.7)</p>	Equilibrio de adsorción descrito por el modelo de Freundlich para cuando la adsorción es altamente favorable ( $n < 1$ ). Carga hidráulica constante. Transferencia de masa representada por la primera ley de Fick.	Ha sido aplicado con éxito en la predicción de As (V) y As (III) sobre dióxido de titanio, hidróxido de hierro granular y alúmina activada.	(Clark, 1987; Lescano et al., 2015)
Thomas	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{k_T N_0 m_A - k_T C_0 V}{Q}}}$ <p>(Ec. 2.8)</p>	Equilibrio de adsorción descrito por el modelo de Langmuir. Cinética de reacción reversible de pseudo segundo orden. Carga hidráulica constante.	Ha sido aplicado con éxito en la modelación de As (III) sobre cemento recubierto de óxido de hierro.	(Kundu & Gupta, 2007; Lee et al., 2014; Xu et al., 2013)

<sup>1</sup> Todos los modelos consideran adsorción continua y sin retrolavados. <sup>2</sup> Las referencias utilizadas brindan una descripción del modelo pero no son necesariamente el artículo original. <sup>3</sup> C = concentración ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ),  $C_0$  = Concentración inicial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), A= constante de Clark (adim), r = Constante de Clark ( $\text{min}^{-1}$ ), n = Constante de Freundlich (adim), t = Tiempo (min),  $k_T$ = Constante de Thomas ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $N_0$  = Constante de Thomas ( $\mu\text{g/g}$ ),  $m_A$  = Masa de adsorbente (g), Q = Caudal ( $\text{L h}^{-1}$ ), V= Volumen de agua tratada (L).

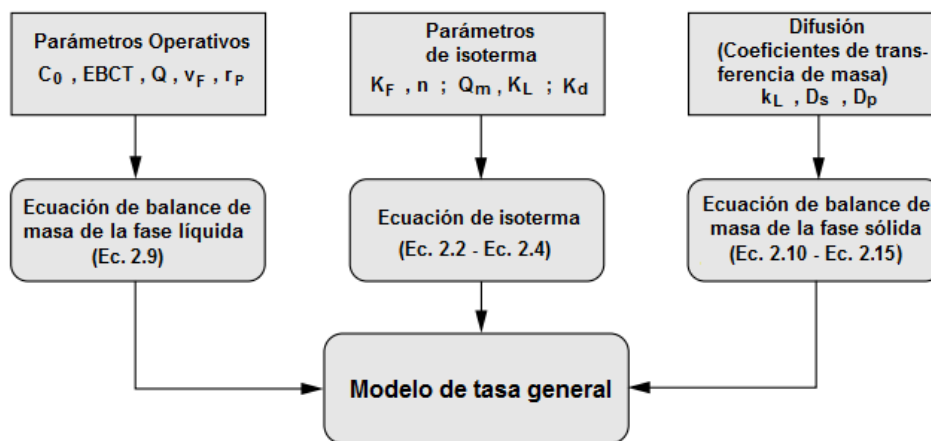
### 2.3.2 Modelos de tasa general

Los modelos de tasa general involucran las resistencias de transferencia de masa y por ello son capaces de predecir curvas de ruptura ideales o no ideales (Worch, 2012; Xu et al., 2013). La mayor ventaja se encuentra en que pueden ser utilizados para predecir un sinnúmero de escenarios. Entre sus desventajas se distinguen la cantidad de ensayos previos que requieren para su calibración, la complejidad de las variables involucradas y del algoritmo de solución.

En general, estos modelos constan de tres componentes: la ecuación de balance de masa en fase líquida (Ecuación 2.9), la relación de equilibrio (Ecuaciones de la 2.2 a la 2.4) y la

ecuación de transferencia de masa en la fase sólida, la cual depende de cada modelo (Ecuaciones de la 2.10 a la 2.15).

Adicionalmente, debido a la complejidad para solucionar estos sistemas de ecuaciones se han desarrollado varios software computacionales para obtener su solución numérica (Xu et al., 2013). Algunos ejemplos de estos programas son: EDBK 1.2, AdDesignS™, FAST 2.1, KIN 1.3 y LDF 2.2. La principal diferencia entre estos se encuentra en el método numérico utilizado para su resolución. Estos solicitan la introducción de los parámetros referentes al sistema de ecuaciones que lo conforman para poder brindar las soluciones. En la Figura 2.6 se presenta un esquema resumen con los parámetros y ecuaciones de entrada.



**Figura 2.6.** Esquema de aplicación de los modelos de tasa general y sus parámetros de entrada (Adaptado de Worch, 2012).

El balance de masa en la fase líquida puede incluir, o no, el efecto de dispersión del contaminante debido al bajo impacto en el comportamiento de la curva de ruptura (Worch, 2012). La Ecuación 2.9 se presenta sin el efecto de dispersión; en esta, el primer término de la ecuación se refiere a la advección del contaminante en el lecho adsorbente, el segundo a su acumulación y el tercero a la adsorción.

$$v_F \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3k_L(1-\varepsilon_B)}{r_P} (C - C_s) = 0 \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Donde,  $v_F$  es la velocidad de filtración superficial (m/h),  $C$  es la concentración de la fase líquida ( $\mu\text{g/L}$ ), y  $C_s$  es la concentración en la fase sólida ( $\mu\text{g/L}$ ),  $z$  es la altura de la



columna (m),  $\varepsilon_B$  es la porosidad del filtro,  $t$  es el tiempo (h),  $k_L$  es la velocidad de difusión de película (m/h),  $r_P$  es el radio de partícula (m).

En el Cuadro 2.3 se presentan los modelos de tasa general más utilizados, sus supuestos, estudios previos y su ecuación de transferencia de masa en fase sólida.

**Cuadro 2.3. Modelos de tasa general más utilizados para la predicción de curva de ruptura.**

Modelos	Abrev.	Ecuaciones <sup>3</sup>	Supuestos <sup>1</sup>	Estudios previos	Fuentes
Modelo de Difusión en los Poros y de Superficie	PSDM	<p>Balance de masa en fase sólida:</p> $\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) + \frac{D_p}{\rho_B} \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$ <p>(Ec. 2.10)</p>	Carga hidráulica constante. Resistencia de transferencia de masa externa. Difusión intrapartícula con ambos procesos. Equilibrio de adsorción descrito por el modelo de Freundlich. Adsorción competitiva de múltiples solutos.	Ha sido utilizado con éxito en la predicción de As (V) sobre hidróxido de hierro granular. Se determinó la velocidad de difusión superficial como mecanismo limitante.	(Thomson et al., 2005; Xu et al., 2013; Zeng, Arashiro, & Giammar, 2008)
Modelo de Difusión en los Poros	PDM	<p>Balance de masa en fase sólida:</p> $\rho_B \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$ <p>(Ec. 2.11)</p>	Carga hidráulica constante. Resistencia de transferencia de masa externa. Difusión de poros como mecanismo de transferencia de masa intrapartícula. Equilibrio de adsorción descrito por el modelo de Freundlich.	No ha sido utilizado previamente en la adsorción de As (V) sobre adsorbentes de hidróxido de hierro debido a que se ha determinado que la difusión superficial es el mecanismo limitante.	(Thomson et al., 2005; Xu et al., 2013)
Modelo de Difusión de Superficie Homogénea	HSDM	<p>Balance de masa en fase sólida:</p> $\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right)$ <p>(Ec. 2.12)</p>	Carga hidráulica constante. Resistencia de transferencia de masa externa. Difusión superficial como mecanismo de transferencia de masa intrapartícula. Equilibrio de adsorción descrito por el modelo de Freundlich.	Ha sido utilizado con éxito en la predicción de As (V) sobre hidróxido de hierro granular.	(Kanematsu, Young, Fukushi, Green, & Darby, 2012; Thomson et al., 2005; Xu et al., 2013)
<b>Simplificaciones del modelo de difusión de superficie homogénea</b>					
Modelo de Fuerza Conductora Lineal	LDF	<p>Balance de masa en fase sólida:</p> $\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{15 D_s}{r_p} (q_s - q)$ <p>(Ec. 2.13)</p>	La difusión intrapartícula es simplificada mediante una ecuación de fuerza conductora lineal. Resistencia de transferencia de masa externa. Carga hidráulica constante. Equilibrio de adsorción descrito por el modelo de Freundlich.	Ha sido utilizado sin éxito en la predicción de As (V) sobre hidróxido de hierro granular. No obstante, sí lo ha hecho con ácido salicílico, fosfato y carbono orgánico disuelto sobre este adsorbente.	(Sperlich et al., 2005, 2008; Worch, 2012)
Modelo de Difusión de Superficie Homogénea Con Patrón Constante <sup>2</sup>	CPHSDM	$St_{\min} = A_0 Bi + A_1$ <p>(Ec. 2.14)</p> $T = A_0 + A_1 \left( \frac{C}{C_0} \right)^{A_2} + \frac{A_3}{1.01 - \left( \frac{C}{C_0} \right)^{A_4}}$ <p>(Ec. 2.15)</p>	Adicionalmente a los supuestos del modelo PF-HSDM se añaden tener un valor de n de Freundlich menor a 1 y tener un lecho con suficiente longitud, o haber estado en servicio durante un tiempo suficiente, para establecer la MTZ.	Ha sido utilizado sin éxito en la predicción de As (V) sobre hidróxido de hierro granular. No obstante, sí lo ha hecho con ácido salicílico. Además, ha predicho el comportamiento de fósforo en un adsorbente de óxido de hierro.	(Hand, Crittenden, & Thacker, 1984) (Hand et al., 1984; Sibrell & Tucker, 2012; Sperlich et al., 2008)

<sup>1</sup> Todos los modelos consideran adsorción continua y sin retrolavados. <sup>2</sup> El modelo CPHSDM es descrito únicamente por polinomios simples producto de la simplificación del modelo HSDM. <sup>2</sup> q = capacidad de adsorción (µg/g), t = tiempo (h), r = coordenada axial de la partícula (m), D<sub>s</sub> = velocidad de difusión superficial (m<sup>2</sup>/s), D<sub>p</sub> = velocidad de difusión poro (m<sup>2</sup>/s), ρ<sub>B</sub> = densidad del adsorbente en el filtro (g/L), C<sub>p</sub> = concentración de adsorbato en el poro (µg/L), q<sub>s</sub> = concentración de contaminante en la fase sólida (µg/g), St<sub>min</sub> = número de Stanton mínimo (Adim), T = tiempo adimensional. A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> y A<sub>4</sub> son constantes del modelo CPHSDM, C/C<sub>0</sub> = concentración del contaminante (adim)

Generalmente, los modelos de tasa general simplifican los cálculos utilizando únicamente un mecanismo de difusión intrapartícula. Por lo tanto, para utilizar un modelo resulta importante determinar cuál mecanismo es el que posee mayor influencia en el proceso de adsorción. Esto se puede lograr con base en la relación de flujo de difusión superficial / poro (SPFDR, por sus siglas en inglés), la cual define cuál mecanismo intrapartícula es limitante en la velocidad proceso de adsorción en sistemas de lecho fijo. En caso de que sea limitante la difusión superficial el SPFDR es mayor a 1 y si lo es la difusión de poro el valor es menor a 1 (Sperlich et al., 2005; Worch, 2012). Este se describe en la Ecuación 2.16.

$$\text{SPFDR} = \left( \frac{D_s}{D_p} \right) \frac{\rho_p q_0}{c_0} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Donde  $D_s$  es la velocidad de difusión superficial en  $\text{m}^2/\text{s}$ .  $D_p$  es la velocidad de difusión de poro en  $\text{m}^2/\text{s}$ .  $\rho_p$  es la densidad de partícula en  $\text{g/L}$ .  $q_0$  es la capacidad de adsorción en  $\mu\text{g/g}$  obtenida al evaluar en la isoterma de mejor ajuste la concentración de entrada a la columna  $c_0$  ( $\mu\text{g/L}$ ).

En el presente estudio se optó por únicamente evaluar el uso de los modelos de tasa general debido a su flexibilidad para predecir diferentes condiciones sin estar sujeta a la experimentación de cada condición como lo son los modelos de ajuste ideal. En la Figura 2.7 se presenta un resumen del proceso requerido para la selección del modelo.

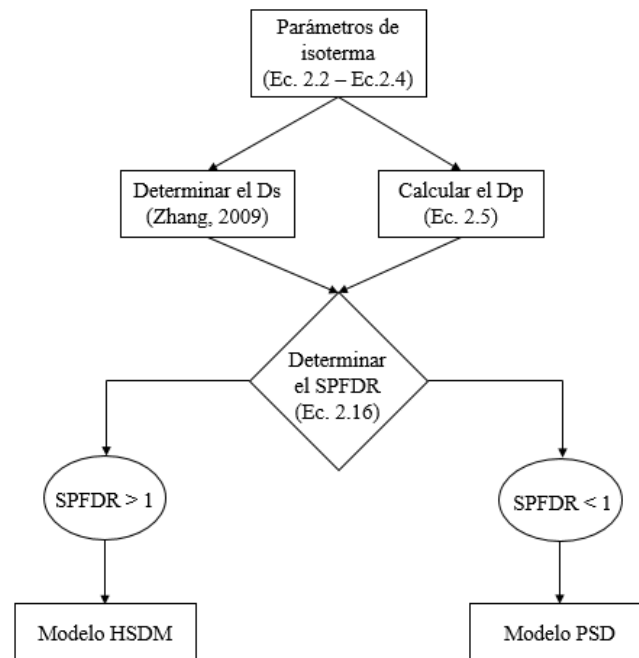


Figura 2.7. Resumen del proceso requerido para la selección del modelo de tasa general adecuado.

## 2.4 BASE TEÓRICA PARA EL DISEÑO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO

### 2.4.1 Sistemas de tratamiento de pequeña escala

En el caso de Costa Rica, las comunidades afectadas con arsénico poseen poblaciones menores a las 2100 personas (Arias, 2016). De acuerdo con la EPA (2003), los sistemas de tratamiento público en estas comunidades se categorizan como de pequeña escala al servir a 10 000 personas o menos. Además, esta entidad menciona tres tipos sistemas: tratamiento en una planta centralizada, tratamiento descentralizado de punto de entrada al domicilio (POE, por sus siglas en inglés) o tratamiento descentralizado de punto de uso dentro del domicilio (POU, por sus siglas en inglés).

En la mayoría de las ciudades y áreas suburbanas de los países desarrollados, el agua es tratada en plantas centralizadas de tratamiento de agua y entregada directamente a los hogares con sistemas de distribución con cloro residual (Nunnelley & Smith, 2016). No obstante, estos autores mencionan que instalaciones como estas no son factibles para muchas comunidades debido a los requerimientos financieros y estructurales para el tratamiento y suministro de agua segura. Por lo tanto, las técnicas de tratamiento de POE o POU son una alternativa aceptable (Fox, 1989).

Las técnicas de tratamiento POE son pequeñas unidades instaladas de tratamiento instaladas justo después del paso del agua por el medidor de flujo en la entrada del hogar y las unidades POU son instaladas generalmente antes del grifo de la cocina (Thomson, Cotter, & Chwirka, 2003).

Particularmente las ventajas de los sistemas POU son tratar únicamente el agua destinada al consumo humano y uso doméstico, bajos costos de capital inicial y simple operación y mantenimiento (Fox, 1989; Thomson et al., 2003). Entre las desventajas se encuentra el aumento en la cantidad de monitoreo requerido y la alta inversión en educación que la empresa de servicios de agua debe proporcionar a sus clientes (Fox, 1989).

En la presente investigación se evaluará si el material adsorbente desarrollado puede ser aplicado en un sistema de tratamiento de pequeña escala como una planta centralizada o un sistema de punto de uso POU.

### **2.4.2 Diseño conceptual de un sistema de tratamiento**

Los sistemas de tratamiento que emplean filtración son diseñados para trabajar por gravedad o a presión, con una dirección de flujo definida, en una única unidad o múltiples y en serie o en paralelo. En esta sección se mencionan algunos aspectos relevantes en la conceptualización del diseño de un sistema de tratamiento por adsorción.

Debido a que las fuentes contaminadas con arsénico provienen de pozos, los sistemas de tratamiento son generalmente diseñados a presión por practicidad, y el agua tratada es almacenada en un reservorio y entregada por gravedad (Rubel, 2003). Queda a criterio del diseñador la dirección del influente (hacia arriba o hacia abajo). Sin embargo, la segunda es más común en aplicaciones de tratamiento de agua debido a que la distribución del flujo es superior (EPA, 2003).

Por otro lado, cuando existen múltiples columnas adsorbentes el rendimiento global del sistema se ve influenciado por el tipo de configuración, si es en serie o en paralelo (Crittenden et al., 2012). Cuando estas se operan de forma paralela, las columnas tienen los mismos perfiles de curva de ruptura y, por lo tanto, el efluente mezclado tiene el mismo perfil de concentración que cada columna individual (Bausk & Dvorak, 2016). Sin embargo, en la configuración en serie, el perfil de efluente de la primera columna o principal se usa como influente para la siguiente columna o columna de retardo, otorgando un tiempo de ruptura extra cuando la primera columna alcanza el límite regulatorio (Bausk & Dvorak, 2016).

### **2.4.3 Escalamiento de curvas de ruptura**

En la presente sección se describen tres métodos para el escalamiento de curvas de ruptura, los cuales varían en términos de precisión y dificultad. Estos son el escalado por medio de los datos provenientes de la isoterma, escalamiento por ensayos de curva de ruptura y por último, los modelos de predicción.

Una forma muy común de calcular de forma teórica el tiempo de ruptura de un adsorbente consiste en utilizar los datos de provenientes de la isoterma (Sperlich, 2010). Este método proporciona, un estimado de la cantidad de BVs que podrían tratarse ignorando las resistencias de transferencia de masa (Worch, 2012), es decir, suponiendo que todo adsorbato que entra al sistema es adsorbido. El cálculo se hace por medio de la Ecuación 2.17.

$$t_{id} = \frac{q_0 m_A}{C_0 Q} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Donde  $t_{id}$  es el tiempo de ruptura ideal en horas,  $C_0$  es la concentración de entrada a la columna en  $\mu\text{g/L}$ ,  $q_0$  es la capacidad de adsorción proveniente de evaluar la  $C_0$  en el modelo de isoterma de mejor ajuste en  $\mu\text{g/g}$  y  $Q$  es el caudal en  $\text{L/h}$ .

Otra manera de determinar el tiempo de ruptura consiste en realizar un ensayo de curva de ruptura y utilizar la Ecuación 2.18. Este método proporciona resultados de escalamiento precisos, sin embargo, requiere que el EBCT de la columna de pequeña escala y la de gran escala sean iguales. Dentro de esta forma de escalamiento se encuentran los ensayos piloto, los cuales adicionalmente proporcionan información sobre detalles del diseño de la columna, pérdida de carga y costos de operación (Crittenden et al., 2012).

$$t_b = \frac{BV_s V_R}{Q} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Donde  $t_b$  es el tiempo de ruptura en horas,  $BV_s$  son la cantidad de volúmenes de lecho tratados (adim),  $V_R$  es el volumen del reactor en  $\text{m}^3$  y  $Q$  es el caudal en  $\text{m}^3/\text{h}$ .

Finalmente, se encuentran los modelos de predicción de curva de ruptura, los cuales son desarrollados en el presente trabajo. Estos como se describió anteriormente, pueden utilizarse para describir el comportamiento de sistemas de adsorción ante un sinnúmero de escenarios sin estar sujetos a la comprobación experimental de cada predicción. El procedimiento para su aplicación se resume en la Figura 2.6. Al igual que las metodologías de escalamiento descritas arriba, el resultado final de los modelos de predicción es el tiempo requerido para la ruptura del sistema.

### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos descritos en la presente sección fueron realizados en el Centro de Investigación en Vivienda y Construcción (CIVCO), en el Centro de Investigación y Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC) y en el Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA), todos localizados en la sede central del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Se realizaron ensayos físicos para caracterizar el material adsorbente debido a la influencia de algunas propiedades del adsorbente en el proceso de adsorción y se llevaron a cabo experimentos para determinar la capacidad de adsorción de arsénico de la PPRH. Se identificó un modelo de predicción de curva de ruptura y se estimó, mediante modelación el rendimiento de la PPRH en sistemas de tratamiento de pequeña escala.

#### 3.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

##### 3.1.1 Fabricación de la pómez recubierta de hidróxido de hierro

El procedimiento utilizado es similar al propuesto por Kumar, Önnby, & Kirsebom (2014). Este consiste en la precipitación *in situ* de hidróxidos de iones metálicos sobre materiales macroporosos por el método de recubriendo con flujo continuo. Para esto, se empacó una columna de acrílico (diámetro interno de 9,5 cm) con una capa de 7 cm entre arena gruesa y fina como base, una altura de 151 cm de piedra pómez húmeda y otra sobre capa de 7 cm entre arena gruesa y fina. El empaquetado se realizó en húmedo.

Posteriormente, se utilizó una bomba peristáltica, marca Masterflex<sup>®</sup> modelo L/S, para hacer pasar tres disoluciones diferentes a través de la columna, en el siguiente orden: 50 L de FeCl<sub>3</sub> (~ 1 molar, pH 0,7), 25 L de NH<sub>4</sub>OH (12,5 % m/v, pH ~ 11) y agua destilada hasta alcanzar un pH aproximado de 7. Todas las disoluciones fueron bombeadas a una velocidad de 0,16 m/h. Al terminar la corrida de cada disolución la columna fue drenada. Después de drenar el agua destilada de la columna se extrajo la piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III) (PPRH), se lavó con agua destilada para remover partículas finas no adheridas. Finalmente, el material se secó en bandejas metálicas en un horno a 50°C por 3 días. Se realizó una comparación visual entre la muestra de pómez cruda y la obtenida después del recubrimiento.

### 3.1.2 Caracterización física del adsorbente

El análisis granulométrico del material proveniente de la cantera fue realizado por Acuña (2015). A partir de dichos resultados se seleccionó para éste estudio una granulometría entre 0,8 (tamiz N°20) y 1,18 mm (tamiz N°16). El coeficiente de uniformidad del material es de 2,3 y el  $D_{10}$  es de 0,8 mm (Acuña, 2015). El tamaño de partícula, 1,015 mm, utilizado en los cálculos se estimó a partir de la media aritmética, tal como Rossner & Knappe (2008).

La densidad de partícula, densidad del material y peso unitario se determinaron siguiendo las normas C 128 – 12 y C 29M - 09 de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) (ASTM, 2009, 2012). Las ecuaciones y los cálculos se muestran en el Apéndice 1.

Para calcular la porosidad de la partícula ( $\epsilon_p$ ) y la porosidad del material en el lecho adsorbente ( $\epsilon_B$ ) se siguió el método descrito por Worch (2012). Las ecuaciones y los cálculos se muestran en el Apéndice 1.

Se realizaron análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), a la piedra pómez antes y después de su recubrimiento con hidróxido de hierro. Se utilizó un equipo marca Hitachi, modelo TM – 1000 del Laboratorio Institucional de Nanotecnología, del TEC.

Al material también se le determinó el área superficial mediante un estudio de isoterma BET realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de Costa Rica, sede Rodrigo Facio. El procedimiento fue similar a como lo indica Castillo (2016), usando una temperatura de desgasificación a 50° C para no afectar la composición química del material. Los datos obtenidos fueron procesados y ajustados al modelo no paramétrico de isoterma BET mediante el software Origin® 2017. El diagrama del equipo se muestra en el Apéndice 2, junto con el procedimiento para el cálculo.

### 3.1.3 Isoterma de adsorción

Se llevó a cabo un ensayo de isoterma para determinar la capacidad de adsorción de arsénico de la PPRH. Para esto, se colocaron diferentes dosis de adsorbente, de 0,5 a 5 g/L, en contacto con 200 mL de una disolución de As (V) de  $(200 \pm 2) \mu\text{g/L}$ , máxima reportada para aguas de Costa Rica (Romero et al., 2014). Se usó un blanco sin adsorbente para control. Los envases se mantuvieron por 24 horas bajo una agitación de  $(100 \pm 1) \text{rpm}$  y una



temperatura de  $(25,00 \pm 0,25)$  °C en un agitador orbital marca Hotech Instruments Corp 702R. Ese tiempo de contacto se definió con base en los resultados obtenidos por Castillo (2016). Posteriormente, las muestras se filtraron usando membranas de nitrato de celulosa, marca Sartorius, con porosidad de  $0,45\mu\text{m}$ . Se preservaron a 4°C, pH < 2 con HNO<sub>3</sub> al 50 % v/v para su posterior análisis.

Se utilizó la Ecuación 2.1 para determinar la capacidad de adsorción de cada dosis y se aplicaron los modelos linealizados de isothermas de Freundlich y Langmuir, mostrados en el Apéndice 3. Se utilizó el R<sup>2</sup> como indicador de ajuste. Adicionalmente, se determinó la dosis óptima de adsorbente que debe utilizarse en ensayos de cinética de adsorción con base en un gráfico de dosis de adsorbente vs porcentaje de adsorción.

#### **3.1.4 Cinética de adsorción**

Con el fin de determinar el tiempo para alcanzar el equilibrio y el posible mecanismo de adsorción se colocaron 0,50 g de adsorbente en contacto con 200 mL de  $(200 \pm 2)$  µg As/L en 8 recipientes plásticos. Se usó un blanco sin adsorbente para control. Los envases se agitaron a  $(100 \pm 1)$  rpm y una temperatura de  $(25,00 \pm 0,25)$  °C en un agitador orbital marca Hotech Instruments Corp. 702R. Posteriormente, se tomaron muestras de 2,50 mL, dos por recipiente, para la determinación de arsénico. Las muestras se tomaron a los 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 30 y 45 minutos; a las 1, 2, 3, 4, 6, 9, 12, 24 y 28 horas, se tomaron 2 muestras por recipiente.

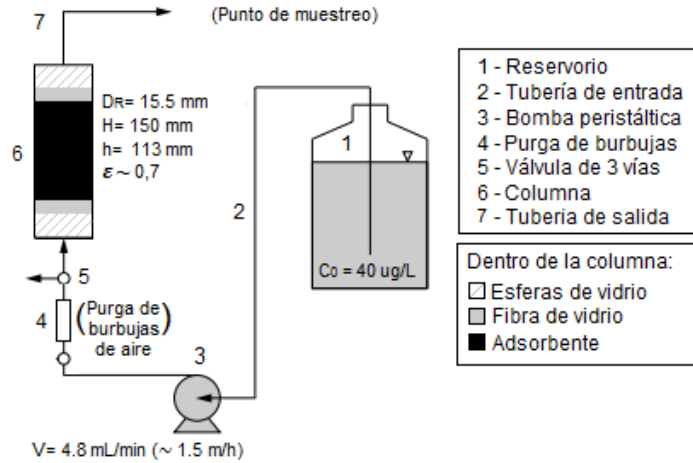
Los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden en su forma linealizada. Las ecuaciones de estos modelos se presentan en el Apéndice 4. Se utilizó el R<sup>2</sup> como indicador de ajuste.

#### **3.1.5 Ensayo de curva de ruptura**

El ensayo se realizó con el fin de evaluar la capacidad de remoción de arsénico de la PPRH en un sistema de lecho fijo operado de forma continua. El diagrama del equipo utilizado se puede ver en la Figura 3.1. La velocidad superficial se ajustó en 1,5 m/h (2,5 cm/min) por medio de una bomba peristáltica ISMATEC Reglo Analog, calibrada (Apéndice 5). Se garantizó un tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) cercano a 5 minutos (Ec. 3.1). Se utilizó agua destilada enriquecida con 40 µg/L de As (V), a pH 5,6.

$$EBCT = h/v_F \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde  $h$  es la altura del lecho (cm). EBCT es el tiempo de contacto de filtro vacío (min) y  $v_F$  es la velocidad superficial (cm/min).



**Figura 3.1.** Configuración experimental para la determinación de la curva de ruptura. Adaptado de Worch (2012).

El adsorbente previo a su peso presentaba un 40 % de humedad. La masa de adsorbente utilizada fue de  $(8,49 \pm 0,01)$  g (peso corregido). Antes de empacar la columna el adsorbente se mantuvo en agua desionizada por 24 horas. El empacado se realizó en húmedo. Tal como se puede ver en el punto 5 de la Figura 3.1, se instaló una columna plástica vacía de 5 cm de altura para evitar el paso de burbujas de aire a la columna. Se monitoreó la salida de arsénico de la columna y el caudal durante 8 días de forma continua. Se tomaron muestras de 20 mL y se preservaron a 4°C,  $\text{pH} < 2$  con  $\text{HNO}_3$  al 50 % v/v. La concentración del adsorbato se midió con base en la sección 3.4.

La curva de ruptura se obtuvo graficando el tiempo contra la concentración en el efluente. Se calcularon la cantidad de BVs tratados (Ec. 2.5) y la capacidad de adsorción se determinó por medio del cálculo del área bajo la curva graficando  $(1 - C_t/C_0)$  vs tiempo y por medio de la Ecuación 3.2. Para la determinación del área se utilizó el software Origin® 2017. El cálculo se hizo para la capacidad a los  $10 \text{ µg/L}$ , la cual equivale al 25 % de la concentración inicial.

$$q_0 = \frac{C_0 Q}{m_A} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde  $q_0$  es la capacidad de adsorción ( $\mu\text{g/g}$ ),  $C_0$  y  $C$  son la concentración inicial y concentración en el tiempo  $t$ , respectivamente ( $\mu\text{g/L}$ ),  $Q$  es el caudal (L/h),  $m_A$  es la masa de adsorbente (g) y  $t_b$  es el tiempo requerido para alcanzar la ruptura (h).

### 3.2 MODELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA CURVA DE RUPTURA

#### 3.2.1 Mecanismo de transferencia de masa interna limitante

La determinación del mecanismo de transferencia de masa intrapartícula se realizó por medio del coeficiente SPFDR (Ec. 2.16). Las velocidades de difusión superficial y de poro requeridas se determinaron de forma experimental y teórica, respectivamente.

Para la determinación de la velocidad de difusión superficial se empleó un reactor de lecho diferencial (DCBR, por sus siglas en inglés) para cuantificar los procesos de transferencia de masa interna de la PPRH, tal como lo indican Hand, Crittenden, & Thacker (1983). En la Figura 3.2 se puede ver el diagrama del equipo utilizado. Se utilizaron 4 litros de una disolución de  $40 \mu\text{g/L}$  de As (V), pH 5,6, agitado y mantenido a  $25^\circ\text{C}$  usando una plantilla eléctrica. Se utilizó una bomba peristáltica marca Masterflex<sup>®</sup> 1/P<sup>®</sup>, modelo XX80EL800, calibrada (Apéndice 5) para brindar una velocidad superficial de 75 m/h, de tal modo que el efecto de la difusión de película puede ser despreciada durante el ensayo (Sperlich et al., 2008). Se instaló una válvula de tres vías para desviar las burbujas de aire que pudiesen entrar a la columna. La altura del lecho adsorbente se fijó en 1,9 cm.

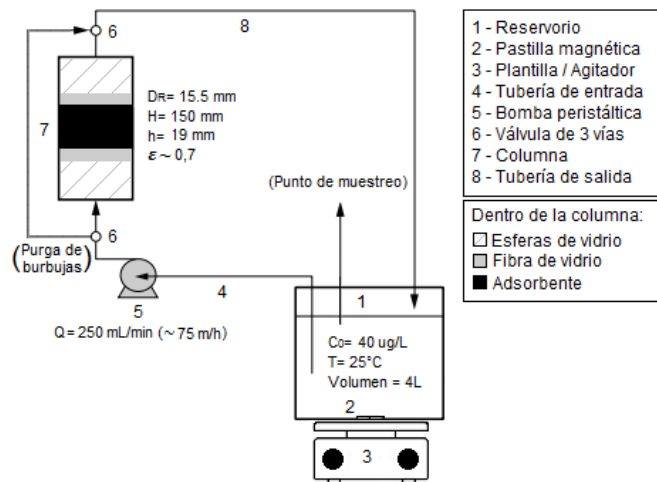


Figura 3.2. Configuración experimental para la determinación del parámetro de difusión de superficie. Adaptado de Worch (2012).

El adsorbente previo a su uso se encontraba húmedo y se le determinó el porcentaje de humedad para conocer el peso seco. La masa seca de adsorbente utilizada fue de 1,25 g. Antes de empaquetar la columna el adsorbente se mantuvo en agua desionizada por 24 horas y se empaquetó en húmedo. Durante el experimento se tomaron muestras de 2,5 mL para su análisis de As a las 1, 3, 4, 5, 20, 22, 24, 26, 28, 45, 52, 68,74 y 96 horas. Se tomaron tres muestras de la concentración inicial.

Los datos obtenidos fueron analizados por medio una hoja de Excel siguiendo la metodología propuesta por Zhang, Crittenden, Hristovski, Hand, & Westerhoff (2009). Esta utiliza un polinomio y determinadas constantes para ajustar los datos experimentales a una aproximación del modelo HSDM. El procedimiento de ajuste se describe en el Apéndice 6. El ajuste fue optimizado por medio de la función objetivo (FO) presentada en la Ecuación 3.3

$$FO = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_{\text{mod}} - c_{\text{exp}})^2}{N-1}} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde FO es la función objetivo,  $C_{\text{mod}}$  y  $C_{\text{exp}}$  son las concentraciones del modelo y experimental, respectivamente, N es el número de datos.

Por otro lado, la velocidad de difusión de poro se determinó utilizando la Ecuación 2.5. Posteriormente, el coeficiente SPFDR se determinó con base en la Ecuación 2.16 y se determinó el mecanismo limitante de la velocidad del proceso de adsorción para poder escoger el modelo adecuara a dicho supuesto.

### 3.2.2 Modelación de la curva de ruptura

Se utilizó la difusión superficial como el mecanismo de difusión intrapartícula limitante. Los cálculos requeridos para su demostración se muestran en el Apéndice 7. Por esta razón se optó por utilizar el modelo HSDM para el ajuste de la BTC. Para esto se utilizó el Software FAST 2.1 y se variaron tres parámetros clave: la constante de capacidad de adsorción de Freundlich [valores entre 7,2 y 20  $(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^n$ ], la velocidad de difusión superficial (valor central obtenido y límites del intervalo de confianza; + 50 %) y la velocidad de difusión de película (valor calculado por medio de la correlación de Williamson  $\pm 50$  %; + 100%). Se utilizó la función objetivo (Ec. 3.3) para encontrar la combinación de los tres parámetros que ofreciera el mejor ajuste. Y se utilizó el software Minitab® 17 para el análisis de la

información. Adicionalmente, se calculó el porcentaje de error de la capacidad de adsorción a 10 µg/L (Ec. 3.4) para comparar con el ajuste brindado por los modelos de ajuste ideal.

$$\% \text{ Error} = \frac{|q_{\text{modelo}} - q_{\text{experimental}}|}{q_{\text{modelo}}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde  $q_{\text{modelo}}$  es la capacidad de adsorción obtenida del modelo a los 10 µg/L (µg/g) y  $q_{\text{experimental}}$  es la capacidad de adsorción experimental a los 10 µg/L (µg/g).

### 3.2.3 Efecto del tiempo de contacto y de la concentración del influente

Se estudió el efecto del tiempo de contacto y de la concentración del influente en el rendimiento específico de la PPRH. Para esto se utilizaron los parámetros operacionales y de equilibrio de la columna de laboratorio y se realizaron modelaciones con el modelo HSDM por medio del software FAST 2.1. Las condiciones utilizadas para las simulaciones se resumen en el Cuadro 3.1. Se estableció el tiempo de contacto óptimo. El rendimiento específico se calculó con base en la Ecuación 3.5.

$$V_{\text{sp}} = \frac{m_A}{Q t_b} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde  $V_{\text{sp}}$  es el rendimiento específico en  $\text{m}^3/\text{kg}$ ,  $m_A$  es la masa de adsorbente en kg,  $Q$  es el caudal en  $\text{m}^3/\text{h}$  y  $t_b$  es el tiempo en el cual se alcanza el límite máximo permisible en el efluente en h.

**Cuadro 3.1. Resumen de condiciones utilizadas para las predicciones del rendimiento de la PPRH.**

Parámetro	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3
Concentración inicial (µg/L)	20	40	200
Velocidad superficial (m/h)	1,5		
EBCT (min)	1 - 40 (variando el volumen del reactor)		
Diámetro de partícula (mm)	1		
Porosidad del filtro (adim)	0,67		
Parámetros de equilibrio	$k_F: 17,5 (\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^n$ ; $n: 0,752$		
Parámetros cinéticos	$k_L: 2,31 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ; $D_s: 1,7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$		

### 3.3 ESTIMACIÓN TEÓRICA DEL DESEMPEÑO DE LA PPRH EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE PEQUEÑA ESCALA

#### 3.3.1 Aplicación en un sistema de tratamiento comunal

Se evaluó la aplicación de la PPRH como adsorbente en un sistema tratamiento comunal, con base en predicciones de la BTC realizadas por el modelo HSDM. Se escogió la comunidad de Quintas Don Miguel para la evaluación debido a la baja cantidad de familias que residen en el lugar (232 personas) y a que la concentración promedio del pozo es similar a la trabajada en el ensayo de BTC (45  $\mu\text{g/L}$ ) (Arias, 2016). En el Apéndice 8 se muestran los cálculos de un sistema dimensionado para una vida útil de 10 años con una dotación de 200 L per cápita por día.

Las modelaciones consideraron los mismos parámetros de equilibrio, cinéticos y operativos del material; el caudal de diseño se estableció en 1,08 L/s y se variaron los tiempos de contacto entre 2,5 y 9,3 minutos, los cuales corresponden a alturas entre los 24,7 y 91,5 cm, respectivamente. Se graficó la altura del lecho filtrante contra el tiempo de operación del sistema y se determinó la aplicabilidad del sistema con base en su factibilidad operacional.

#### 3.3.2 Aplicación en un sistema de tratamiento de punto de uso familiar

Se evaluó la aplicación de la PPRH como adsorbente en un sistema de punto de uso familiar, con base en predicciones de la BTC realizadas por el modelo HSDM. Para esto se propuso el diseño mostrado en el Apéndice 9. Las modelaciones consideraron los mismos parámetros de equilibrio, cinéticos y operativos del material; la concentración se estableció en 40  $\mu\text{g/L}$  y se varió el caudal para simular diferentes EBCT. Se utilizaron caudales entre 0,25 y 4 L/min correspondientes a tiempos de contacto de filtro vacío de 2,5 y 40 minutos, respectivamente. Se determinó el caudal óptimo para el sistema POU con base en el criterio operacional. Adicionalmente, se definieron cuatro escenarios de consumo familiar con 4, 6, 8 y 10 personas para determinar la duración del filtro. Se definió una dotación de 20 L per cápita por día debido a que es la cantidad mínima de agua potable necesaria para alcanzar niveles mínimos esenciales para el consumo y prácticas de higiene personal (Reed, Shaw, & Chatterton, 2013).

### 3.4 TÉCNICAS DE LABORATORIO

La cristalería y los recipientes utilizados para los experimentos se enjuagaron con agua del grifo, dos enjuagues con ácido nítrico al 50 % y tres enjuagues con agua ultrapura.

Las disoluciones utilizadas de 200  $\mu\text{g/L}$  y 40  $\mu\text{g/L}$  de arsénico se prepararon con agua ultrapura a partir de disolución madre de 50 mg/L utilizando  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, al 98 % de pureza.

La determinación de arsénico en las muestras se realizó por espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros según lo establecido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en la sección 3114 B (APHA, AWWA, & WEF, 2005). Al analizar las muestras se tomaron 2,50 mL de la misma, se agregó 2,50 mL de una disolución reductora al 5 % m/v de ácido ascórbico y yoduro de potasio y 2,5 mL de ácido clorhídrico concentrado y se diluyó a 25,00 mL, luego de 45 minutos de reposo se aforaron. La lectura se realizó usando una curva de calibración con 7 patrones (5, 40, 80, 100, 120, 160 y 200  $\mu\text{g/L}$ ) y un blanco. Los patrones se prepararon adicionando a un balón de 100,00 mL, 10 mL de una disolución de arsénico (a cada patrón), 10,0 mL de la disolución reductora y 10,0 mL de HCl concentrado. Se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer AAnalyst 800. Los límites de detección y cuantificación fueron de 0,03  $\mu\text{g/L}$  y 0,08  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. La curva de calibración se reporta en el Apéndice 10.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas. Se presenta la caracterización física del material adsorbente producido, los análisis de capacidad de adsorción provenientes de los ensayos de isoterma, cinética y curva de ruptura. Se muestran los resultados de la identificación del modelo de predicción de curva de ruptura. Además, se presentan los resultados de las estimaciones del comportamiento de la PPRH en sistemas de tratamiento comunales y de punto de uso, junto con los diseños de cada uno.

### 4.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

#### 4.1.1 Caracterización física del adsorbente

Se realizaron estudios para obtener información del adsorbente requerida por las distintas ecuaciones y modelos que involucra el presente trabajo y para evidenciar el cambio entre la de pómez cruda y la obtenida después del recubrimiento. Los resultados se muestran en la Figuras 4.1 y 4.2 y en los Cuadros 4.1 y 4.2.

Conforme a la Figura 4.1b, la coloración rojiza en la PPRH, evidencia la formación de un hidróxido de hierro (III) sobre la superficie de esta. No obstante, se requiere un estudio de difracción de rayos X para la aclaración de qué especie se trata. Además, dicha coloración poco uniforme y heterogénea se puede deber al lavado de los finos y de los residuos de amoníaco al final del proceso de recubrimiento. Esto podría corregirse dejándolo secar al aire y brindando un lavado menos abrasivo.



**Figura 4.1.** Muestras de piedra pómez cruda (a) y recubierta de hidróxido hierro (b).

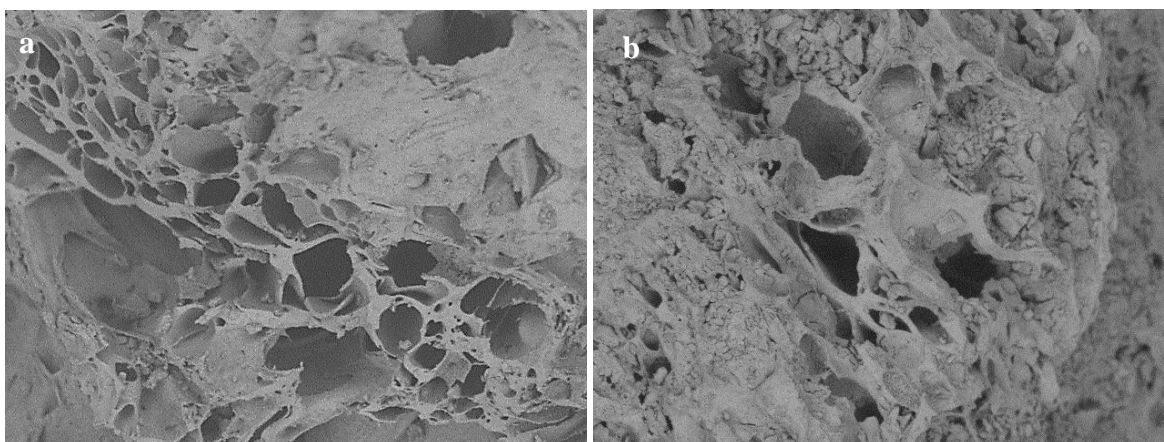


Por otro lado, los resultados obtenidos de los ensayos físicos de densidad y porosidad en lecho adsorbente se presentan en el Cuadro 4.1. Algunos de estos forman parte de los parámetros operacionales requeridos en el análisis de sistemas de adsorción en lechos fijos. Los datos experimentales y cálculos se reportan en el Apéndice 1.

**Cuadro 4.1. Propiedades físicas de la piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro.**

Parámetro	Valor	Unidades
Densidad de partícula	1187,20	kg/m <sup>3</sup>
Densidad aparente	374,07	kg/m <sup>3</sup>
Densidad del adsorbente en el filtro	399,13	kg/m <sup>3</sup>
Porosidad en columna	0,67	-
Porosidad de partícula	0,70	-

Continuando con la caracterización, los resultados de la microscopía SEM se muestran en la Figura 4.2. En la pómez recubierta (4.2b) se observa la acumulación de pequeños depósitos de partículas o gránulos sobre la superficie, los cuales se relacionan con la formación de hidróxidos de hierro (III), tal como lo reportan (Kumar et al., 2014). Además, se nota que estos depósitos bloquean gran porción de los poros que se observan en la pómez cruda (4.2a). Estas irregularidades en la superficie de la pómez recubierta dan un indicio de aumento de área superficial respecto a la piedra pómez cruda.



**Figura 4.2. Micrografía electrónica de la piedra pómez. (a) Piedra pómez cruda. (b) Piedra pómez recubierta.**

El área superficial se correlaciona con la capacidad de adsorción, de forma tal que a mayor área superficial, mayor capacidad de adsorción (Kumwenda, 2009). En el Cuadro 4.2 se observa un aumento en el área superficial del material recubierto respecto a la cruda. Este

aumento se puede deber a la formación del hidróxido de hierro (III) en la superficie, el cual aumenta la irregularidad de la superficie del material y por ende su área superficial.

**Cuadro 4.2. Área superficial de las piedras pómez cruda y recubierta.**

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Fuente
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	6,9 – 12,3	(Kitis, Kaplan, Karakaya, Yigit, & Civelekoglu, 2007)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	3	(Far, Souri, Heidari, & Khoshnavazi, 2012)
Piedra pómez recubierta de óxido de manganeso (IV)	1	(Far et al., 2012)
Piedra pómez recubierta de óxido de aluminio (III)	27	(Heidari, Moattar, Nasen, Samadi, & Khorasani, 2011)
Hidróxido de hierro granular	252	(Badruzzaman, Westerhoff, & Knappe, 2004)
Dióxido de titanio (IV)	200	(Lescano et al., 2015)
Alúmina activada	118	(Lin & Wu, 2001)
Piedra pómez cruda <sup>1</sup>	4,24	(Acuña, 2015)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	8,18	Este estudio

<sup>1</sup> Material con la misma procedencia del utilizado en este estudio

Los resultados obtenidos son similares a los reportados para este mismo tipo de adsorbente (Kitis, Kaplan, Karakaya, Yigit, & Civelekoglu, 2007) y ligeramente mayores a los reportados por Far et al. (2012) para pómez recubierta de hidróxidos de hierro (III) y de óxido de manganeso (IV). Adicionalmente, se han encontrado áreas superficiales mayores para pómez recubierta de óxido de aluminio (III) (Heidari et al., 2011). Por otra parte, adsorbentes comerciales como el hidróxido de hierro granular, dióxido de titanio (IV) y alúmina activada presentan áreas superficiales mucho mayores (Badruzzaman et al., 2004; Lescano et al., 2015; Lin & Wu, 2001).

A pesar de no haberse realizado un estudio de distribución de poros se considera que con áreas superficiales bajas como la encontrada, el sistema de poros del material se constituye mayoritariamente por macroporos (Aktaş & Ferhan, 2012). De acuerdo con Worch (2012) estos favorecen en menor cantidad al proceso de adsorción en comparación con los microporos.

#### 4.1.2 Isoterma de adsorción

Para evaluar y comparar un adsorbente es necesario determinar un modelo de isoterma que estime con precisión la capacidad del material en cuestión (Weber & Smith, 1987). En

el presente estudio se llevó a cabo un estudio de isoterma completo y fue ajustado a los modelos linealizados de Freundlich y Langmuir. Los resultados se muestran en los Cuadros 4.3 y 4.4. En el Apéndice 11 se encuentra una recopilación de datos de equilibrio de adsorbentes recubiertos y comerciales.

**Cuadro 4.3. Capacidades de adsorción proporcionadas por los modelos de Freundlich y Langmuir.**

Modelo	Constantes	Valor	q <sub>10</sub> (µg/g) <sup>1</sup>	q <sub>200</sub> (µg/g) <sup>2</sup>
Freundlich	K <sub>F</sub> (µg g <sup>-1</sup> ) (L µg <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	2,82		
	n	0,75	16	154
	R <sup>2</sup>	0,9933		
Langmuir	Q <sub>m</sub> (µg g <sup>-1</sup> )	344,8		
	K <sub>L</sub> (L µg <sup>-1</sup> )	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	12	147
	R <sup>2</sup>	0,9927		

<sup>1</sup> Capacidad de adsorción a una concentración de 10 µg/L. <sup>2</sup> Capacidad de adsorción a una concentración de 200 µg/L.

Tal como se puede ver en la Cuadro 4.3, ambos modelos presentan coeficientes de correlación cercanos a 1, por lo cual se puede afirmar que se ajustan a una tendencia lineal. Sin embargo, se determinó más adecuado utilizar el modelo de Freundlich para realizar las comparaciones de capacidad debido a que la correlación es mayor.

**Cuadro 4.4. Características de adsorbentes recubiertos y comerciales ajustados al modelo de Freundlich.**

Material	C <sub>0</sub> (µg/L)	K <sub>F</sub> (µg/g)(L/µg) <sup>n</sup>	n	q <sub>10</sub> (µg/g)	Fuentes
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	250 – 2 000 (As <sup>5+</sup> )	1 077	0,47	3 178	(Lemu, 2002)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	4 300 (As <sup>5+</sup> )	857,25	0,24	1 477	(Sylvie, 2007)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	100-1 000 (As <sup>3+</sup> )	15,6	0,64	68,0	(Öztel, Akbal, & Altaş, 2014)
Piedra pómez recubierta de óxido de aluminio (III)	250 (As <sup>5+</sup> )	0,54	1,16	7,8	(Nasseri & Heidari, 2012)
Sepiolita recubierta de hidróxido de hierro (III)	100 - 1 000 (As <sup>3+</sup> )	1,3	0,85	9,13	(Öztel et al., 2014)
Arena recubierta de hidróxido de hierro (III)	325 (As Total)	1,3	0,89	10,1	(Thirunavukkarasu, Viraraghavan, & Subramanian, 2001)
GFH – GEH® (Akaganeita)	1 000 – 8 000 (As <sup>5+</sup> )	19 530	0,17	28 887	(Sperlich et al., 2005)
AA-FS50 ActiGuard® (Alúmina activada)	100 (As <sup>5+</sup> )	300	0,55	1 060	(Amy et al., 2005)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	280 (As <sup>5+</sup> )	2,82	0,75	16	Este estudio

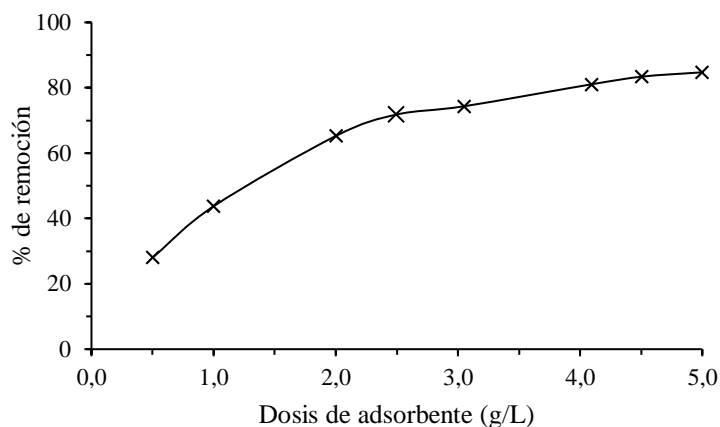
La constante de capacidad de adsorción –  $K_F$  – es un indicador de la magnitud de adsorción, entre mayor sea la constante el medio adsorbe más al contaminante. Al comparar la constante obtenida en este estudio con la de otras PPRH producidas por otros autores, se puede notar que se encuentra por debajo del rango de capacidades reportadas (Cuadro 4.4) (Lemu, 2002; Öztel et al., 2014). Además, el valor obtenido es inferior incluso para adsorbentes comerciales, como la alúmina activada y el hidróxido de hierro granular (Amy et al., 2005; Sperlich et al., 2005). Por otro lado, es superior para materiales como piedra pómez recubierta de aluminio, sepiolita y arena, ambas recubiertas de óxido de hierro (Nasseri & Heidari, 2012; Öztel et al., 2014; Thirunavukkarasu et al., 2001). Lo cual demuestra que el material puede remover arsénico pero en bajas cantidades.

En cuanto al parámetro de heterogeneidad energética de Freundlich –  $n$  – presentado en el Cuadro 4.4, se puede notar que este es menor a 1, y de acuerdo con Worch (2012) la adsorción se considera como favorable. Además, este se encuentra fuera del rango reportado en el Cuadro 4.4 para otras PPRH (Lemu, 2002; Sylvie, 2007). Lo anterior sugiere que la PPRH obtenida presenta mayor uniformidad energética ( $n \sim 1$ ) en los sitios disponibles para la adsorción de As (V) que la producida por otros autores, y por consiguiente las interacciones adsorbato – adsorbente son más débiles. Es decir, los adsorbentes con mayor heterogeneidad energética ( $n \rightarrow 0$ ) poseen interacciones adsorbato – adsorbente más fuertes. Entre los posibles supuestos se encuentran: una baja concentración de hierro en la superficie, formación de una especie de óxido/hidróxido con baja afinidad por el arsénico, tiempo de contacto insuficiente para alcanzar el equilibrio o que el pH en el cual se desarrolló el experimento no es el óptimo.

Finalmente, con el objetivo de evaluar la capacidad de la PPRH se utilizó la clasificación reportada por Sinha, Amy, Yoon, & Her (2011) quienes definieron que la magnitud de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) estimada a una concentración de equilibrio ( $C_e$ ) de  $10 \mu\text{g/L}$  se considera baja si  $q$  es menor o igual a  $40 \mu\text{g/g}$ , moderada si se encuentra entre  $300 \mu\text{g/g}$  y  $1000 \mu\text{g/g}$ ; alta si  $q$  es mayor a  $2500 \mu\text{g/g}$ . Con base en dicho criterio y tal como se puede observar en el Cuadro 4.4 la PPRH se clasifica como de baja capacidad a la concentración de equilibrio de 10, con  $16 \mu\text{g/g}$ . Sin embargo, a los  $200 \mu\text{g/L}$ , se puede decir que se encuentra en una categoría media – baja, con  $154,1 \mu\text{g/g}$  (mayor a 40 pero menor a  $300 \mu\text{g/g}$ ). Lo cual sugiere que la PPRH producida presenta resultados prometedores y debido a su bajo costo y

facilidad de adquisición resulta imperante evaluarlo en ensayos de adsorción en columnas de lecho fijo.

Otro aspecto importante a discutir, es la dosis óptima de adsorbente debido a que esta controla la eficiencia y velocidad de remoción (Sinha et al., 2011). En el presente estudio se determinó para posteriormente realizar un ensayo de cinética de adsorción. Para evidenciar dicho efecto se presenta la Figura 4.3.



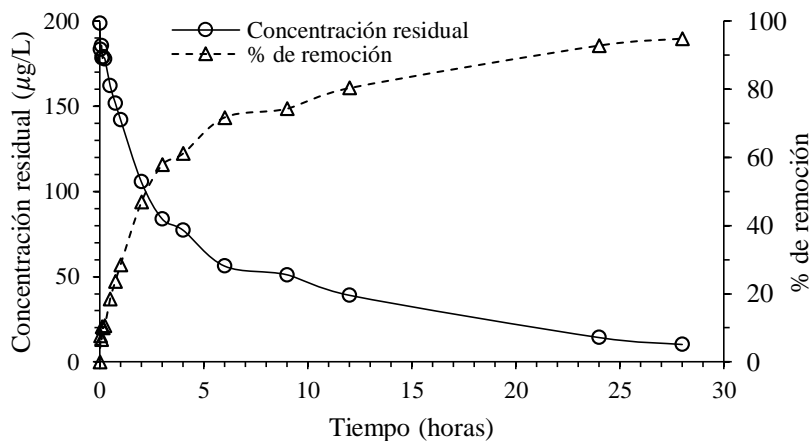
**Figura 4.3. Efecto de la variación de dosis de adsorbente en el porcentaje de remoción de arsénico. (T:  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ; pH:  $5,60 \pm 0,01$ ;  $100 \pm 1$  rpm; concentración inicial de As (V):  $280 \mu\text{g/L}$ )**

La dosis óptima es la dosis a cual no se observa un cambio significativo en el porcentaje de remoción al incrementar la dosis de adsorbente (Sinha et al., 2011). En la Figura 4.3 se evidencia como se incrementa rápidamente el porcentaje de remoción de arsénico entre 0,5 y 2,5 g/L y como posteriormente asciende de forma pausada. Ese comportamiento se debe a que hay más superficie específica para la adsorción de arsenato (Heidari et al., 2011). Además, se puede ver que el porcentaje de remoción máximo se encuentra cerca del 85 %. Lo cual se encuentra acorde a los reportados para otra PPRH y piedra pómez recubierta de óxido de aluminio (III), con porcentajes de remoción de 71 % y 85 %, con dosis de 10 g/L y 0,2 g/L, respectivamente (Gebreyowhannes, 2011; Nasserri & Heidari, 2012). En concordancia con lo anterior, se optó por utilizar 2,5 g/L como dosis óptima para el posterior ensayo de cinética de adsorción.

La siguiente subsección abordará si 24 horas es suficiente tiempo para establecer el equilibrio, tal como lo definió Castillo (2016) para condiciones experimentales similares y los posibles mecanismos de adsorción que se dan entre la PPRH y el arsenato.

### 4.1.3 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética proporciona una idea del posible mecanismo de adsorción (Gupta & Bhattacharyya, 2011).. Además, este estudio permitió determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los resultados se muestran en la Figura 4.4 y en el Cuadro 4.5.



**Figura 4.4.** Cinética de remoción de As (V) sobre PPRH. (T:  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH:  $5,60 \pm 0,01$ ;  $100 \pm 1$  rpm, concentración inicial de As (V):  $200 \mu\text{g/L}$ , dosis de adsorbente:  $2,5 \text{ g/L}$ ).

En la Figura 4.4 se puede observar un rápido descenso en la concentración residual de As (V) durante las primeras 6 horas del ensayo, alcanzando un porcentaje de remoción cercano al 70 % y posteriormente un descenso pausado hasta concluir el ensayo. A las 28 horas se nota una tendencia cercana al equilibrio.

**Cuadro 4.5.** Parámetros relacionados con los modelos cinéticos para la PPRH. (T:  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH:  $5,60 \pm 0,01$ ;  $100 \pm 1$  rpm, concentración inicial de As (V):  $200 \mu\text{g/L}$ , dosis de adsorbente:  $2,5 \text{ g/L}$ ).

Modelo de cinética	Constante	Valor
Pseudo Primer Orden	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$4,8 \times 10^{-4}$
	$q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61,46
	$R^2$	0,974
Pseudo Segundo Orden	$K_2$ ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$1,1 \times 10^{-4}$
	$q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	78,74
	$R^2$	0,993

En cuanto al ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos, Cuadro 4.5, ambos presentan coeficientes de correlación cercanos a 1, por consiguiente se puede afirmar que ambos se ajustan a una tendencia lineal. Sin embargo, el modelo de pseudo segundo orden presentó un coeficiente de determinación mayor. Por lo cual, se utilizó la velocidad proporcionada por este modelo para su comparación con otros adsorbentes.

El modelo cinético de pseudo segundo orden asume que el mecanismo limitante de la velocidad de adsorción es debido a la unión de los iones a la superficie por medio de enlaces tan fuertes como el covalente (Gupta & Bhattacharyya, 2011). Lo anterior sugiere que para las condiciones trabajadas en el ensayo, se espera que el mecanismo de adsorción predominante presentado en la superficie de la PPRH sea la adsorción química. Lo cual se encuentra acorde a lo reportado por Thomson et al. (2005) y Worch (2012) quienes sugieren que el mecanismo de adsorción se da por ligación covalente.

**Cuadro 4.6. Características de adsorbentes ajustados al modelo de pseudo segundo orden.**

Material	C <sub>0</sub> ( $\mu\text{g/L}$ )	Dosis (g/L)	Tiempo de equilibrio	K <sub>2</sub> (g / $\mu\text{g min}$ )	Fuentes
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	500 (As <sup>3+</sup> )	2	4 d	$5,60 \times 10^{-6}$	(Öztel et al., 2014)
Sepiolita recubierta de hidróxido de hierro (III)	500 (As <sup>3+</sup> )	2	4 d	$4,02 \times 10^{-6}$	(Öztel et al., 2014)
Diatomita recubierta de hierro de hidróxido de hierro (III)	10 000 (As <sup>5+</sup> )	0,2	6 d	$3,17 \times 10^{-7}$	(Pan, Chiou, & Lin, 2010)
Carbón activado recubierto de óxido zirconio (IV)	100 (As <sup>5+</sup> )	1	3 h	$8,20 \times 10^{-4}$	(Khuntia et al., 2016)
Hematita	1 500 (As <sup>5+</sup> )	0,1	2 d	$2,81 \times 10^{-4}$	(Giménez, Martínez, De Pablo, Rovira, & Duro, 2007)
Bayoxide® E33 (Hematita)	600 (As <sup>3+</sup> )	0,4	6 h	$5,50 \times 10^{-5}$	(Uddin, Rokanuzzaman, Mozumder, Khan, & Islam, 2008)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	200 (As <sup>5+</sup> )	2,5	24 h <	$1,1 \times 10^{-4}$	Este estudio

La tasa de adsorción (K<sub>2</sub>) tal como se puede ver en el Cuadro 4.6 es  $1,1 \times 10^{-4} \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Al comparar este dato con el de otros materiales, se puede notar la velocidad encontrada en este estudio es más rápida que en otra PPRH y en sepiolita recubierta de hierro (Öztel et al., 2014), ambas con una dosis similar y una concentración de arsénico mayor. Lo anterior se justifica debido a que con el aumento de la concentración de arsénico, la competencia por los sitios de adsorción se vuelve más fuerte, produciendo un decaimiento en la tasa de adsorción y en el coeficiente de velocidad (Gupta & Bhattacharyya, 2011).

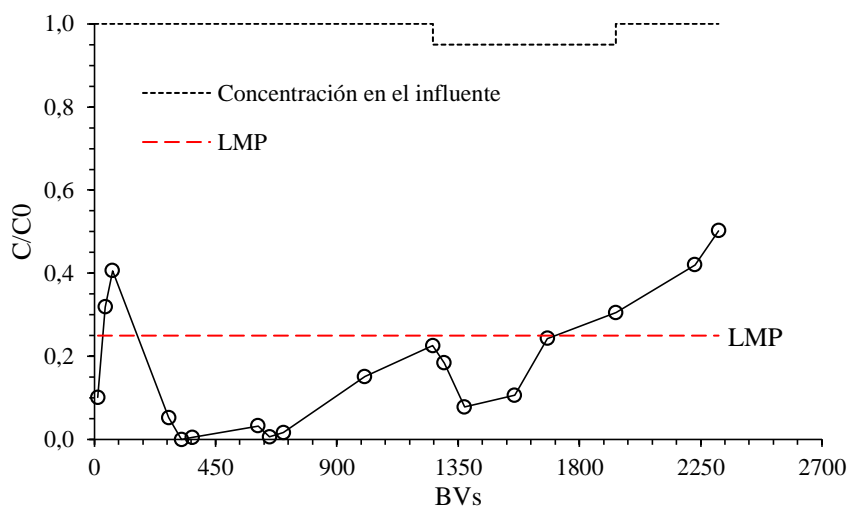
Además, esta tasa de adsorción se puede interpretar como un factor de escala de tiempo. Así, debido a que el flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentración, cuanto mayor es la concentración inicial de adsorbato, más tiempo se requiere para alcanzar un equilibrio (Gupta & Bhattacharyya, 2011; Sigrist, Beldomenico, Tarifa, Pieck, & Vera, 2011). Dicho efecto se puede apreciar en el Cuadro 4.6, donde magnitudes de entre  $10^{-4}$  y

$10^{-7}$  requieren tiempos de equilibrio entre los 2 y 6 días. Sugiriendo que 24 horas no es suficiente para establecer el equilibrio en el presente estudio. Lo cual se comprueba más adelante en el ensayo de difusión superficial.

Los resultados anteriores permiten identificar la adsorción química como mecanismo de adsorción entre la PPRH y el arseniato. Además, indica que la adsorción del arsénico sobre la PPRH es rápida a bajas concentraciones como las estudiadas. Además, determinó que 24 horas no es suficiente tiempo para alcanzar el estado de equilibrio, por lo cual los parámetros de equilibrio brindados por la isoterma son provenientes de un pseudo equilibrio.

#### 4.1.4 Ensayo de curva de ruptura

La evaluación de materiales adsorbentes por medio de curvas de ruptura proporciona parámetros clave relacionados al diseño y escalamiento en reactores de lecho fijo, como lo son la cantidad de BVs y el tiempo de ruptura (Lescano et al., 2015). En este estudio se obtuvo la curva de ruptura mostrada en la Figura 4.5 (datos en Apéndice 14).



**Figura 4.5.** Curva de ruptura de As (V) sobre PPRH ( $C_0: 39 \pm 2 \mu\text{g/L}$ ; pH: 5,6 a 6,1;  $D_R: 1,55 \text{ cm}$ ;  $h: 11,3 \text{ cm}$ ;  $Q: 4,8 \pm 0,2 \text{ mL/min}$ ; EBCT: 4,42 min;  $\epsilon_B: 0,67$ ).

El perfil de concentración en el efluente observado en la Figura 4.5, asemeja al típico patrón de zona de transferencia de masa, caracterizado por la forma de “S”. No obstante, se evidencia un pico de aumento en la concentración en las primeras horas del ensayo. De acuerdo con Serasinha (2001), este pico en la concentración de As (V) se presenta debido a aire atrapado en los poros, el cual impide el paso del adsorbato a los sitios internos del material para ser adsorbido. Lo anterior podría ser indicador de que el tratamiento previo a



la PPRH fue insuficiente. Por consiguiente, el pico evidenciado puede ser corregido aumentando el tiempo de pretratamiento u otro método para extraer el aire de los poros.

Adicionalmente, se presenta otro pico de disminución cerca de las 1275 BVs (4 días). Este concuerda con el descenso en la concentración de entrada (de 41 a 37  $\mu\text{g/L}$ ) y al aumento del pH ocurrido (de 5,6 a 6,1) debido a que en ese momento se realizó un cambio en la disolución de entrada al sistema. Por otra parte, Thomson et al. (2005) demostraron que ciertos adsorbentes conformados por óxidos/hidróxidos de hierro (III), con puntos de carga cero mayor a 7, aumentan su capacidad de adsorción al subir el pH de 5 a 6 unidades, tal como en el caso de la PPRH. Por lo tanto, es justificado el aumento en la capacidad o descenso en la concentración observado en la Figura 4.5.

**Cuadro 4.7. Características de adsorbentes recubiertos y comerciales utilizados en ensayos de curvas de ruptura.**

Material	$C_0$ $\mu\text{g/L}$	EBCT min	BVs <sub>10</sub>	Fuente
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	20 (As total)	10	800	(Aragon et al., 2007)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	100 (As <sup>5+</sup> )	10	4 000	(Reddy, 2004)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	288 (As <sup>3+</sup> )	20	180	(Mrisho, 2014)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	500 (As <sup>5+</sup> )	31,2	320	(Lemu, 2002)
Arena recubierta de óxido de hierro (III)	1 000 (As <sup>5+</sup> )	50	150 -165	(Joshi & Chaudhuri, 1996)
Metsorb ® (Dióxido de Titanio (IV))	~ 45 Total	2	13 000	(Siegel et al., 2008)
Bayoxide® E33 (Hematita)	~ 45 Total	4	43 000	(Siegel et al., 2008)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	40 (As <sup>5+</sup> )	4,4	1790	Este estudio

Por otro lado, en el Cuadro 4.7 se puede ver que la PPRH del presente estudio alcanza la ruptura a los 1790 BVs. Al comparar la cantidad de BVs obtenida con la reportada para otros adsorbentes recubiertos, se puede notar que es inferior a la reportada por Reddy (2004), pero mayor a la encontrada por Aragon et al. (2007), Lemu (2002) y Mrisho (2014). Los estudios recopilados indican que la PPRH posee un potencial intermedio al compararse con adsorbentes trabajados a altas concentraciones (100 - 1000  $\mu\text{g/L}$ ), los cuales producen cantidades de BVs que oscilan entre los 150 y 4000. Adicionalmente, se observa que este tipo de adsorbentes en general requieren altos tiempos de contacto (mayores a 10 minutos) para alcanzar su mayor potencial. En contraposición, los adsorbentes comerciales evidencian

rendimientos mayores con valores entre 13 000 y 45 000 BVs a una concentración de 45  $\mu\text{g/L}$  y EBCT menores a 5 minutos.

Por lo tanto, se evidencia que la PPRH podría no ser aplicable para sistemas de tratamiento comunal. La comparación con otros adsorbentes, sugiere que el material debe ser utilizado a bajas concentraciones iniciales o con altos tiempos de contacto (mayores a 10 minutos) para alcanzar el mayor potencial.

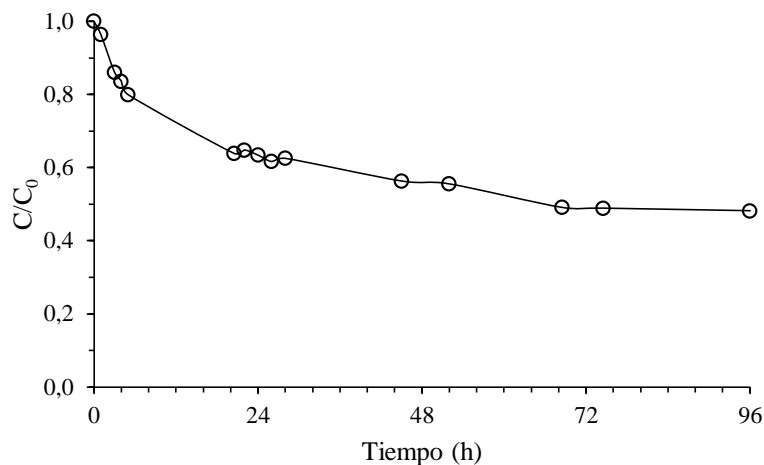
Por otro lado, la capacidad de adsorción en el punto de ruptura obtenida a partir de la integración de la curva de ruptura fue de 162,7  $\mu\text{g/g}$ . Al comparar este valor con la capacidad de adsorción obtenida de la isoterma de Freundlich a una concentración igual que la de entrada a la columna (40  $\mu\text{g/L}$ ) con 45,7  $\mu\text{g/g}$ , se puede notar que la isoterma consigue predecir la capacidad en sistemas de lecho fijo pero lo hace en menor magnitud. Lo anterior se explica debido a que los sistemas de flujo continuo exhiben patrones de gradiente de concentración diferentes a los observados en los ensayos tipo batch (Weber & Smith, 1987). Por lo tanto, las capacidades determinadas por ambas metodologías generalmente presentan desviaciones.

En resumen, la PPRH produce 1790 BVs lo cual se encuentra en el rango reportado para adsorbentes recubiertos de óxido/hidróxidos de hierro (III) (150 – 4 000 BVs) pero lejos del rango reportado para adsorbentes comerciales (13 000 – 45 000 BVs). Por tanto, se debería considerar su uso en sistemas familiares de punto de uso, lo cual se discute más adelante. También, podría ser evaluada su aplicación en la zona norte del país como pretratamiento de los sistemas instalados por el AyA o para la remoción de iones interferentes a estos.

## 4.2 MODELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA CURVA DE RUPTURA

### 4.2.1 Mecanismo de transferencia de masa interna limitante

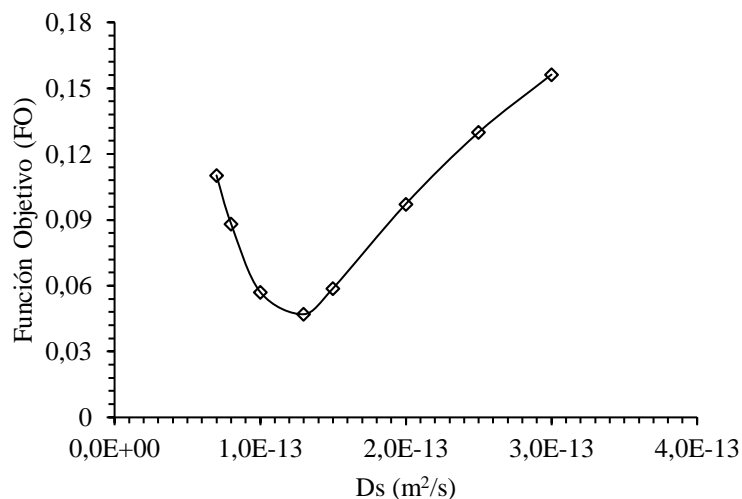
Los modelos de tasa general (Sección 2.3.2) generalmente simplifican los cálculos utilizando únicamente un mecanismo de difusión intrapartícula. Debido a esto se determinaron los parámetros de difusión intrapartícula y se determinó el mecanismo limitante del proceso de adsorción a partir del coeficiente SPFDR (Ec. 2.16). Con base en el resultado se escogió el modelo indicado para predecir la curva de ruptura. Los resultados se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7, y en el Cuadro 4.8. Los datos se muestran en el Apéndice 15.



**Figura 4.6. Curva de cinética de adsorción en el reactor de columna de lecho diferencial.**

Los datos experimentales mostrados en la Figura 4.6 señalan un decaimiento rápido del 20 % durante las primeras 6 horas y posteriormente lento entre las 24 y 96 horas. Se observa que se alcanzó el tiempo de equilibrio aproximadamente a las 68 horas, comprobando que el adsorbente requiere un tiempo mayor a 24 horas para alcanzar el equilibrio.

Por otro lado, para obtener el valor óptimo de la velocidad de difusión superficial ( $D_s$ ) el ajuste a los datos experimentales fue realizado utilizando la función objetivo (FO) (Ec. 3.3), la cual corresponde a una función de minimización. El comportamiento de la FO (Figura 4.7), muestra que el error estándar entre las condiciones experimentales y el ajuste del modelo, disminuye hasta el valor de  $1,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  en el eje del  $D_s$  y posteriormente aumenta. El intervalo de confianza para velocidad de difusión superficial determinada se encuentra entre  $8,8 \times 10^{-14}$  y  $1,7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . El procedimiento de cálculo se puede ver en el Apéndice 6.



**Figura 4.7. Resultados de la optimización del valor de  $D_s$  por medio de la metodología de Zhang et. al (2009).**

El valor de  $D_s$  del arsénico encontrado es más rápido que para otros materiales reportados (Cuadro 4.8). Un ejemplo de esto es el hidróxido de hierro granular, cuyos valores oscilan entre  $10^{-15}$  y  $10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s. Lo anterior se justifica en que los sitios disponibles para la adsorción son más fácilmente alcanzados por el adsorbato en adsorbentes cuya estructura de poros es en su mayoría macro y mesoporosa (como la PPRH). Por consiguiente, se requerirá menor tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio respecto a adsorbentes con una estructura mayoritariamente microporosa.

**Cuadro 4.8. Parámetros de difusión superficial de adsorbentes recubiertos y comerciales.**

Material	$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)	Fuente
Carbón activado recubierto de hidróxido de hierro (III)	100 (As <sup>5+</sup> )	$9,0 \times 10^{-14}$	(Sigrist et al., 2011)
Arena recubierta de óxido de hierro (III)	500 (As <sup>5+</sup> )	$6,0 \times 10^{-16}$	(Omeroglu, 2001)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	96 (As <sup>5+</sup> )	$6,0 \times 10^{-15}$	(Badruzzaman et al., 2004)
GFH – GEH® (Akaganeita)	4 500 (As <sup>5+</sup> )	$3,0 \times 10^{-15}$	(Sperlich et al., 2008)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	100 (As <sup>5+</sup> )	$2,4 \times 10^{-16}$	(Thomson et al., 2005)
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	40 (As <sup>5+</sup> )	$1,3 \times 10^{-13}$	Este estudio

Por otro lado, la difusión superficial es generalmente el proceso limitante y debido a esto, la difusión de poro es escasamente estudiada. Por dicha razón, en la presente investigación se obtuvo por medio de una aproximación. Los cálculos se muestran en el Apéndice 7 y los resultados en el Cuadro 4.9.

**Cuadro 4.9. Resumen de parámetros de difusión interna de la PPRH.**

Parámetro	Valor	Unidades
Difusión superficial (Ds)	$1,2 \times 10^{-13}$	$m^2/s$
Difusión de poro (Dp)	$5,2 \times 10^{-10}$	$m^2/s$
SPDFR	1,96	-

Como se mencionó, el objetivo de la presente subsección es determinar el mecanismo de difusión intrapartícula limitante y con este escoger el modelo más indicado. De acuerdo con el SPDFR mostrado en el Cuadro 4.9 los resultados evidenciaron que el mecanismo de difusión superficial es el mecanismo intrapartícula limitante, al ser mayor a 1 (ver Figura 2.7). Por lo tanto, el modelo HSDM y sus derivaciones son aplicables para la modelación de la PPRH.

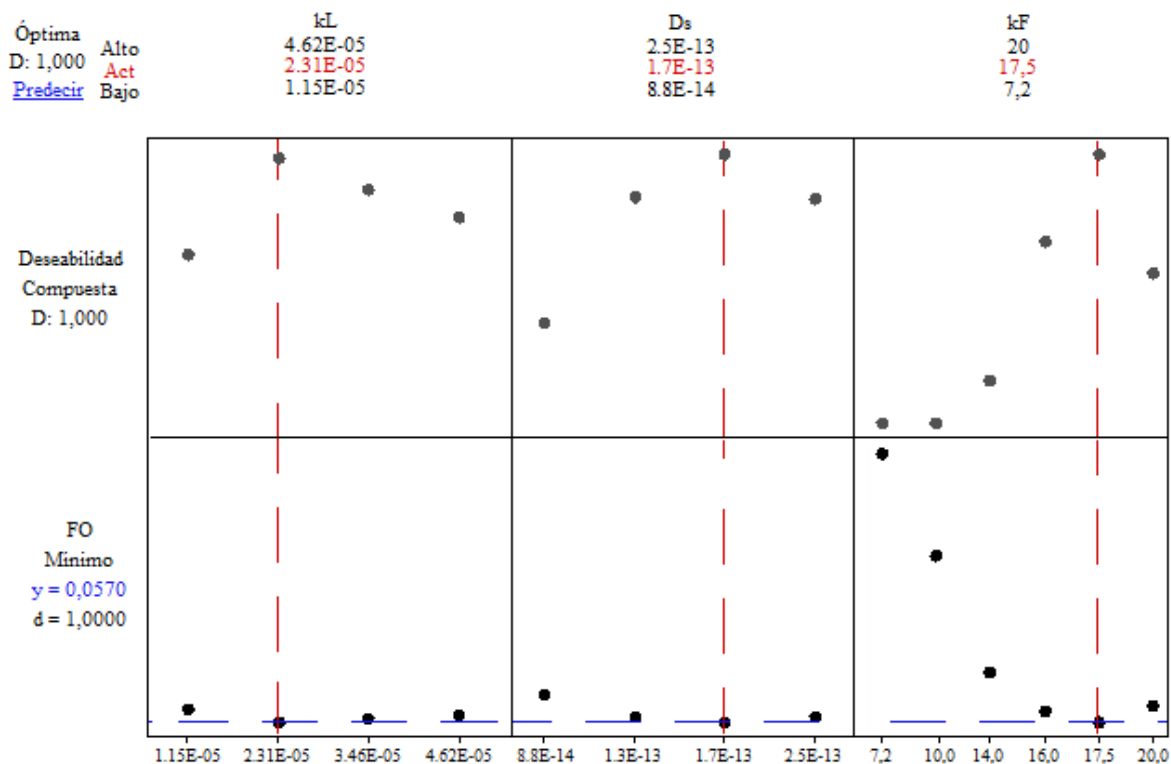
En resumen, la difusión superficial es el mecanismo intrapartícula limitante en la adsorción del arsénico sobre PPRH. Además, la difusión superficial ocurre más rápidamente en la PPRH que en otros adsorbentes que poseen en su mayoría estructuras microporosas. Por consiguiente, se requerirá menor tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio que estos.

#### 4.2.2 Modelación de la curva de ruptura

El modelo HSDM ha sido ampliamente utilizado para predecir el comportamiento de más de 100 sistemas de adsorción con diferentes pares adsorbato-adsorbente (Hand et al., 1984; Summers et al., 2011). Este análisis permitió determinar la efectividad del modelo HSDM en la predicción del comportamiento de la BTC experimental. Los datos se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9.

El parámetro que presenta mayor variación en el valor de la FO, tal como se puede ver en la Figura 4.8, es la constante de capacidad de adsorción. Lo cual indica cuan crítico es ésta en los modelos completos de curva de ruptura y la importancia de determinarlo de forma precisa en los ensayos de isoterma. Por otro lado, la difusión de película y la difusión superficial generan un menor pero notable impacto en la curva de ruptura, indicando que en el rango considerado ambos mecanismos controlan el proceso de remoción de arsénico. Se evidencia a su vez, que la combinación de valores que ofrece el mejor ajuste es:  $k_F$  igual a  $17,5 (\mu g/g) (L/\mu g)^n$ ,  $D_s$  igual a  $1,7 \times 10^{-13} m^2/s$  y  $k_L$  igual a  $2,31 \times 10^{-5} m/s$ . Estos representan a valores máximos en las curvas de deseabilidad compuesta (D) y mínimos en las curvas de

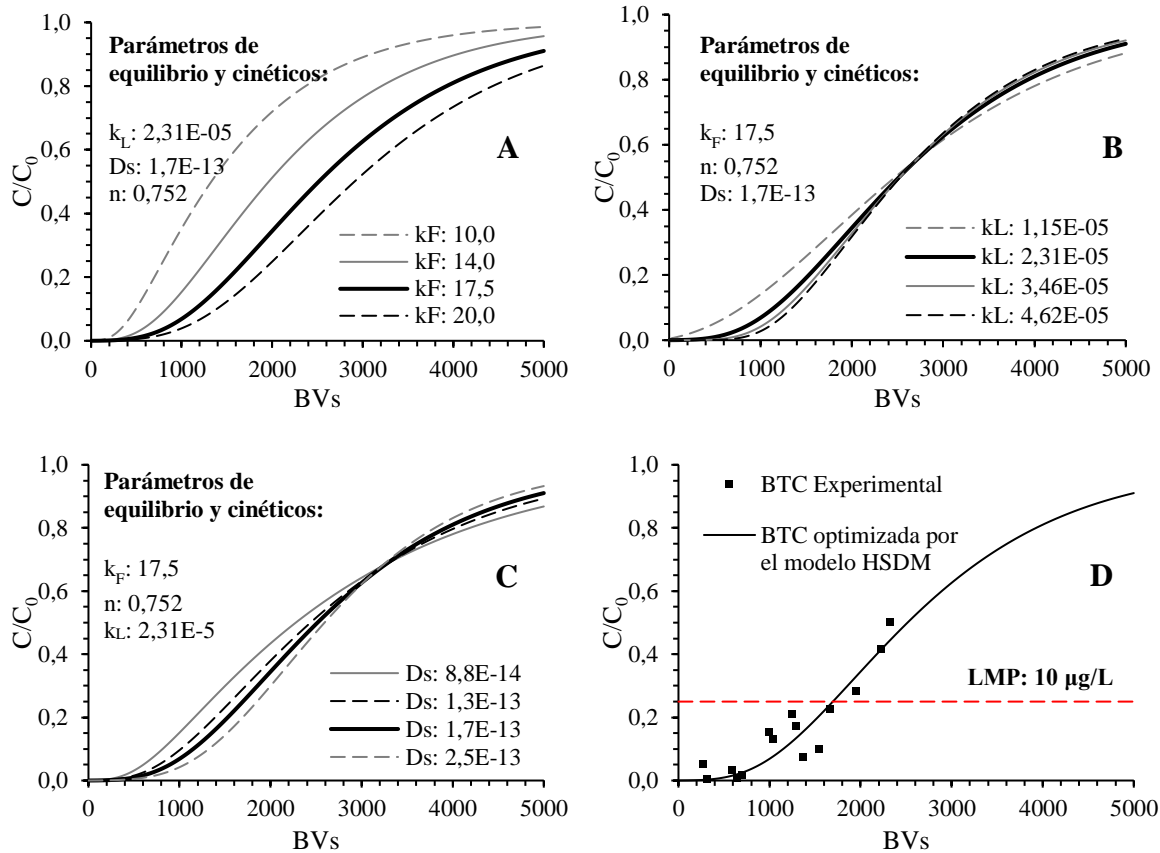
los valores de la Función Objetivo (FO). Los valores de FO obtenidos para todas las combinaciones se muestran en el Apéndice 17.



**Figura 4.8.** Gráfica de optimización de los tres parámetros escogidos proporcionada por el software Minitab® 17 para la minimización del valor de FO.

En el párrafo anterior se habló, de forma general, del efecto de los tres factores en el ajuste de la curva de ruptura. No obstante, para evidenciar específicamente el aporte de cada uno de estos a la forma de la BTC es necesario mostrar algunas predicciones de la curva de ruptura. Por lo cual, en la Figura 4.9 se muestran algunas simulaciones de estos y la curva de ruptura optimizada.

En la Figura 4.9A se puede observar como con el aumento del  $k_F$  la curva de ruptura se expande y por ende, la ruptura o salida del arsénico comienza a ocurrir cada vez a mayor cantidad de BVs. En las Figuras 4.9B y 4.9C se puede comprobar lo discutido anteriormente sobre como la difusión de película y difusión superficial tienen un efecto apreciable sobre la curva de ruptura en el rango de valores analizado.



**Figura 4.9. Efecto de la variación de tres factores en la optimización de la curva de ruptura A. Constante de capacidad de Freundlich ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{L}^n \mu\text{g}^{-n}$ ) B. Difusión de película (m/s) C. Difusión superficial ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) D. Curva de ruptura optimizada. (Parámetros operacionales:  $C_0: 40 \mu\text{g/L}$ ; EBCT: 4,42;  $\varepsilon_B: 0,67$ ;  $dp: 1 \text{ mm}$ ;  $Q: 4,8 \text{ mL/min}$ ).**

En el caso de la difusión de película (Figura 4.9B) el impacto se presenta principalmente en la primera porción de la BTC, en donde se puede ver que entre mayor sea el valor, la ruptura ocurre a mayor cantidad de BVs y la forma de la curva se empina ligeramente. Por otro lado, la difusión superficial (Figura 4.9C) presenta un menor impacto al inicio de la BTC (la ruptura se mantiene en un mismo punto, del cual se desvían todas las simulaciones). Asimismo, el principal efecto de esta última se presenta a lo largo de la BTC y al igual que la difusión de película, causa un empinamiento de la curva de ruptura.

De conformidad con la optimización discutida, se puede observar en la Figura 4.9D que el modelo sí captura la forma de la curva de ruptura experimental. Además, en el Cuadro 4.10 se muestra como éste proporciona una capacidad de adsorción a los  $10 \mu\text{g/L}$  ( $q_{10}$ ) con un porcentaje de error del 2,5 % en relación con el determinado durante el experimento de BTC realizado, el cual se considera despreciable.

**Cuadro 4.10. Cálculo del porcentaje de error en la capacidad de adsorción del modelo HSDM al alcanzar el límite máximo permisible.**

<b>Modelo</b>	<b>q<sub>10</sub> (µg/g) <sup>1</sup></b>	<b>% Error del q<sub>10</sub></b>
Datos de BTC	162,7	-
HSDM	158,8	2,5

<sup>1</sup> Capacidad de adsorción a una concentración de 10 µg/L.

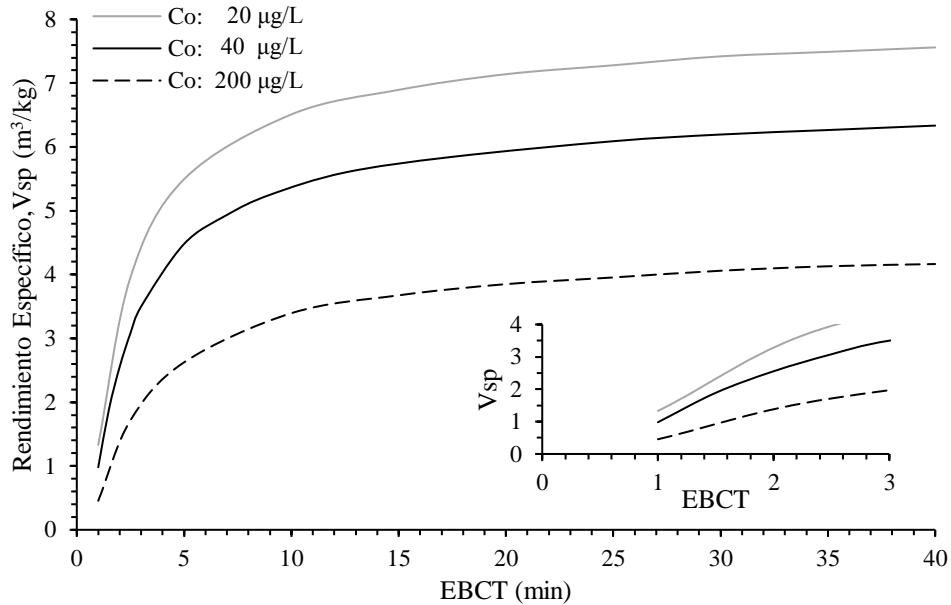
En síntesis, el modelo HSDM demostró ser efectivo en la modelación del comportamiento de la BTC experimental, obteniendo un porcentaje de error del 2,5 %. Por lo tanto, puede ser utilizado para predecir el comportamiento de la PPRH de forma precisa.

### **4.2.3 Efecto del tiempo de contacto y de la concentración del influente**

El modelo HSDM es útil en el diseño preliminar de sistemas de adsorción de lecho fijo debido a que puede predecir el impacto de los parámetros operacionales en el rendimiento del sistema (Hand et al., 1984). Se utilizó el modelo HSDM para analizar el rendimiento de la PPRH ante diferentes tiempos de contacto (únicamente aumentando el volumen del reactor) y diferentes concentraciones de influente. Los resultados se muestran en la Figura 4.10.

Para cada una de las concentraciones mostradas en la Figura 4.10 se puede ver que cuando se aumenta el EBCT se aumenta el rendimiento específico de la columna, o lo cual se traduce en un aumento en la cantidad de BVs producidos. Esto se debe a que cuando se aumenta el volumen del reactor se aumenta la cantidad de sitios disponibles para la adsorción y por ende la capacidad de adsorción aumenta. Además, se puede ver que inferior a un EBCT de 1 minuto el rendimiento específico no se reporta debido a que es igual a cero, es decir, el sistema produce una ruptura instantánea de arsénico.





**Figura 4.10. Rendimiento específico de la PPRH estimado por medio del modelo HSDM.**

Por otra parte, se puede notar que las curvas se acercan a un altiplano a partir de un EBCT entre 7,5 y 10 minutos. Lo cual, desde el punto de vista de los costos indica que aumentar el EBCT a partir de ese valor se conduce a un gasto excesivo en el capital inicial. No obstante, Crittenden et al. (2012) mencionan que, en caso contrario, los costos de operación y mantenimiento disminuyen debido al alargamiento de la vida útil del material. Por lo tanto, el proyectar un plan de estudios piloto con estas consideraciones conducirá a un diseño eficiente en cuanto al uso de los recursos económicos.

Adicionalmente, se observa que el material puede producir entre 7,6 m<sup>3</sup>/kg (3000 BVs) con una concentración baja de 20 µg/L y 4,2 m<sup>3</sup>/kg (1650 BVs) a una concentración tan alta como 200 µg/L, la cual es la máxima reportada en Costa Rica. Visto desde otra forma, entre menor sea la concentración del influente, para un mismo tiempo de contacto, la cantidad de BVs tratados por la PPRH aumenta. Según Kundu & Gupta (2007), esto se debe a que concentraciones más altas saturan más rápido el sistema y por ende, se produce menor cantidad de agua tratada. Aún con bajas concentraciones y altos tiempos de contacto, la PPRH se mantiene en el rango de BVs reportados en el Cuadro 4,7 y Apéndice 13 para adsorbentes recubiertos y se muestra inferior a los adsorbentes comerciales.

Otro aspecto a observar en la Figura 4.10 es el bajo rendimiento de la PPRH inferior a 8 m<sup>3</sup>/kg, inclusive a altos EBCT (40 min, por ejemplo), al compararse con rendimientos entre

45 y 60 m<sup>3</sup>/kg reportados para el TiO<sub>2</sub> con un EBCT de 3 minutos (Bang et al., 2005). No obstante, como se ha discutido, la PPRH sí posee potencial como adsorbente y se recomienda evaluarse en un piloto, de forma tal que se consiga evaluar los costos de O&M y la capacidad real de adsorción frente a interferentes.

En resumen, el rendimiento óptimo de la PPRH en sistemas de lecho fijo se encuentra para EBCT entre los 7,5 y 10 minutos. En las siguientes secciones se discutirá acerca del rendimiento teórico de la PPRH en sistemas de pequeña escala.

#### 4.3 DESEMPEÑO DE LA PPRH EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE PEQUEÑA ESCALA

##### 4.3.1 Aplicación en un sistema de tratamiento comunal

A partir de los resultados de la modelación es posible hacer algunas estimaciones del potencial uso del adsorbente. Se evaluó de forma teórica la aplicación de la PPRH en un sistema de tratamiento comunal con las dimensiones de la Figura 4.11 (los cálculos se encuentran en el Apéndice 8). Se realizaron simulaciones de la BTC por medio el modelo HSDM a diferentes tiempos de contacto (variando únicamente el volumen del reactor) para predecir el tiempo de operación del sistema y evaluarlo con base en su factibilidad operacional. Los resultados se muestran en la Figura 4.12.

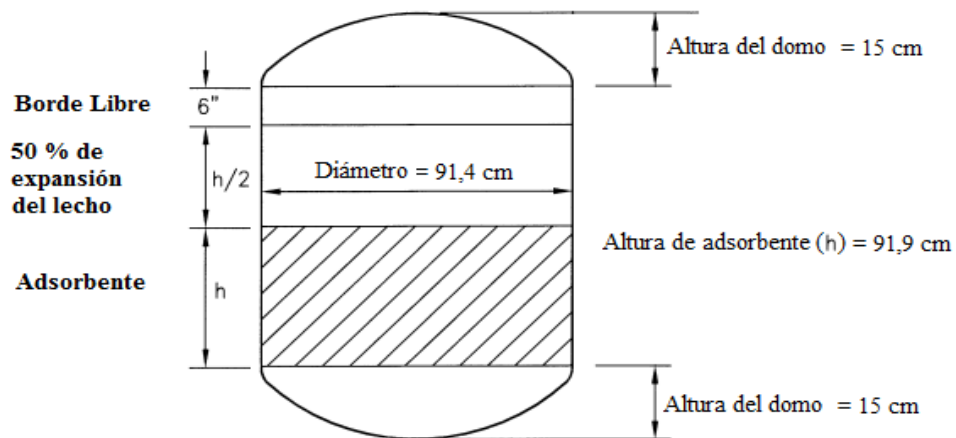
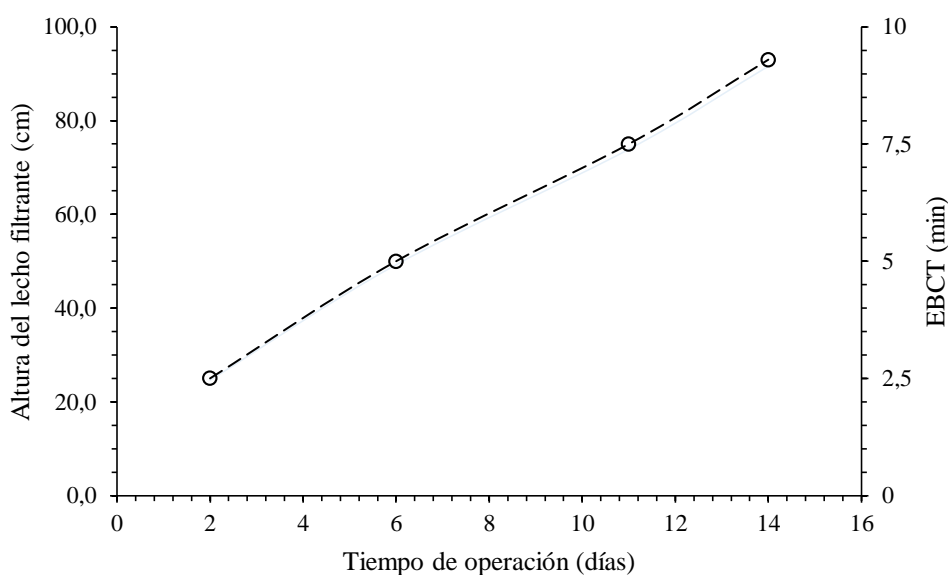


Figura 4.11. Diseño de la columna de adsorción de un sistema comunal. Adaptado de Rubel (2003).

Ese tipo de simulaciones pueden ser utilizadas en las primeras etapas del diseño para sugerir la configuración con el costo de reemplazo anual más bajo (Bausk & Dvorak, 2016). En la Figura 4.12 se puede observar que entre mayor sea la altura del lecho filtrante mayor es la cantidad de días que requiere el sistema para alcanzar la ruptura, lo cual se debe al aumento de sitios disponibles para la adsorción de arsénico. Por otro lado, la cantidad máxima de días que podría estar en operación el sistema dimensionado no es mayor a 15 días, lo cual es impráctico desde el punto de vista operacional. Esto debido a que requiere adquirir adsorbente nuevo con alta frecuencia, mayor monitoreo, aumentan los costos de mano de obra en el cambio de lecho adsorbente, aumentan las pérdidas de agua tratada para la puesta en marcha del adsorbente, se produce mayor volumen de residuos, entre otros.



**Figura 4.12.** Estimaciones del tiempo de operación de un sistema de tratamiento comunal. Parámetros operacionales =  $C_0$ : 40  $\mu\text{g/L}$ ;  $Q$ : 1,08 L/s; EBCT: 2,5 – 9,3 min;  $\epsilon_B$ : 0,67;  $d_p$ : 1 mm. Parámetros de equilibrio y cinéticos =  $k_F$ : 17,5  $\mu\text{g g}^{-1} \text{L}^n \mu\text{g}^{-n}$ ;  $n$ : 0,752;  $k_L$ : 3,67E-05 m/s;  $D_s$ : 1,7E-13  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Es necesario aclarar que las estimaciones realizadas no contemplan el efecto de los iones interferentes, por lo cual, el tiempo de ruptura puede presentar una sobre estimación del tiempo real de operación. Y además, representan el caso de un sistema que se ve exigido a operar de forma intermitente. Debido a lo anterior, queda claro que la utilización de la PPRH en un sistema de tratamiento comunal es inviable desde el punto de vista operativo para una comunidad con una población menor a 500 personas.

### 4.3.2 Aplicación en un sistema de tratamiento de punto de uso familiar

Los sistemas de tratamiento de agua POU proporcionan una alternativa de bajo costo al tratamiento centralizado del agua para sistemas de agua que sirven a pocas decenas de hogares o menos (EPA, 2003). Por tanto, considerando los resultados de la sección anterior y el costo del adsorbente, se decidió evaluar la aplicación de la PPRH como adsorbente en un sistema de punto de uso familiar. Para esto se tomó el diseño propuesto (Figura 4.13) (parámetros de diseño en Apéndice 9), y se le realizaron predicciones por medio del modelo HSDM para determinar el caudal óptimo y la duración ante distintos escenarios de consumo familiar.

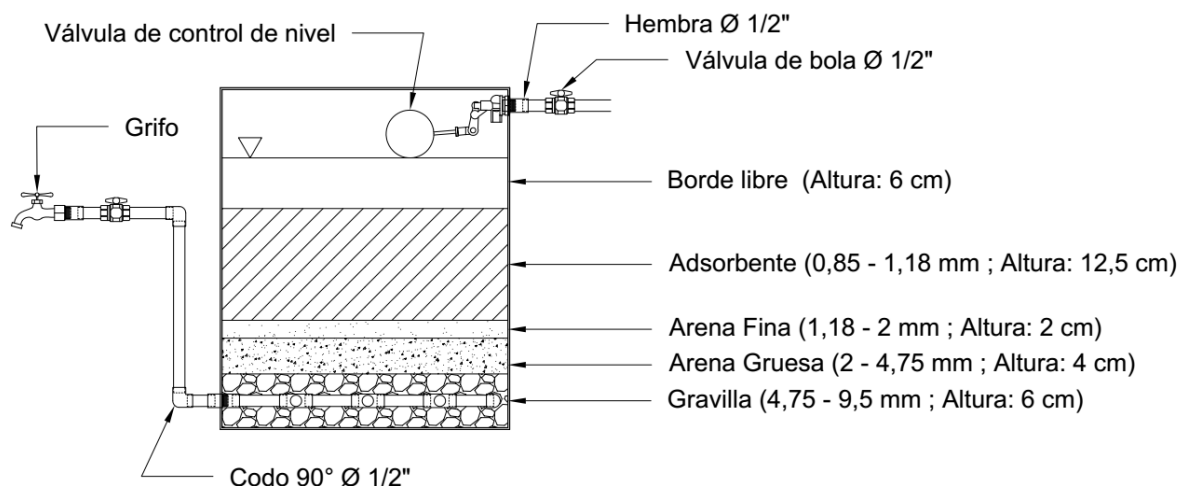
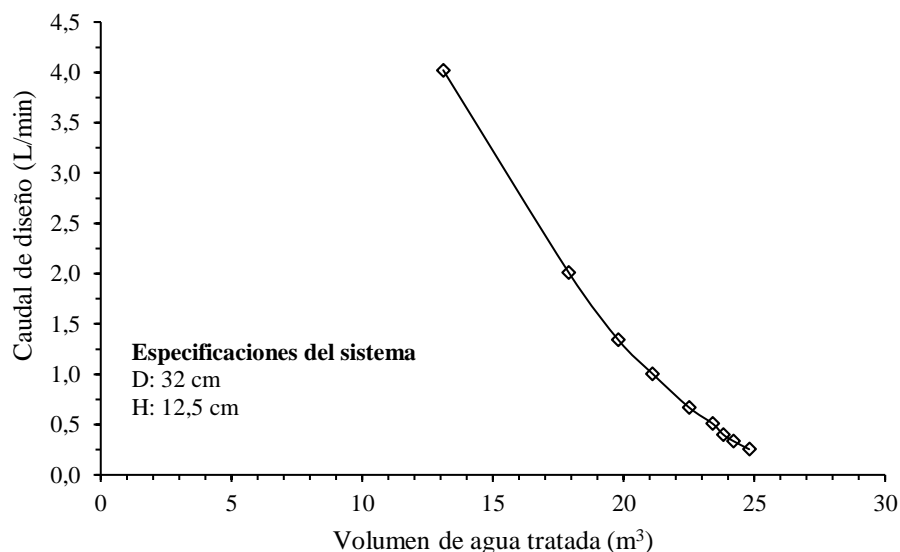


Figura 4.13. Diseño propuesto para el sistema de punto de uso familiar.

Una característica de los sistemas de punto de uso es su forma compacta, sin embargo cuando un adsorbente posee baja capacidad de adsorción, para producir el mismo volumen de agua que un material de alta capacidad se requiere un volumen de lecho mayor. Debido a la intermedia-baja capacidad de la PPRH estudiada, para alcanzar un rendimiento deseable se optó por un sistema de tratamiento tan compacto como una cubeta de 5 galones (Fig.4.13).

El caudal de diseño del filtro es importante en el tema operativo debido a que se relaciona con el tiempo de espera que debe aguardar el usuario para consumir cierta cantidad del líquido. En la Figura 4.14 se observa que conforme se aumenta el caudal de diseño (o se disminuye el EBCT) la cantidad de agua tratada disminuye. Por ende, el filtro es más eficiente si es utilizado a bajos caudales (o EBCT) (EPA, 2003). No obstante, como es de esperarse, entre menor sea el caudal, más tiempo tardará el filtro en producir la dotación requerida. Por

lo tanto, se escogió un valor de 1,34 L/min como caudal óptimo debido a que requiere un tiempo de espera de 15 minutos para producir la dotación per cápita diaria y además, se encuentra en el rango de caudales reportado para otro sistema POU (1 – 2 L/min) (Poole, 2002). Adicionalmente, posee un EBCT de 7,5 min, el cual se encuentra en el rango óptimo previamente definido.



**Figura 4.14.** Estimaciones del volumen de agua tratado de un sistema de punto de uso familiar. Parámetros operacionales =  $C_0$ : 40  $\mu\text{g/L}$ ;  $Q$ : 0,25 – 4 L/min; EBCT: 2,5 – 40 min;  $\epsilon_B$ : 0,67;  $d_p$ : 1 mm. Parámetros de equilibrio y cinéticos =  $k_F$ : 17,5  $\mu\text{g g}^{-1} \text{L}^n \mu\text{g}^{-n}$ ;  $n$ : 0,752;  $k_L$ : 1,13E-05 – 2,9E-05 m/s;  $D_s$ : 1,7E-13  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Ahora bien, una vez escogido el caudal óptimo para el sistema, sólo queda discutir acerca del periodo de uso del usuario final, el cual va en función del consumo familiar. Por lo cual, en el Cuadro 4.11 se presenta la duración del filtro propuesto según la cantidad de habitantes de una vivienda. En este, se puede ver que los periodos de duración varían entre los 3,3 meses para una familia de 10 personas y 8,4 meses para una familia de 4 personas. Lo anterior demuestra que la PPRH ofrece resultados prometedores debido a que brinda seguridad a los usuarios por un periodo de tiempo aceptable. Además, es necesario aclarar que las estimaciones realizadas no contemplan el efecto de los iones interferentes, por lo cual, el tiempo de ruptura puede presentar una sobre estimación de la capacidad del medio.

**Cuadro 4.11. Estimación de la duración del sistema POU según la cantidad de personas en una vivienda para un caudal de 1,34 L/min.**

# Personas / vivienda	Gasto Diario (L)	Duración (días)	Duración (meses)
4	80	248	8,3
6	120	165	5,5
8	160	124	4,1
10	200	99	3,3

Según Arias (2016) tres comunidades en las cuales el AyA instaló plantas de tratamiento comunales de remoción de arsénico poseen una población beneficiada menor a 300 personas. Estas son las comunidades de Falconiana, Quintas Don Miguel en Bagaces y Cristo Rey en Los Chiles y presentan concentraciones promedio menores a 25, 50 y 20  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Los sistemas POU son una alternativa económicamente viable al tratamiento centralizado para los sistemas que sirven hasta 500 personas (EPA, 2003). Por lo cual, la utilización de filtros de punto de uso como el discutido representa una alternativa viable en el caso de las comunidades mencionadas. No obstante, se debe estar consciente del compromiso y la alta inversión en monitoreo y capacitación de los usuarios por parte del ente encargado de la potabilidad del agua (EPA, 2003). Sin embargo, los costos de monitoreo podrían reducirse mediante el uso de modelación como el expuesto aquí, que permitiría concentrar los esfuerzos en la época apropiada. En resumen, la aplicación de la piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro en sistemas de punto de uso representa una alternativa viable para el caso de comunidades con una población menor a 500 personas en Costa Rica.

## 5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por medio de la isoterma y el ensayo de curva de ruptura determinaron que la piedra pómez recubierta de hierro (III) (PPRH) presenta una capacidad de adsorción de 154,1  $\mu\text{g/g}$  y produce 1790 volúmenes de lecho tratados (BVs), lo cual indica que ésta posee potencial como material adsorbente de arsénico y además compite con otros adsorbentes recubiertos reportados en la literatura.

Entre las estrategias operativas determinadas por medio del modelo HSDM para la PPRH se encontró que el tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) que produce el rendimiento óptimo de la PPRH se ubica entre los 7,5 y 10 minutos. Por lo cual, operar un sistema entre dicho rango garantiza una reducción de costos de capital inicial y mayor practicidad operativa.

Las estimaciones realizadas mediante el modelo HSDM permitieron definir que la aplicación de la PPRH en un sistema de tratamiento comunal (con un caudal de 1,08 L/s) es inviable desde el punto de vista operativo para comunidades con poblaciones menores a 300 personas debido a que no superó los 15 días de operación. Por otro lado, su aplicación en sistemas de punto de uso en familias conformadas entre 4 y 10 personas (consumos de 20 litros per cápita por día), genera agua segura entre 8,3 y 3,3 meses, respectivamente. Lo cual la convierte en una posible solución a la problemática que presenta el país e incluso puede ser utilizada en hogares alejados y desconectados a las redes de distribución de agua potable.

## **6 RECOMENDACIONES**

Evaluar la aplicación de la piedra pómez recubierta de hidróxido hierro (III) como pretratamiento para disminuir la concentración de entrada a un sistema comunal operado con adsorbentes comerciales o para la remoción de iones interferentes a estos.

Evaluar la piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III) en una columna piloto, de forma tal que se consiga evaluar los costos de O&M, pérdida de carga y la capacidad real de adsorción frente a interferentes.

Realizar un plan piloto en al menos una comunidad afectada utilizando el sistema de punto de uso con piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro. Para esto es importante contar con un equipo interdisciplinario que incluya profesionales en sociología, antropología, entre otros. Además de involucrar personal de la comunidad como las asociaciones comunales, EBAIS, escuelas, etc.



## 7 REFERENCIAS

- Acuña, A. M. (2015). *Evaluación de materiales naturales procedentes de Guanacaste, Costa Rica como adsorbentes de arsénico en agua*. Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- Acuña, A. M., Araya, J. A., & Romero, L. G. (2016). Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humano en Costa Rica. *Revista Tecnología En Marcha*, 29(6), 23. <https://doi.org/10.18845/tm.v29i6.2899>
- Adolphson, D., & Leroux, E. (1968). Temperature variations of deep wells in South Dakota. In Geological Survey (U.S.) (Ed.), *Geological Survey Research 1968* (pp. 60–62). U.S. Government Printing Office.
- Ahuja, S. (2008). The problem of arsenic contamination of groundwater. In S. Ahuja (Ed.), *Arsenic Contamination of Groundwater. Mechanism, Analysis, and Remediation* (pp. 1–22). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Aktaş, Ö., & Ferhan, Ç. (2012). Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment. In Ç. Ferhan & Ö. Aktaş (Eds.), *Activated Carbon for wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment* (pp. 13–42). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Amy, G., Chen, H., Drizo, A., Von Gunten, U., Brandhuber, P., Hund, R., ... Banerjee, K. (2005). *Adsorbent treatment technologies for arsenic removal*.
- APHA, AWWA, & WEF. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (21 st). Washington, D.C: American Public Health Association.
- Aragon, M., Kottenstette, R., Dwyer, B., Aragon, A., Everett, R., Holub, W., ... Wright, J. (2007). *Arsenic Pilot Plant Operation and Results - Anthony, New Mexico*. Albuquerque, New Mexico.
- Arias, B. (2016). *Determinación de As ( III ) y As ( V ) en aguas de consumo humano mediante las técnicas de cromatografía de intercambio aniónico y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo*. Universidad de Costa Rica.
- ASTM. (2009). *C29 M “Standard Test Method for Bulk Density (” Unit Weight “) and Voids in Aggregate.”*
- ASTM. (2012). *C128 “Standard Test Method for Density , Relative Density ( Specific*

*Gravity*), and Absorption.”

- AyA. (2013). *Avance respecto a la atención de sistemas de acueducto referido a la presencia de arsénico por sobre la norma nacional*. San José, Costa Rica.
- Badruzzaman, M., & Westerhoff, P. K. (2005). The Application of Rapid Small-Scale Column Tests in Iron-Based Packed Bed Arsenic Treatment Systems. In P. A. O’Day, D. Vlassopoulos, X. Meng, & L. G. Benning (Eds.), *ACS Symposium Series* (pp. 268–283). <https://doi.org/doi:10.1021/bk-2005-0915.ch019>
- Badruzzaman, M., Westerhoff, P. K., & Knappe, D. R. (2004). Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 38(18), 4002–4012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.007>
- Baig, S. A., Sheng, T., Hu, Y., Xu, J., & Xu, X. (2014). Arsenic Removal from Natural Water Using Low Cost Granulated Adsorbents: A Review. *Clean - Soil, Air, Water*, 42(1), 1–14. <https://doi.org/10.1002/clen.201200466>
- Bang, S., Patel, M., Lippincott, L., & Meng, X. (2005). Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*, 60(3), 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.008>
- Bausk, A. S., & Dvorak, B. I. (2016). Selecting the column configuration with lowest media replacement cost for small adsorption systems. *Water Research*, 93, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.015>
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T., Zhao, H., & Jolley, D. F. (2012). Arsenic mobilization in sediments: An investigation using in situ sampling techniques. In J. C. Ng, B. N. Noller, R. Naidu, J. Bundschuh, & P. Bhattacharya (Eds.), *Understanding the Geological and Medical Interface of Arsenic. As 2012* (pp. 367–369). CRC Press.
- Bissen, M., & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic - A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(2), 97–107. <https://doi.org/10.1002/aheh.200300485>
- Bode, A. M., & Dong, Z. (2011). Arsenic. In *Encyclopedia of Cancer* (Third, pp. 282–285). Heidelberg, Germany: Springer.
- Butt, H.-J., Graf, K., & Kappl, M. (2006). Adsorption. In *Physics and chemistry of interfaces* (2nd ed., pp. 177–205). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Castillo, F. M. (2016). *Preparación de dos hidróxidos de hierro (III) distintos para realizar recubrimientos sobre piedra pómez originaria de Guanacaste, Costa Rica como material adsorbente de arsénico (V) en agua*. Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- Choy, K. K., Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2004). Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 284–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.015>
- Clark, R. M. (1987). Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science and Technology*, 21(6), 573–580. <https://doi.org/10.1021/es00160a008>
- Crittenden, B., & Thomas, W. J. (1998). *Adsorption Technology & Design* (1st ed.). Butterworth-Heinemann.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH 's Water Treatment: Principles and Design* (Third Edit). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- EPA. (2003). *Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems*. [https://doi.org/EPA 816-R-03-014](https://doi.org/EPA%20816-R-03-014)
- Far, L. B., Souri, B., Heidari, M., & Khoshnavazi, R. (2012). Evaluation of iron and manganese-coated pumice application for the removal of As (V) from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-21>
- Flora, S. J. S. (2015). Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In S. J. S. Flora (Ed.), *Handbook of Arsenic Toxicology* (First, pp. 1–49). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00001-0>
- Fox, K. R. (1989). Field Experience With Point-of-Use Treatment Systems for Arsenic Removal. *American Water Works Association*, 81(2), 94–101.
- Gebreyowhannes, Y. B. (2011). *Effect of Silica and pH on Arsenic Removal by Iron-Oxide Coated Sand*. IHE M.Sc. MWI-2009/13.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.020>

- Goldberg, S. (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.0413>
- Gupta, S. Sen, & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1–2), 39–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>
- Hand, D. W., Crittenden, J. C., & Thacker, W. E. (1983). User Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface Diffusion Model. *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 82–101. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1983\)109:1\(82\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1983)109:1(82))
- Hand, D. W., Crittenden, J. C., & Thacker, W. E. (1984). Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems. *Journal of Environmental Engineering*, 110(2), 440–456. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:2\(440\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:2(440))
- Heidari, M., Moattar, F., Nasen, S., Samadi, M. T., & Khorasani, N. (2011). Evaluation of aluminum-coated pumice as a potential arsenic (V) adsorbent from water resources. *International Journal of Environmental Research*, 5(2), 447–456.
- Hendricks, D. (2011). *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical and Biological* (First). New York: CRC Press.
- Henke, K. R., & Hutchison, A. (2009). Arsenic Chemistry. In K. R. Henke (Ed.), *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment* (First Edit, pp. 9–68). United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd.
- Hristovski, K. D., Westerhoff, P. K., Crittenden, J. C., & Olson, L. W. (2008). Arsenate Removal by Iron (Hydr)Oxide Modified Granulated Activated Carbon: Modeling Arsenate Breakthrough with the Pore Surface Diffusion Model. *Separation Science and Technology*, 43(March 2014), 3154–3167. <https://doi.org/10.1080/01496390802221691>
- Huang, Y., Yang, J.-K., & Keller, A. A. (2014). Removal of Arsenic and Phosphate from Aqueous Solution by Metal (Hydr-)oxide Coated Sand. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1128–1138. <https://doi.org/10.1021/sc400484s>
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier Science (First).

<https://doi.org/10.1016/B978-044452783-7/50003>

- Jain, C. K., Malik, D. S., & Yadav, A. K. (2016). Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. *Environmental Processes*, 3(2), 495–523. <https://doi.org/10.1007/s40710-016-0143-5>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.016>
- Joshi, A., & Chaudhuri, M. (1996). Removal of Arsenic from Ground Water by Iron Oxide-Coated Sand. *Journal of Environmental Engineering*, 122(8), 769–771. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1996\)122:8\(769\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1996)122:8(769))
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G., & Darby, J. L. (2012). Individual and combined effects of water quality and empty bed contact time on As(V) removal by a fixed-bed iron oxide adsorber: Implication for silicate precoating. *Water Research*, 46(16), 5061–5070. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.047>
- Karapetyan, G. A., & Aivazyan, G. B. (2010). Reduction of arsenic concentrations in mineral water from Jermuk, Armenia. In J.-S. Jean, J. Bundschuh, & P. Bhattacharya (Eds.), *Arsenic in Geosphere and Human Diseases* (pp. 408–410). CRC Press/Taylor and Francis.
- Kasenow, M. (2001). *Applied ground-water hydrology and well hydraulics* (2nd ed.). Water Resources Publications.
- Khuntia, S., Majumder, S. K., & Ghosh, P. (2016). Adsorption of As(V) on zirconium-based adsorbents. *Desalination and Water Treatment*, 57(4), 1766–1778. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.978389>
- Kitis, M., Kaplan, S. S., Karakaya, E., Yigit, N. O., & Civelekoglu, G. (2007). Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*, 66(1), 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.002>
- Kumar, P. S., Önnby, L., & Kirsebom, H. (2014). Reversible in situ precipitation: A flow-through approach for coating macroporous supports with metal hydroxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1076–1084. <https://doi.org/10.1039/c3ta13307a>
- Kumwenda, J. M. (2009). *Critical review of iron oxide based arsenic adsorbents*. M.Sc. MWI-2009/11.

- Kundu, S., & Gupta, A. K. (2005). Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.006>
- Kundu, S., & Gupta, A. K. (2007). As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies. *Chemical Engineering Journal*, 129(1–3), 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.014>
- Lee, C.-G., Kim, J.-H., Kang, J.-K., Kim, S.-B., Park, S.-J., Lee, S.-H., & Choi, J.-W. (2014). Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. *Desalination and Water Treatment*, 3994(September 2016), 1–11. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.930698>
- Lemu, T. (2002). *Development of a new adsorbent for arsenic removal with a family filter.pdf*. UNESCO - IHE.
- Lescano, M. R., Passalia, C., Zalazar, C. S., & Brandi, R. J. (2015). Arsenic sorption onto titanium dioxide, granular ferric hydroxide and activated alumina: batch and dynamic studies. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering*, 50(4), 424–431. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.987552>
- Lin, T. F., & Wu, J. K. (2001). Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics. *Water Research*, 35(8), 2049–2057. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00467-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00467-X)
- Litter, M. I., Alarcón-Herrera, M. T., Arenas, M. J., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., ... Pérez-Carrera, A. (2012). Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.004>
- Mccullough, K., Lytle, D. A., & Sorg, T. J. (2005). *Treatment Technologies for Arsenic Removal*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. EPA/600/S-05/006.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría Para Química Analítica* (Cuarta). Prentice Hall.
- MINAE. Manual Técnico del Departamento de Aguas. (2004).
- Mrisho, H. (2014). *In-Situ production and testing of arsenic removal adsorbent - Deep*

*Column Study*. UNESCO - IHE.

- Nasseri, S., & Heidari, M. (2012). Evaluation and comparison of aluminum-coated pumice and zeolite in arsenic removal from water resources. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9(V), 1–7. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-38>
- Ndelwa, M. M. (2010). *Production, Characterization and Testing of New Arsenic Adsorbent*. UNESCO - IHE.
- Nunnelley, K. G., & Smith, J. A. (2016). Nanotechnology for Filtration-Based Point-of-Use Water Treatment: A Review of Current Understanding. In S. H. Joo (Ed.), *Applying Nanotechnology for Environmental Sustainability* (pp. 27–49). IGI Global.
- Oates, H., & Song, B. (2008). Molecular Detection of Dissimilatory Arsenate-Respiring Bacteria in North Carolina Groundwater. In S. Ahuja (Ed.), *Arsenic Contamination of Groundwater. Mechanism, Analysis, and Remediation* (pp. 83–94). John Wiley & Sons, Inc.
- Olayemi, O. Y. (2011). *Effect of pH on In-Situ Production of Iron Oxide Coated Media for Arsenic Removal*. UNESCO - IHE.
- Omeroglu, P. (2001). *Use of Iron Oxide Sand for Arsenic Removal*. UNESCO - IHE.
- OMS. (2006). Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición.
- Öztel, M. D., Akbal, F., & Altaş, L. (2014). Arsenite removal by adsorption onto iron oxide-coated pumice and sepiolite. *Environmental Earth Sciences*, 73(8), 4461–4471. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3733-4>
- Pan, Y. F., Chiou, C. T., & Lin, T. F. (2010). Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD). *Environmental Science and Pollution Research*, 17(8), 1401–1410. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0325-z>
- Paredes, J. (2012). *Remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Poole, B. R. (2002). *Point-of-Use Water Treatment for Arsenic Removal Through Iron Oxide Coated Sand: Application for the Terai Region of Nepal*. Massachusetts Institute of Technology.
- Punia, S., Babaeiveli, K., Wu, L., & Khodadoust, A. (2016). Removal of Arsenic from Coal Fly Ash Leachate Using Manganese Coated Sand. In *Geo-Chicago 2016* (pp. 53–61).

- Reston, VA: American Society of Civil Engineers.  
<https://doi.org/10.1061/9780784480168.006>
- Rathore, V. K., Dohare, D. K., & Mondal, P. (2016). Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2417–2430.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.017>
- Ratnaik, R. (2006). Arsenic in health and disease. In R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya, & P. Nadebaum (Eds.), *Managing Arsenic in the Environment - From Soil to Human Health* (pp. 297–309). Australia: CSIRO Publishing.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). *Arsenic Pollution: A Global Synthesis* (First Edit). John Wiley & Sons, Ltd.
- Reddy, P. G. (2004). *Removal of arsenic from drinking water by iron coated pumice stone*. University of Texas at El Paso.
- Reed, B. E., Shaw, R., & Chatterton, K. (2013). *How much water is needed in emergencies. Technical Notes on Drinking-Water, Sanitation and Hygiene in Emergencies*. Loughborough, UK.
- Rensing, C., & Rosen, B. P. (2009). Heavy Metals Cycle (Arsenic, Mercury, Selenium, others). *Encyclopedia of Microbiology*, 78, 205–219.
- Roberts, P. V, Cornel, P., & Summers, R. S. (1985). Sorption of Dissolved Organics from Aqueous Solution by Polystyrene Resins - II. External and Internal Mass Transfer. *Journal of Environmental Engineering*, 111(6), 891–905.
- Rojas, P., Vargas, M. J., Araya, J. ., Valverde, J., & Romero, L. . (2015). Estudio de remoción de arsénico en agua potable a nivel domiciliario mediante oxidación solar y coagulación-floculación, (506).
- Romero, L. G., Valverde, J., Rojas, P., Vargas, M. ., & Araya, J. A. (2014). Exploring low-cost arsenic removal alternatives in Costa Rica. In M. I. Litter, H. B. Nicolli, M. Meichtry, N. Quici, J. Bundschuh, P. Bhattacharya, & R. Naidu (Eds.), *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914–2014) As 2014* (pp. 853–855). London, UK: CRC Press.
- Rossner, A., & Knappe, D. R. (2008). MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed bed adsorber performance. *Water Research*, 42(8–9), 2287–2299.



<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.009>

- Rubel, F. (2003). *Design Manual : Removal of Arsenic from Drinking Water by Adsorptive Media*.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science. Mechanics of Materials* (Fifth Edit). New York: McGraw-Hill.
- 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). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471649643.ch9>
- Serasinha, P. J. (2001). *Development of zeolite filter for arsenic removal*.
- Shankar, S., Shanker, U., & Shikha, U. (2014). Arsenic contamination of groundwater: A review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation. *Scientific World Journal*, 2014, 1–18. <https://doi.org/10.1155/2014/304524>
- Sharma, A., Tjell, J., Sloth, J. J., & Holm, P. E. (2014). Review of Arsenic Contamination, Exposure Through Water and Food and Low Cost Mitigation Options for Rural Areas. *Applied Geochemistry*, 41, 11–33.
- Sharma, V., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743–759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Shih, M. C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172(1), 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031>
- Sibrell, P. L., & Tucker, T. W. (2012). Fixed bed sorption of phosphorus from wastewater using iron oxide-based media derived from acid mine drainage. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(8), 5105–5117. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1262-x>
- Siegel, M., Aragon, A., Zhao, H., Deng, S., Nocon, M., & Aragon, M. (2008). Prediction of Arsenic Removal by Adsorptive Media: Comparison of Field and Laboratory Studies. *Arsenic Contamination of Groundwater: Mechanism, Analysis, and Remediation*, 227–268. <https://doi.org/10.1002/9780470371046.ch10>
- Sigrist, M. E., Beldomenico, H. R., Tarifa, E. E., Pieck, C. L., & Vera, C. R. (2011). Modelling diffusion and adsorption of As species in Fe/GAC adsorbent beds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(10), 1256–1264.

<https://doi.org/10.1002/jctb.2638>

- 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*(1–2), 49–56. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03468-4](https://doi.org/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 ion oxide particles, granular ferric hydroxide, activated alumina, sulfur modified iron, and iron oxide-coated microsand. *Environmental Engineering Research*, *16*(3), 165–173. <https://doi.org/10.4491/eer.2011.16.3.165>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, *17*(5), 517–568.
- Sperlich, A. (2010). *Phosphate Adsorption onto Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Wastewater Reuse*. Technische Universität Berlin.
- Sperlich, A., Schimmelpfennig, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., & Jekel, M. (2008). Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Research*, *42*(8–9), 2073–2082. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.019>
- Sperlich, A., Werner, A., Genz, A., Amy, G., Worch, E., & Jekel, M. (2005). Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: Modeling and experimental approaches. *Water Research*, *39*(6), 1190–1198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.032>
- Summers, R. S., Knappe, D. R., & Snoeyink, V. L. (2011). Adsorption. In J. K. Edzwald (Ed.), *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water* (Sixth Edit, p. 14.1-14.105). McGraw-Hill.
- Sylvie, K. (2007). *Adsorptive Iron and Arsenic Removal with Iron Oxide Coated Pumice*. UNESCO - IHE.
- Thirunavukkarasu, O., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. S. (2001). Removal of Arsenic in Drinking Water by Iron Oxide-Coated Sand and Ferrihydrite — Batch Studies. *Water Qual. Res. J. Canada*, *36*(1), 55–70.
- Thomson, B., Aragon, A., Anderson, J., Chwirka, J., & Brady, P. (2005). *Rapid Small Scale Column Testing for Evaluating Arsenic Adsorbents*. AWWA Research Foundation.

- Thomson, B., Cotter, T. J., & Chwirka, J. (2003). Design and Operation of Point-of-Use Treatment System for Arsenic Removal. *Journal of Environmental Engineering*, 129(June), 561–564. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:6\(561\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:6(561))
- Uddin, M. T., Rokanuzzaman, M., Mozumder, M. S. I., Khan, M. M. R., & Islam, M. A. (2008). Bayoxide: An effective adsorbent for making arsenic free drinking water. *Oriental Journal of Chemistry*, 24(1), 23–30.
- Vaughan, R. L., Reed, B. E., & Smith, E. (2007). Modeling As (V) Removal in Iron Oxide Impregnated Activated Carbon Columns. *Journal of Environmental Engineering*, 133(January), 121–124.
- Viegas, R. M. C., Campinas, M., Costa, H., & Rosa, M. (2014). How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*, 20(5–6), 737–746.
- Wang, L., Condit, W. E., & Chen, A. S. C. (2004). *Technology Selection And System Design US EPA Arsenic Removal Technology Demonstration Program Round 1*. Cincinnati, Ohio. <https://doi.org/EPA/600/R-05/001>
- Weber, W. J. (1979). *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Editorial Reverté.
- Weber, W. J., & Liu, K. (1980). Determination of Mass Transport Parameters for Fixed-Bed Adsorbers. *Chemical Engineering Communications*, 6, 49–60.
- Weber, W. J., & Smith, E. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science & Technology*, 21(11), 1040–1050. <https://doi.org/10.1021/es00164a002>
- Worch, E. (1997). *Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Eine Einführung in die Hydrochemie* (1st ed.). Dresden, Germany: Vieweg+Teubner Verlag. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Dresden, Germany: Walter de Gruyter.
- Worch, E. (2015). Water, 2. Treatment by Adsorption Processes. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 1–18). John Wiley & Sons, Inc.
- Xu, Z., Cai, J.-G., & Pan, B.-C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics &*

*Engineering*), 14(3), 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>

- Yu, M. J., Li, X., & Ahn, W. S. (2008). Adsorptive removal of arsenate and orthophosphate anions by mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1–3), 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.020>
- Zeng, H., Arashiro, M., & Giammar, D. E. (2008). Effects of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron oxide-based sorbent. *Water Research*, 42(18), 4629–4636. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.014>
- Zhang, Q., Crittenden, J. C., Hristovski, K. D., Hand, D. W., & Westerhoff, P. K. (2009). User - oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. *Water Research*, 43(7), 1859–1866. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.028>

## **8 APÉNDICES**

## APÉNDICE 1. CÁLCULOS DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL ADSORBENTE

La norma ASTM C – 29 establece el método para la determinación de la densidad aparente ("peso unitario") de agregados en estado compactado o suelto (estas incluyen el volumen de vacíos entre las partículas). Se utilizó la Ecuación A.1 para el cálculo del peso unitario.

Los resultados para el peso unitario suelto y compactado se muestran en los Cuadros A.1 y A.2, respectivamente.

$$\text{Peso unitario} = (G - M) / V \quad (\text{Ec. A.1})$$

**Cuadro A.1. Datos para el cálculo del peso unitario suelto.**

Muestra	Peso del Recipiente (g) M	Peso del recipiente + material (g) G	Peso del material (g) G – M	Promedio (kg) G – M	Volumen del recipiente (m <sup>3</sup> ) V	Peso Unitario (kg/m <sup>3</sup> )
1		3770,3	1132,9			
2	2637,4	3762,9	1125,5	1,13	0,00282	399,13
3		3755,6	1182,2			

**Cuadro A.2. Datos para el cálculo del peso unitario compactado.**

Muestra	Peso del Recipiente (g) M	Peso del recipiente + material (g) G	Peso del material (g) G – M	Promedio (kg) G – M	Volumen del recipiente (m <sup>3</sup> ) V	Peso Unitario (kg/m <sup>3</sup> )
1		3856,30	1218,90			
2	2637,40	3862,20	1224,80	1,22	0,00282	433,62
3		3862,10	1224,70			

Por otra parte, la norma ASTM C – 128 establece el método para la determinación de la densidad promedio de una cantidad de partículas finas de agregado (sin incluir el volumen de vacíos entre las partículas). Se utilizaron las Ecuaciones A.2 y A.3 para el cálculo de la densidad esquelética o densidad del material secado al horno (OD, por sus siglas en inglés) y la densidad de partícula o densidad superficie saturada seca (SSD, por sus siglas en inglés), respectivamente.

$$\text{Densidad del material OD} = 997,5 A / (B + S - C) \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$\text{Densidad superficie saturada seca SSD} = 997,5 A / (B + S - C) \quad (\text{Ec. A.3})$$

Los datos utilizados para el cálculo de la densidad de partícula y densidad aparente se muestran en el Cuadro A.3 y los resultados se muestran en el Cuadro A.4.

**Cuadro A.3. Datos requeridos por la norma ASTM C – 128.**

<b>Pesos</b>	<b>Valor (g)</b>
Muestra Seca (A)	133,22
Picnómetro + agua (B)	677,18
Muestra en picnómetro (S)	422,81
Picnómetro + muestra + agua (C)	744,74

**Cuadro A.4. Resumen de Parámetros obtenidos a partir del Norma ASTM C – 128.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Densidad de partícula SSD (kg/m <sup>3</sup> )	1187,2
Densidad del material OD (kg/m <sup>3</sup> )	374,1

Adicionalmente, a partir de los valores de las densidades se calculó la porosidad en el lecho filtrante y la porosidad de partícula. Para calcular la porosidad de la partícula ( $\epsilon_P$ ) se utilizó la Ecuación A.4 y para determinar la porosidad del material en el lecho adsorbente ( $\epsilon_B$ ) se utilizó la Ecuación A.5. En estas,  $\rho_M$  es la densidad del material en kg/m<sup>3</sup>,  $\rho_B$  es el peso unitario en kg/m<sup>3</sup> y  $\rho_P$  es la densidad de partícula en kg/m<sup>3</sup>. Los resultados se muestran en el Cuadro A.5.

$$\epsilon_P = 1 - \frac{\rho_M}{\rho_P} \quad (\text{Ec. A.4})$$

$$\epsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad (\text{Ec. A.5})$$

**Cuadro A.5. Porosidades del material adsorbente.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Porosidad en el lecho filtrante	0,67
Porosidad de partícula	0,70

## APÉNDICE 2. PROCEDIMIENTO PARA EL CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL Y LA ISOTERMA BET OBTENIDA PARA LA PPRH

La determinación del área superficial se realizó utilizando el procedimiento abajo descrito:

1. Se calcularon los moles de N<sub>2</sub> adicionados:  $n_{\text{adic}} = \frac{V_B \Sigma \Delta P_B}{RT}$  (Ec. A.6)

2. Se calcularon los moles de N<sub>2</sub> libres:  $n_{\text{libres}} = \frac{V_A P_A}{RT}$  (Ec. A.7)

3. Se calcularon los moles de N<sub>2</sub> adsorbidos:  $n_{\text{ads}} = n_{\text{adic}} - n_{\text{libres}}$  (Ec. A.8)

4. Se graficó la presión relativa ( $P_A/P_{\text{atm}}$ ) y se grafica versus la cantidad de moles de N<sub>2</sub> adsorbidos. El rango de presión relativa debe ser entre 0,05 y 0,4.

5. Se ajustó la curva por medio del modelo de isoterma BET y se obtiene la cantidad de moles requeridos para formar una monocapa ( $n_{\text{mono}}$ ).

6. Se obtuvo el área superficial BET (m<sup>2</sup>/g):  $A_{\text{BET}} = \frac{n_{\text{mono}} N_A A_{N_2}}{m}$  (Ec. A.9)

En el Cuadro A.6 se enlistan los parámetros utilizados, su simbología y unidades. En las Figuras A.1 y A.2 se muestran el diagrama del equipo utilizado para la determinación de la isoterma BET y la curva obtenida para la PPRH, respectivamente.

**Cuadro A.6. Parámetros y unidades utilizados en el cálculo del área superficial BET.**

Parámetro	Simbología	Unidades
Moles adicionados	$n_{\text{adic}}$	Mol
Volumen de la sección B	$V_B$	m <sup>3</sup>
Presión en la sección B	$\Sigma \Delta P_B$	Pa
Constante de gases ideales	R	8,314 Pa m <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Temperatura ambiental	T	K
Moles libres	$n_{\text{libres}}$	Mol
Volumen de la sección A	$V_A$	m <sup>3</sup>
Presión de la sección A	$P_A$	Pa
Moles adsorbidos	$n_{\text{ads}}$	mol
Masa del material	m	G
Número de Avogadro	$N_A$	moléculas mol <sup>-1</sup>
Área de una molécula de N <sub>2</sub>	$A_{N_2}$	m <sup>2</sup> molécula <sup>-1</sup>
Área superficial BET	$A_{\text{BET}}$	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>



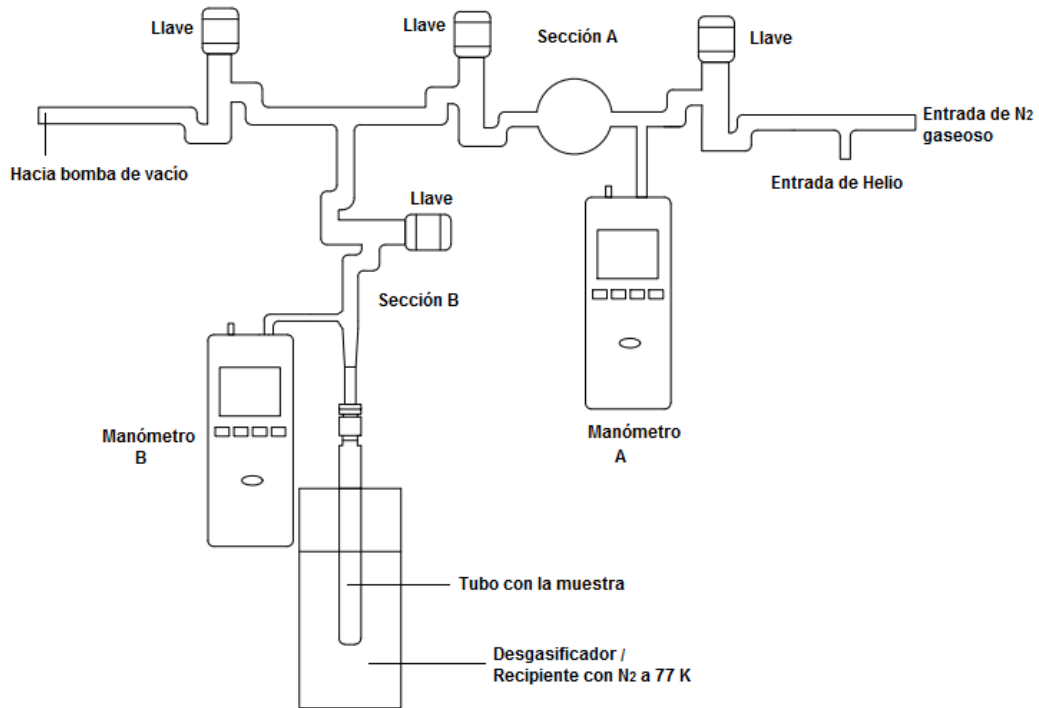


Figura A.1. Esquema del equipo utilizado para la determinación del área superficial.

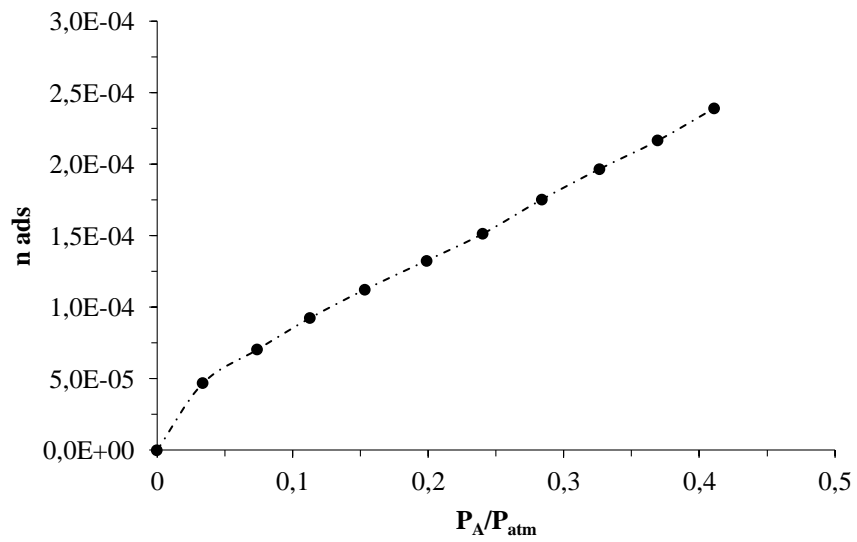


Figura A.2. Isotherma BET para el cálculo del área superficial de la PPRH.

### APÉNDICE 3. ESTUDIO DE ISOTERMA COMPLETO

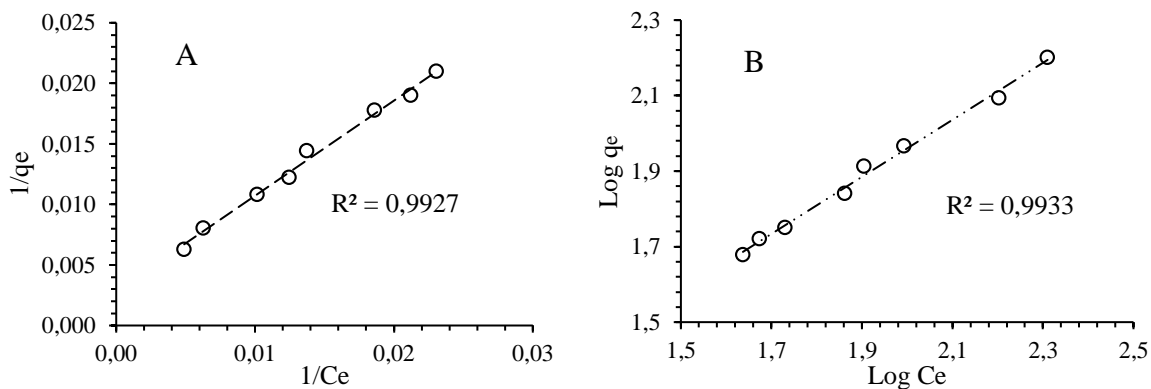
**Cuadro A.7. Resultados de análisis de arsénico residual a diferentes dosis de PPRH en el ensayo de isoterma.**

Dosis (g/L)	Concentración Residual (µg/L)	Capacidad de adsorción (µg/g)
Blanco	284	-
0,5	204	158,9
1,0	160	124,2
2,0	98	92,6
2,5	80	81,8
3,1	73	69,3
4,1	54	56,2
4,5	47	52,6
5,0	43	47,7

Las ecuaciones de Freundlich y de Langmuir linealizadas utilizadas en el ajuste de la isoterma obtenida se presentan en las Ecuaciones A.8 y A.9, respectivamente.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} \left( \frac{1}{c_e} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (\text{Ec. A.10})$$

$$\log(q_e) = n \log(c_e) + \log(k_F) \quad (\text{Ec. A.11})$$



**Figura A.3. Modelos de ajuste linealizados de isoterma A. Langmuir B. Freundlich.**

## APÉNDICE 4. ESTUDIO DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Cuadro A.8. Resultados de análisis de arsénico residual a diferentes intervalos de tiempo en el ensayo de cinética de adsorción para la PPRH.

Tiempo (min)	Concentración (µg/L)	Capacidad de adsorción (µg/g)	% Remoción
0	199	0,0	0,0
2,5	184	6,1	7,7
5	186	5,2	6,6
7,5	178	8,2	10,3
10	179	7,9	10,0
15	178	8,5	10,7
30	162	14,7	18,5
45	152	18,8	23,6
60	142	22,7	28,5
120	106	37,2	46,9
180	84	45,9	57,8
240	77	48,6	61,1
360	56	57,1	71,7
540	51	59,1	74,3
720	39	63,9	80,3
1440	14	73,6	92,8
1680	10	75,2	94,9

Las ecuaciones de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden linealizadas utilizadas en el ajuste de la cinética obtenida se presentan en las Ecuaciones A.10 y A.11, respectivamente.

Y en la Figura A.4 se presentan el producto del ajuste.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Ec. A.12})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec. A.13})$$

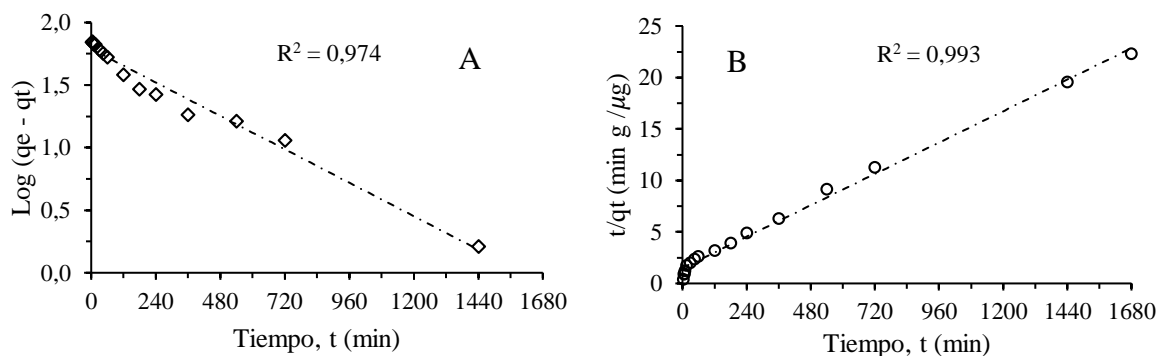


Figura A. 4. Ajuste de los datos obtenidos al modelo de A. Pseudo-Primer Orden y B. Pseudo-Segundo Orden.

## **APÉNDICE 5. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA CALIBRACIÓN DE BOMBAS PERISTÁLTICAS**

1. Seleccionar, de acuerdo con las especificaciones del fabricante, el diámetro de manguera que brinde el caudal requerido utilizando la menor capacidad de la bomba.
2. Colocar de forma correcta la manguera escogida de acuerdo el manual del usuario.
3. Se toma un recipiente de al menos un litro y se llena con agua destilada o ultrapura; se introduce la manguera de entrada a la bomba hasta llegar al fondo de éste.
4. Se enciende el equipo y se configura la cantidad de revoluciones por minuto, generalmente se empieza por el valor mínimo del equipo.
5. Se coloca un recipiente vacío en la porción de la manguera de salida. Se enciende el equipo y se deja correr hasta garantizar que toda la extensión de la manguera está completamente llena del fluido y no presente burbujas de aire.
6. Se selecciona la capacidad de la probeta (en la cual se medirá el volumen brindado por el equipo) a partir del volumen máximo esperado en un minuto de operación (de acuerdo al manual del equipo).
7. Se coloca la probeta escogida a la salida. Se debe tener a mano el cronómetro para coordinar el momento en el que se enciende la bomba. Una vez que se tenga listo, se deben encender al mismo tiempo, dejarlos correr por el tiempo escogido y detenerse al concluir el lapso.
8. Se debe mirar el menisco de la probeta y medir el volumen bombeado.
9. El mismo procedimiento los pasos 7 y 8 debe repetirse aumentando la cantidad de revoluciones por minuto, hasta llegar al máximo. Repetir por triplicado cada medición.

En las Figuras A.5, A.6 y A.7 se muestran las curvas de calibración de los equipos de bombeo utilizados.

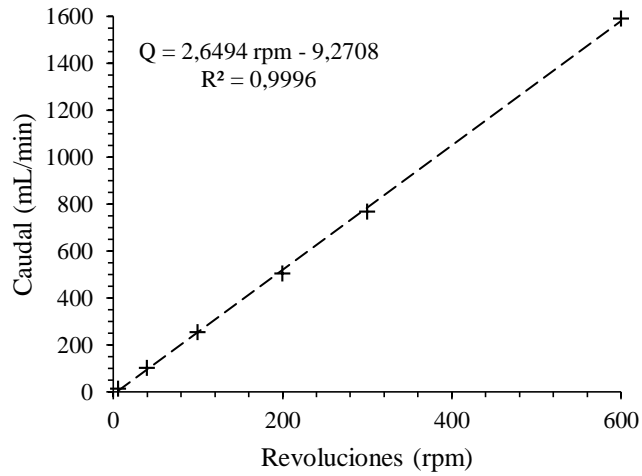


Figura A. 5. Curva de calibración de la bomba Masterflex L/S®.

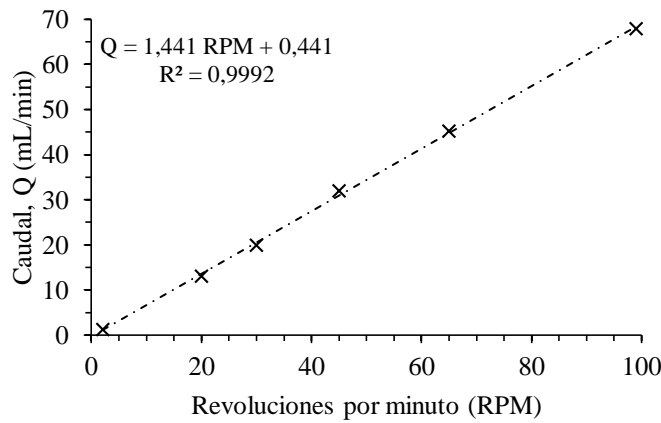


Figura A. 6. Curva de calibración de la bomba ISMATEC Reglo Analog.

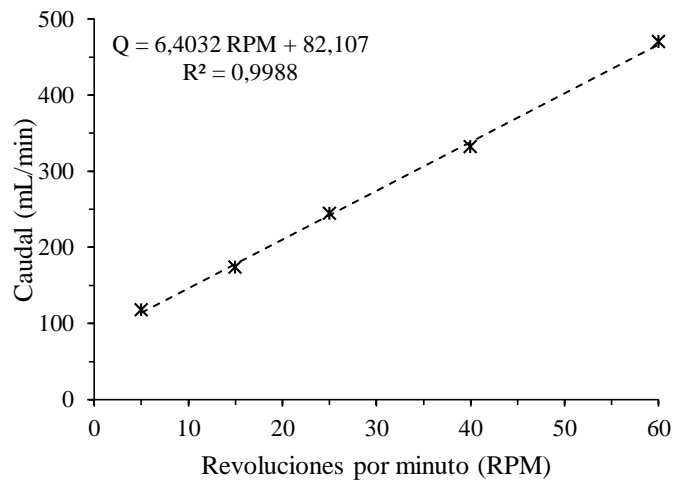


Figura A. 7. Curva de calibración de la bomba Masterflex L/P® Millipore.

## APÉNDICE 6. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DIFUSIÓN SUPERFICIAL EN REACTORES DE COLUMNA DIFERENCIAL

1. Se realiza un estudio de isoterma completo para el material adsorbente que asegure las condiciones de equilibrio y a partir de este determinar las constantes de Freundlich.
2. Se conduce un experimento de cinética en una columna de pequeñas dimensiones con base en las siguientes condiciones:
  - a. Concentración inicial: Generalmente corresponde a la concentración a la cual se realizan los ensayos de curva de ruptura puesto que se utiliza en la modelación y comprensión de estos.
  - b. Volumen de reactor: El volumen removido en el muestreo a lo largo del ensayo no sea mayor al 2 %.
  - c. Masa de adsorbente: La masa utilizada en el sistema debe ser suficiente para remover al menos un 50 % de la concentración inicial (extraer el dato a partir de la ecuación de Freundlich)
  - d. Velocidad de Flujo: Debe ser lo suficientemente alta para garantizar que el efecto de difusión de película puede ser despreciado.
  - e. Tiempo de equilibrio: El periodo del ensayo debe ser suficiente para garantizar que se alcanzó la concentración de equilibrio ( $c_e$ ).
3. Se selecciona un rango de  $D_s$  en el cual se espera se encuentre el valor real.
4. Se calcula el tiempo adimensional experimental seleccionando con un valor de  $D_s$  del rango escogido.

$$\bar{t} = D_s \frac{t}{r_p^2} \quad (\text{Ec A.14})$$

5. A partir de la relación  $c_e/c_0$  y la  $n$  de Freundlich se buscan las constantes  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  en la tabla respectiva brindada por Zhang et. al (2009).
6. Se calcula la concentración adimensional experimental y la concentración adimensional del modelo.

$$\bar{C}_{\text{exp}} = \frac{c - c_{\text{eq}}}{c_0 - c_{\text{eq}}} \quad (\text{Ec A.15})$$

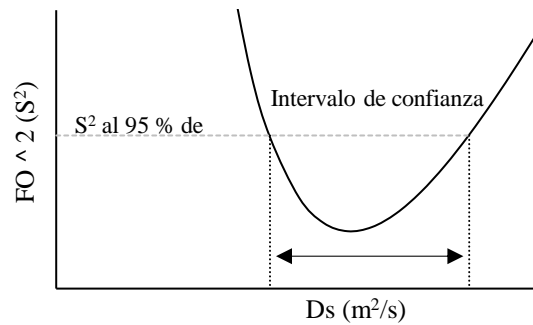
$$\bar{C}_{\text{mod}} = A_0 + A_1 \ln(\bar{t}) + A_2 \ln(\bar{t})^2 + A_3 \ln(\bar{t})^3 \quad (\text{Ec A.16})$$

7. Repetir los pasos del 2 al 4 con otro valor de  $D_s$  hasta haber concluido con los datos escogidos en el punto 1.
8. Se calcula la desviación entre el modelo y los datos experimentales para el  $D_s$  elegido utilizando la función objetivo.

$$FO = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (\bar{C}_{\text{exp}} - \bar{C}_{\text{mod}})^2}{n-1}} \quad (\text{Ec A.17})$$

9. Se determina el  $D_s$  que produjo el menor error y calcular el intervalo de confianza por el método gráfico.

$$S_{95\%}^2 = FO^2 \left[ 1 + \frac{p}{n-p} F(p, n, 1 - \alpha) \right] \quad (\text{Ec A.18})$$



**Figura A. 8. Método para la determinación del intervalo de confianza del parámetro de difusión superficial.**

10. Se calcula la relación de concentración determinada por el modelo entre la concentración inicial.

$$\frac{c}{c_0}(\text{mod}) = \bar{C}_{\text{mod}} \left( 1 - \frac{c_{\text{eq}}}{c_0} \right) + \frac{c_{\text{eq}}}{c_0} \quad (\text{Ec A.19})$$

11. Se grafica la concentración residual real entre concentración inicial ( $c/c_0$ ) versus el tiempo ( $t$ ) y del mismo modo la concentración determinada en el punto anterior. Y se comparan las curvas.

## APÉNDICE 7. DETERMINACIÓN DE MECANISMO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA LIMITANTE

- Determinación de velocidad de difusión de poro:

$$D_p = \frac{9,05 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}}{(2-0,7)^2} = 5,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

La difusividad del arseniato se obtuvo del “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition (Internet Version 2016)”.

- Determinación de la relación de flujo de difusión superficial / poro:

$$\text{SPFDR} = \left( \frac{1,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}}{5,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} \right) \frac{1187 \text{ g/L} \cdot (16,5 \cdot 40^{0,752}) \mu\text{g/g}}{40 \mu\text{g/L}} = 1,96$$



## APÉNDICE 8. CÁLCULOS DEL SISTEMA TRATAMIENTO COMUNAL

1. Población inicial del acueducto: Quintas Don Miguel con 232 personas (Arias, 2016).
2. Población futura del acueducto: calculada por medio del método de crecimiento geométrico con una tasa de crecimiento anual del 3 % (MINAE, 2004) y una vida útil de 10 años:

$$P_f = 232 \text{ personas} \times \left(1 + \frac{3}{100}\right)^{10} = 312 \text{ personas}$$

3. Caudal medio diario para una dotación diaria de 200 L per cápita por día en zonas rurales (MINAE, 2004):

$$Q_{md} = \left( \frac{200 \frac{\text{L}}{\text{pers}} \cdot \text{día} \times 312 \text{ personas}}{86400} \right) = 0,72 \text{ L/s}$$

4. Caudal máximo diario con factor de seguridad de 1,5:

$$Q_{MD} = 0,72 \frac{\text{L}}{\text{s}} \times 1,5 = 1,08 \text{ L/s}$$

5. Se evaluaron diferentes tamaños de tanques certificados por la Fundación Científica Nacional de los Estados Unidos (NSF, por sus siglas en inglés). Se escogió un tanque de 36" de diámetro y 72" de altura debido a que con solo un tanque brinda el caudal de diseño con una velocidad de superficial aproximada de 5,9 m/h, similar a la utilizada por Mrisho (2014).
6. La altura máxima del lecho adsorbente se calculó por medio de las recomendaciones de Rubel (2003):

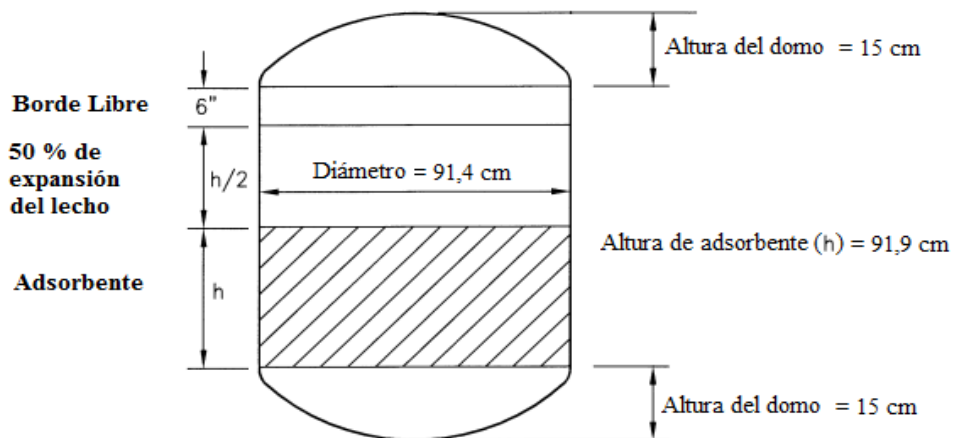


Figura A.9. Consideraciones para el diseño de la columna de adsorción. Adaptado de Rubel (2003).

7. Se utilizó una concentración de 40  $\mu\text{g/L}$ , similar al promedio de la concentración de Quintas Don Miguel (Arias, 2016).

Se simuló el comportamiento del filtro por medio del modelo HSDM para las condiciones previamente definidas. Se obtuvo la BTC teórica y se extrajo la cantidad de días requeridos para alcanzar la ruptura a los 10  $\mu\text{g/L}$ .

## APÉNDICE 9. CÁLCULOS DEL SISTEMA DE PUNTO DE USO FAMILIAR

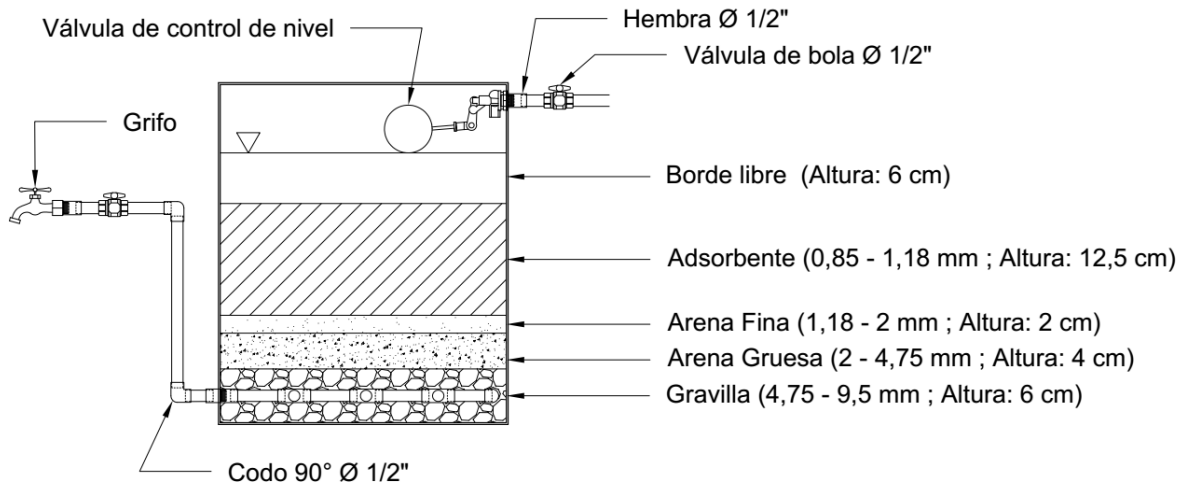


Figura A.10. Diseño propuesto para el sistema de punto de uso familiar.

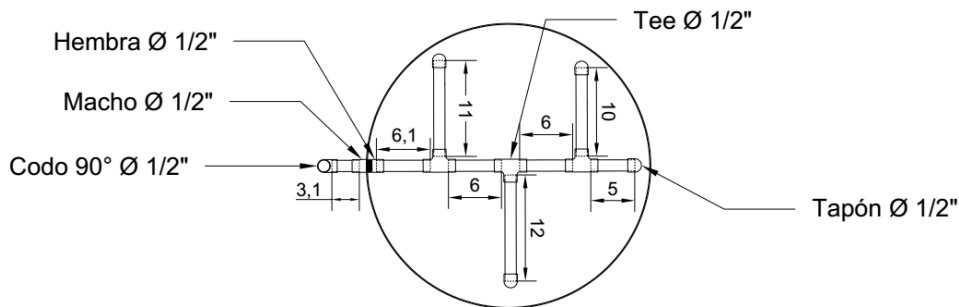


Figura A.11. Detalles del colector.

Cuadro A.9. Resumen de resultados de las predicciones del modelo HSDM para la estimación del volumen de agua tratada del sistema POU a diferentes caudales y EBCT.

Caudal (L/min)	Velocidad superficial (m/h)	Tiempo de contacto de filtro vacío (min)	BVs	Volumen de Agua Tratada (m <sup>3</sup> )
4,02	3,00	2,5	1302	13,1
2,01	1,50	5,0	1778	17,9
1,34	1,00	7,5	1974	19,8
1,01	0,75	10,0	2100	21,1
0,67	0,50	15,0	2240	22,5
0,50	0,38	20,0	2324	23,4
0,40	0,30	25,0	2366	23,8
0,34	0,25	30,0	2408	24,2
0,29	0,21	35,0	2436	24,5
0,25	0,19	40,0	2464	24,8

**Cuadro A.10. Materiales requeridos para el ensamblaje del filtro de punto de uso familiar.**

<b>Material</b>	<b>Cantidad (unidades)</b>
Tubo PVC 1/2"	1 m
Tee PVC 1/2"	3
Tapón PVC 1/2"	4
Conexión Hembra PVC 1/2"	3
Conexión Macho PVC 1/2"	1
Codo 90° PVC 1/2"	3
Válvula tipo Bola PVC 1/2"	2
Válvula tipo boya 1/2"	1
Grifo PVC 1/2"	1
Empaques Hule 1/2"	4
Pegamento PVC Secado rápido	1
Teflón	1
Cubeta 5 galones	1

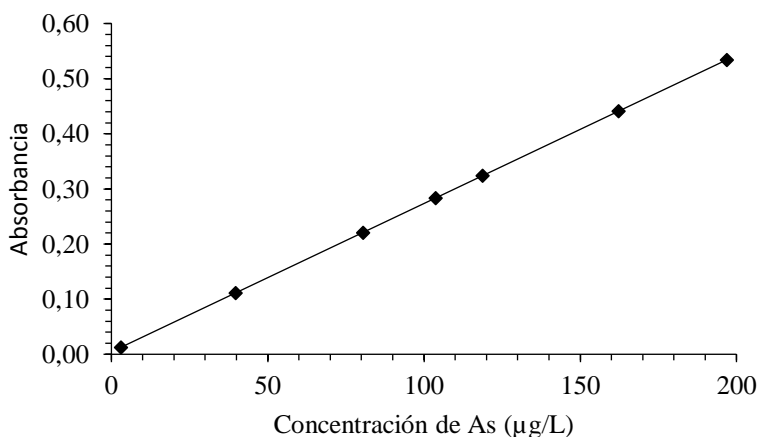
Adicionalmente, se requiere equipo para cortar el tubo de PVC y para perforar los trozos de PVC que forman parte del colector.

**Cuadro A.11. Materiales requeridos como lecho adsorbente y lechos de soporte en el filtro de punto de uso familiar.**

<b>Material</b>	<b>Cantidad (m<sup>3</sup>)</b>
Gravilla	0,005
Arena Gruesa	0,003
Arena Fina	0,002
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	0,010

## APÉNDICE 10. CURVA DE CALIBRACIÓN DE ARSÉNICO, CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE, LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN

La curva de calibración de arsénico utilizada para el análisis de arsénico mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica se muestra en la Figura A.16.



**Figura A.12. Curva de calibración utilizada en las mediciones de arsénico (V) por espectrofotometría de adsorción atómica.**

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la incertidumbre y de los límites de detección y de cuantificación se detallan en las Ecuaciones de la A.20 a la A.25, de acuerdo con el procedimiento descrito por Miller & Miller (2002).

- Errores aleatorios en la dirección del eje y:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (\text{Ec. A.20})$$

- Desviación estándar de la pendiente:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_i)^2}} \quad (\text{Ec. A.21})$$

- Desviación estándar de la ordenada en el origen:

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i)^2}{n \sum_i^n (x_i - \bar{x}_i)^2}} \quad (\text{Ec. A.22})$$

- Límite de detección (LD):

$$LD = y_B + 3s_B \quad (\text{Ec. A.23})$$

- Límite de cuantificación (LC):

$$LC = y_B + 10s_B \quad (\text{Ec. A.24})$$

- Incertidumbre:

$$S_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{b^2 \sum_1^n (x_i - \bar{x}_i)^2}} \quad (\text{Ec. A.25})$$

**Cuadro A.12. Resultados de los cálculos de incertidumbre, límite de detección y límite de cuantificación de la medición de arsénico.**

<b>Constante</b>	<b>Valor</b>
Intercepto (a)	0,0045
Pendiente (b)	0,0027
Número de lecturas (n)	7
Número de réplicas (m)	2
Errores aleatorios en dirección al eje y ( $S_{y/x}$ )	0,007
Desviación estándar de la pendiente ( $S_B$ )	0,00004
Desviación estándar de la ordenada en el origen ( $S_A$ )	0,005
Límite de detección (LD)	0,03 $\mu\text{g/L}$
Límite de cuantificación (LC)	0,08 $\mu\text{g/L}$
Incertidumbre de la concentración de As	1,04 $\mu\text{g/L} \sim 1 \mu\text{g/L}$

## APÉNDICE 11. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DE MATERIALES RECUBIERTOS Y COMERCIALES

**Cuadro A. 13. Características de adsorbentes ajustados al modelo de Freundlich.**

Adsorbente			Condiciones del ensayo					Parámetros de Equilibrio				Fuentes
Material	$d_p$ mm	BET m <sup>2</sup> /g	$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	pH	Temp (°C)	Tiempo de equilibrio (d)	Agitación (rpm)	$K_F$ ( $\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^n$	n	R <sup>2</sup>	$q_{10}^1$ ( $\mu\text{g/g}$ )	
Piedra pómez re- cubierta de hidróxido de hierro (III)	1,0 – 3,1	-	250 – 2 000 (As <sup>5+</sup> )	6,8	-	4	250	1 077	0,47	-	3 178	(Lemu, 2002)
	0,3 – 1,0	-	3 500 (As <sup>3+</sup> )	7,0	20	20 - 30	100	186,7	0,34	0,97	408,5	(Mrisho, 2014)
	<65 $\mu\text{m}$	-	4 300 (As <sup>5+</sup> )	6,8	-	32	200	857,25	0,24	0,92	1 477	(Sylvie, 2007)
	0,09-0,6	-	3 000 (As <sup>3+</sup> )	6,8	20	26	100	315,8	0,32	0,91	660,0	(Ndelwa, 2010)
	<63 $\mu\text{m}$	-	3 000 (As <sup>3+</sup> )	7	-	21	100	173,1	0,37	0,96	405,8	(Olayemi, 2011)
	0,25 – 0,50	5,64	100-1 000 (As <sup>3+</sup> )	7	30	3,5	150	15,58	0,64	0,91	68,0	(Öztel et al., 2014)
Piedra pómez re- cubierta de óxido de Aluminio (III)	-	7	250 (As <sup>5+</sup> )	7,0	25	1	200	0,54	1,16	0,99	7,8	(Nasseri & Heidari, 2012)
Sepiolita recubier- ta de óxido de hierro (III)	0,25 – 0,50	335	100 - 1 000 (As <sup>3+</sup> )	7	30	84 h	150	1,29	0,85	0,92	9,13	(Öztel et al., 2014)
Arena recubierta de óxido de hierro (III)	0,6 – 0,8	5,1	325 (As Total)	7,6	22	5 h	125	1,3	0,89	0,92	10,1	(Thirunavukkarasu et al., 2001)
	0,6 – 1,5	-	1 500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	25	10 - 12	300	44,7	0,58	0,95	169,9	(Omeroglu, 2001)
	1,0 – 4,0	-	1 500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	25	10 - 12	300	630,5	0,37	0,97	1 476,9	(Omeroglu, 2001)
Arena recubierta de óxido de manganeso (IV) y óxido de hierro (III)	0,42-0,5	-	1 000 (As <sup>3+</sup> )	7	25	1	30	35,8	0,21	0,99	58,1	(Huang, Yang, & Keller, 2014)

<sup>1</sup> Capacidad calculada a partir de los datos reportados del material.

Continuación Cuadro A. 13.

Adsorbente			Condiciones del ensayo					Parámetros de Equilibrio				Fuentes
Material	$d_p$ mm	BET m <sup>2</sup> /g	$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	pH	Temp (°C)	Tiempo de equilibrio (d)	Agitación (rpm)	$K_F$ ( $\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^n$	n	R <sup>2</sup>	$q_{10}^1$ ( $\mu\text{g/g}$ )	
Arena recubierta de óxido de manganeso (IV)	0,21-0,3	-	400 (As <sup>5+</sup> )	7,4	25	1	16	8,57	0,37	0,96	19,9	(Punia, Babaeiveli, Wu, & Khodadoust, 2016)
Zeolita recubierta de óxido de Aluminio (III)	-	15	250 (As <sup>5+</sup> )	7,0	25	1	200	0,07	1,61	0,99	2,92	(Nasseri & Heidari, 2012)
Carbón activado recubierto de hidróxido de hierro (III)	0,42 - 0,6	-	120 (As <sup>5+</sup> )	7,3	20	3	-	10,6	0,66	0,96	48,45	(Hristovski et al., 2008)
Carbón activado recubierto de óxido de manganeso (IV)	0,42 - 0,6	-	120 (As <sup>5+</sup> )	8,3	20	3	-	47,3	0,58	0,97	179,8	(Hristovski et al., 2008)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	0,1 - 0,15	231	100 (As <sup>5+</sup> )	7,0	24	18	100	3 600	0,36	0,92	8 247	(Badruzzaman et al., 2004)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	0,18 - 0,25	252	100 (As <sup>5+</sup> )	7,0	24	18	100	4 450	0,28	0,92	8 479	(Badruzzaman et al., 2004)
GFH – GEH® (Akaganeita)	<63 $\mu\text{m}$	-	1 000 – 8 000 (As <sup>5+</sup> )	7,0	17	4	-	19 530	0,17	-	28 887	(Sperlich et al., 2005)
AA-FS50 ActiGuard® (Alúmina activada)	0,3 - 0,6	246	100 (As <sup>5+</sup> )	6	-	1	100	300	0,55	0,94	1 060	(Amy et al., 2005)
Dióxido de Titanio (IV) – Metsorb G	0,3-1,18	166	100 (As <sup>5+</sup> )	6	-	1	100	661	0,3	0,96	1 322	(Amy et al., 2005)
SMI-III (hierro modificado con azufre)	-	4,46	100 (As <sup>5+</sup> )	7	-	1	100	1 740	0,56	-	6 390	(Amy et al., 2005)

<sup>1</sup> Capacidad calculada a partir de los datos reportados del material.



**Cuadro A. 14. Características de adsorbentes ajustados al modelo de Langmuir.**

Adsorbente			Condiciones del ensayo					Parámetros de Equilibrio				Fuentes
Material	$d_p$ mm	BET m <sup>2</sup> /g	$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	pH	Temp (°C)	Tiempo de equilibrio (d)	Agitación (rpm)	$Q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_L$ (L/ $\mu\text{g}$ )	$R^2$	$q_{10}^1$ ( $\mu\text{g/g}$ )	
Piedra pómez re- cubierta de hidróxido de hierro (III)	0,6-1,18	2,53	200 (As <sup>5+</sup> )	7	25	1	110	11,07	$4,2 \times 10^{-3}$	0,96	0,45	(Castillo, 2016)
GFH – ProH <sub>2</sub> O (Akaganeita)	0,32-2,0	280	100 -5 000 (As <sup>5+</sup> )	7	-	3	200	1 800	$5,89 \times 10^{-2}$	0,99	667,0	(Lescano et al., 2015)
Hematita	0,25	0,38	750 -75 000 (As <sup>5+</sup> )	7,3	Ambiente	2 d	-	825,6	$6,67 \times 10^{-5}$	0,99	0,55	(Giménez et al., 2007)
Goethita	0,25	2,01	750 -75 000 (As <sup>5+</sup> )	6,5	Ambiente	2 d	-	451,6	$1,87 \times 10^{-3}$	0,99	8,28	(Giménez et al., 2007)
Magnetita	0,1	0,89	750 -75 000 (As <sup>5+</sup> )	7,5	Ambiente	2 d	-	253,4	$4,24 \times 10^{-4}$	0,99	1,07	(Giménez et al., 2007)
Bayoxide® E33 – (Hematita)	0,5 – 2	120- 200	800 – 1 400 (As <sup>3+</sup> )	7	25	6 h	500	7 880	$2,44 \times 10^{-3}$	0,99	187,7	(Uddin et al., 2008)
Alúmina Activada	0,15-0,18	118	2 850 – 11 500 (As <sup>5+</sup> )	7,2	25	7	150	1 640	$2,75 \times 10^{-4}$	0,99	757,0	(Lin & Wu, 2001)

<sup>1</sup> Capacidad calculada a partir de los datos reportados del material.

## APÉNDICE 12. PARÁMETROS DE CINÉTICA DE MATERIALES DE RECUBIERTOS, NATURALES Y SINTÉTICOS.

**Cuadro A. 15. Características de adsorbentes ajustados al modelo de pseudo segundo orden.**

Adsorbente		Condiciones del ensayo						Parámetros de cinética			Fuentes
Material	$d_p$ mm	$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Dosis (g/L)	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo de equilibrio	Agitación (rpm)	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_2$ (g / $\mu\text{g min}$ )	$R^2$	
Pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	0,25 – 0,50	500 (As <sup>3+</sup> )	2	7,0	30	4 d	150	232	$5,60 \times 10^{-6}$	0,99	Öztel et al., 2014)
Sepiolita recubierta hidróxido de hierro (III)	0,25 – 0,50	500 (As <sup>3+</sup> )	2	7,0	30	4 d	150	144	$4,02 \times 10^{-6}$	0,99	(Öztel et al., 2014)
Diatomita recubierta de óxido de hierro (III)	0,43	10 000 (As <sup>5+</sup> )	0,2	5,5	25	6 d	27	7 530	$3,17 \times 10^{-7}$	0,96	(Pan et al., 2010)
Carbón activado recubierto de zirconio (IV)	~ 50 $\mu\text{m}$	100 (As <sup>5+</sup> )	1	6,0	25	3 h	200	111,1	$8,20 \times 10^{-4}$	0,99	(Khuntia et al., 2016)
Laterita tratada por ácido-base	1,0-1,17	500 (As <sup>5+</sup> )	20	5	30	14 h	150	25,77	$1,00 \times 10^{-3}$	0,99	(Rathore, Dohare, & Mondal, 2016)
Hematita	0,25	1 500 (As <sup>5+</sup> )	0,1	7,3	Ambiente	2 d	-	103,6	$2,81 \times 10^{-4}$	0,99	(Giménez et al., 2007)
Goethita	0,25	1 500 (As <sup>5+</sup> )	0,1	7,5	Ambiente	2 d	-	200,2	$4,87 \times 10^{-5}$	0,99	(Giménez et al., 2007)
Magnetita	0,10	1 500 (As <sup>5+</sup> )	0,1	6,5	Ambiente	2 d	-	123,4	$1,17 \times 10^{-4}$	0,99	(Giménez et al., 2007)
Bayoxide® E33 – (Hematita)	0,5 – 2	600 (As <sup>3+</sup> )	0,4	7,0	25	6 h	500	1 520	$5,50 \times 10^{-5}$	0,99	(Uddin et al., 2008)
Dióxido de Titanio (IV) – Metsorb G	~ 40 $\mu\text{m}$	110 (As Total)	0,2	-	40	24 h	-	1 420	$2,74 \times 10^{-4}$	0,99	(Siegel et al., 2008)
Alúmina mesoporosa	-	10 000 (As <sup>5+</sup> )	0,4	4,0	Ambiente	5 h	200	24 800	$2,40 \times 10^{-6}$	0,99	(Yu, Li, & Ahn, 2008)

**APÉNDICE 13. RENDIMIENTO DE ADSORBENTES RECUBIERTOS Y SINTÉTICOS EN REACTORES DE LECHO FIJO.**

**Cuadro A. 16. Características de adsorbentes recubiertos y comerciales utilizados en ensayos de curvas de ruptura.**

Material	Adsorbente			Condiciones del Agua			Condiciones del ensayo					Rendimiento		Fuente
	$d_p$ mm	$\rho_B$ kg/m <sup>3</sup>	$\rho_p$ kg/m <sup>3</sup>	$C_0$ µg/L	pH	Tipo de Agua	$D_R$ cm	$H_c$ cm	$v_F$ m/h	EBCT min	Config.	BVs <sub>10</sub>	$q_{10}^1$ (µg/g)	
Piedra pómez recubierta de hidróxido de hierro (III)	0,85 – 1	~ 700	-	20 (As total)	7,8	Pozo	10,2	65,5	3,6	10	Descend.	800	-	(Aragon et al., 2007)
	0,85 – 1	~ 700	-	100 (As <sup>5+</sup> )	7	Desionizada enriquecida	1,1	52,6	9,5	10	Ascend.	4 000	500	(Reddy, 2004)
	0,3 – 1,0	364	1 012	288 (As <sup>3+</sup> )	6,8	Grifo enriquecida	6,0	180	5,0	20	Ascend.	180	142	(Mrisho, 2014)
	1,0 – 3,1	-	-	500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	Grifo enriquecida	6,9	26	0,5	31,2	Descend.	320	-	(Lemu, 2002)
Zeolita recubierta de óxido de hierro (III)	0,39	-	-	220 (As <sup>3+</sup> )	7,7	Grifo enriquecida	5,3	145	6	14,5	Descend.	1 100	630 (para un EBCT de 2,5 min)	(Serasinha, 2001)
Arena recubierta de óxido de hierro (III)	0,6 – 1,5	1 590	2 650	500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	Grifo enriquecida	6,8	30	0,5	36	Descend.	180	57	(Omeroglu, 2001)
	1,0 – 4,0	1 590	2 650	500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	Grifo enriquecida	6,8	30	0,5	36	Descend.	1 000	315	(Omeroglu, 2001)
	0,49	1 500	-	1 000 (As <sup>5+</sup> )	7,5	Pozo enriquecida	1,1	52,5	0,63	50	Descend.	149 - 165	~ 100	(Joshi & Chaudhuri, 1996)
Cemento hidratado recubierto de óxido de hierro (III)	-	1 430	-	500 (As <sup>3+</sup> )	-	Desionizada enriquecida	2	10	1,6	3,7	Ascend.	137	249	(Kundu & Gupta, 2007)

**1 Capacidad calculada a partir de los datos reportados suponiendo que lo que entra al sistema queda completamente retenido.**

Continuación Cuadro A.16.

Material	Adsorbente			Condiciones del Agua			Condiciones del ensayo					Rendimiento		Fuente
	$d_p$ mm	$\rho_B$ kg/m <sup>3</sup>	$\rho_p$ kg/m <sup>3</sup>	$C_0$ µg/L	pH	Tipo de Agua	$D_R$ cm	$H_c$ cm	$v_F$ m/h	EBCT min	Config.	BV <sup>10</sup>	$q_{10}^1$ (µg/g)	
Carbón activado recubierto de hidróxido de hierro (III)	0,11	-	-	1 000 (As <sup>5+</sup> )	7	Desionizada enriquecida	0,7	14,9	7,1	2,1	Descend.	2300	-	(Vaughan, Reed, & Smith, 2007)
Metsorb®	0,15-0,6	-	-	~ 40 (As <sup>5+</sup> )	~ 8	Pozo	11,4	29	5,8	3	Descend.	45 000	1700	(Bang et al., 2005)
Dióxido de Titanio (IV)	0,25-1,2	800	-	~ 45 Total	7,9	Pozo	7,62	65,3	19,6	2	Descend.	13 000	700	(Siegel et al., 2008)
Bayoxide® E33 – (Hematita)	0,5 – 2,0	480	-	~ 45 Total	7,9	Pozo	7,62	152,4	14,7	4	Descend.	43 000	3560	(Siegel et al., 2008)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	0,3 – 2,0	-	-	16,5 Total	8,3	Pozo	30,5	85,3	20,2	2,5	Descend.	~ 45 000	-	(Badruzzaman & Westerhoff, 2005)
Bayoxide® E33 – (Hematita)	0,5 – 2,0	-	-	50 Total	7,6	Pozo	30,5	85,3	20,2	2,5	Descend.	~ 30 000	-	(Badruzzaman & Westerhoff, 2005)

<sup>1</sup> Capacidad calculada a partir de los datos reportados suponiendo que lo que entra al sistema queda completamente retenido

## APÉNDICE 14. ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO

**Cuadro A.17. Resultados de análisis de arsénico en el efluente a diferentes intervalos de tiempo en el ensayo de curva de ruptura para la PPRH.**

Tiempo (h)	Caudal (mL/min)	Volumen tratado (L)	BV	Concentración en el efluente (µg/L)	C/C <sub>0</sub>
1,0	5,0	300	14	4	0,10
3,0	5,0	900	42	13	0,32
5,0	5,0	1500	70	16	0,41
20,5	5,0	6150	288	2	0,05
24,0	5,0	7200	338	ND	0,00
27,0	4,9	7938	372	ND	0,00
45,0	4,9	13230	620	1	0,03
48,2	4,8	13872	651	ND	0,00
52,0	4,8	14976	702	1	0,02
74,3	4,6	20516	962	6	0,15
93,0	4,6	25668	1204	8	0,21
96,2	4,6	26542	1245	7	0,17
101,7	4,6	28069	1316	3	0,07
115,5	4,6	31878	1495	4	0,10
124,5	4,7	35109	1647	9	0,23
143,3	4,6	39560	1855	11	0,28
165,0	4,6	45540	2136	17	0,42
171,5	4,6	47334	2220	20	0,50

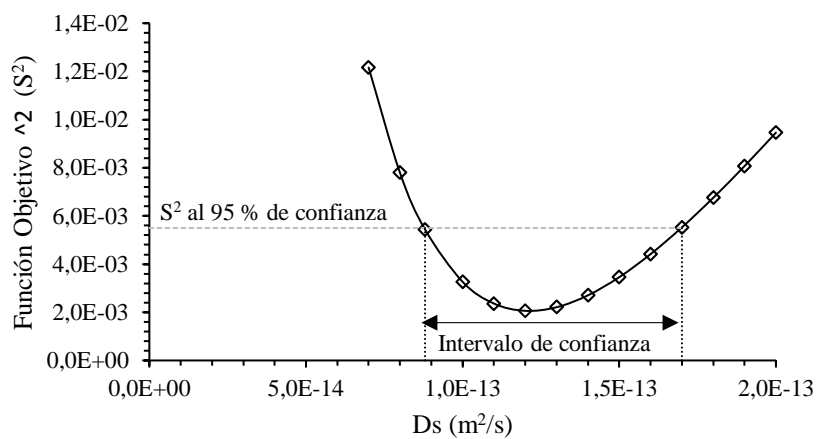
**Cuadro A.18. Resultados de análisis de arsénico en la disolución de entrada a la columna en el ensayo de curva de ruptura para la PPRH.**

Disolución	Concentración en el influente (µg/L)	pH
#1 Replica 1	41	5,6
#1 Replica 2	39	5,6
#2 Replica 1	40	5,6
#2 Replica 2	41	5,6
#3 Replica 1	37	5,6
#3 Replica 2	38	5,6
#4 Replica 1	40	6,1
#4 Replica 2	39	6,1

## APÉNDICE 15. ESTUDIO DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL

**Cuadro A.19. Resultados del ensayo de difusión superficial en reactor de columna diferencial.**

Muestra	Tiempo (min)	Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )
Inicial Replica 1	0	41
Inicial Replica 2	0	42
Inicial Replica 3	0	41
1	60	40
2	180	36
3	240	35
4	300	33
5	1230	26
6	1320	27
7	1440	26
8	1560	26
9	1680	26
10	2700	23
11	3120	23
12	4110	20
13	4470	20
14	5760	20



**Figura A.13. Intervalo de confianza en la determinación del parámetro de difusión superficial.**

## APÉNDICE 16. PARÁMETROS DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL DE ADSORBENTES RECUBIERTOS Y SINTÉTICOS.

**Cuadro A. 20. Características de adsorbentes y condiciones experimentales utilizadas en la determinación de la velocidad de difusión superficial.**

Adsorbente			Condiciones del Agua					Transferencia de masa interna				Fuente
Material	$d_p$ mm	$\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_0$ $\mu\text{g/L}$	pH	$V_R$ (L)	Dosis (g/L)	Temp (°C)	Metodología	$v_F$ m/h	$D_s$ m <sup>2</sup> /s	Tiempo (d)	
Carbón activado re-cubierto de hierro	0,17	929	100		-	-	Ambiente	Ajuste BTC	17,6	$9,0 \times 10^{-14}$	-	(Sigrist et al., 2011)
Carbón activado re-cubierto de hierro	0,112	-	1 000 (As <sup>5+</sup> )		-	-	Ambiente	Ajuste BTC	7,1	$1,0 \times 10^{-15}$	-	(Vaughan et al., 2007)
Arena recubierta de óxido de hierro	0,6 - 1,5	2650	500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	-	-	Ambiente	Ajuste BTC	0,5	$6,0 \times 10^{-16}$	-	(Omeroglu, 2001)
Arena recubierta de óxido de hierro	1,0 - 4,0	2650	500 (As <sup>5+</sup> )	6,8	-	-	Ambiente	Ajuste BTC	0,5	$4,6 \times 10^{-16}$	-	(Omeroglu, 2001)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	0,6 – 2,0	-	96 (As <sup>5+</sup> )	7	13,6	-	24	DBCR	410	$6,0 \times 10^{-15}$	15	(Badruzzaman et al., 2004)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	0,25 – 0,6	-	108 (As <sup>5+</sup> )	7	13,6	-	24	DBCR	442	$1,2 \times 10^{-15}$	15	(Badruzzaman et al., 2004)
GFH – GEH® (Akaganeita)	0,8 - 1,0	-	4 500 (As <sup>5+</sup> )	8,4	5	0,2	20	DBCR	14 <	$3,0 \times 10^{-15}$	83	(Sperlich et al., 2008)
GFH – GEH® (Akaganeita)	0,8 - 1,0	-	4 500 (As <sup>5+</sup> )	8,0	-	-	20	Ajuste BTC	3	$8,0 \times 10^{-15}$	-	(Sperlich et al., 2008)
GFH - US Filter® (Akaganeita)	0,3 – 0,6	3980	100 (As <sup>5+</sup> )	7	10	0,0058	Ambiente	DBCR	-	$2,4 \times 10^{-16}$	12	(Thomson et al., 2005)
SORB-33 (Hematita)	0,3 – 0,6	3830	100 (As <sup>5+</sup> )	7	10	0,0081	Ambiente	DBCR	-	$1,0 \times 10^{-15}$	10	(Thomson et al., 2005)
SANS (óxido de hierro)	0,3 – 0,6	3830	100 (As <sup>5+</sup> )	7	10	0,014	Ambiente	DBCR	-	$1,8 \times 10^{-16}$	10	(Thomson et al., 2005)

**APÉNDICE 17. RESULTADOS OBTENIDOS POR MEDIO DEL MODELO  
HSDM PARA EL AJUSTE DE LA BTC**

**Cuadro A.21. Valores de Función Objetivo encontrados en el ajuste del modelo HSDM para diversos valores de velocidad de difusión superficial, constante de capacidad de Freundlich y velocidad superficial.**

Ds (m <sup>2</sup> /s)	k <sub>F</sub> (μg/g)(L/μg) <sup>n</sup>	k <sub>L</sub> (m/s)			
		1,15 x 10 <sup>-5</sup>	2,31 x 10 <sup>-5</sup>	3,46 x 10 <sup>-5</sup>	4,62 x 10 <sup>-5</sup>
8,80 x 10 <sup>-14</sup>	7,2	0,5036	0,5015	0,5011	0,5009
	10	0,3744	0,3658	0,3634	0,3624
	14	0,2258	0,2033	0,1963	0,1929
	16	0,1679	0,1384	0,1292	0,1249
	17,5	0,1319	0,0988	0,0893	0,0853
	20	0,0877	0,0608	0,0596	0,0616
1,3 x 10 <sup>-13</sup>	7,2	0,4763	0,4751	0,4751	0,4753
	10	0,3378	0,3284	0,3257	0,3249
	14	0,1837	0,1575	0,1491	0,1463
	16	0,1271	0,0949	0,0859	0,0835
	17,5	0,0947	0,0646	0,0613	0,0621
	20	0,0654	0,0664	0,0803	0,0869
1,7 x 10 <sup>-13</sup>	7,2	0,4624	0,4624	0,4631	0,4636
	10	0,3177	0,3083	0,3061	0,3052
	14	0,1602	0,1325	0,1251	0,1220
	16	0,1052	0,0743	0,0694	0,0692
	17,5	0,0765	<b>0,0570 *</b>	0,0624	0,0681
	20	0,0612	0,0821	0,0992	0,1094
2,5 x 10 <sup>-13</sup>	7,2	0,4495	0,4522	0,4541	0,4553
	10	0,2961	0,2877	0,2865	0,2863
	14	0,1341	0,1064	0,1011	0,1000
	16	0,0822	0,0604	0,0648	0,0702
	17,5	0,0610	0,0651	0,0800	0,0896
	20	0,0655	0,1049	0,1258	0,1376

\*Error mínimo obtenido por la función objetivo



## **9 ANEXOS**

## ANEXO 1. CORRELACIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE DIFUSIÓN DE PELÍCULA

**Cuadro A.1. Correlaciones para estimar el parámetro de difusión de película. Tomado de Worch (2012).**

Autores	Correlaciones	Rango de validez
Williamson et al. (1963)	$Sh = 2.4 \varepsilon_B Re^{0.34} Sc^{0.42}$	$0.08 < Re < 125;$ $150 < Sc < 1,300$
Wilson and Geankopolis (1966)	$Sh = 1.09 \varepsilon_B^{-2/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$0.0016 < \varepsilon_B Re < 55;$ $950 < Sc < 70,000$
Kataoka et al. (1972)	$Sh = 1.85[(1 - \varepsilon_B)/\varepsilon_B]^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$Re (\varepsilon_B/[1 - \varepsilon_B]) < 100$
Dwivedi and Upadhyay (1977)	$Sh = (1/\varepsilon_B) \left[ 0.765(\varepsilon_B Re)^{0.18} + 0.365(\varepsilon_B Re)^{0.614} \right] Sc^{1/3}$	$0.01 < Re < 15,000$
Gnielinski (1978)	$Sh = \left[ 2 + (Sh_L^2 + Sh_T^2)^{0.5} \right] [1 + 1.5(1 - \varepsilon_B)]$ $Sh_L = 0.644 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Sh_T = \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.443 Re^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)}$	$Re Sc > 500;$ $Sc < 12,000$
Ohashi et al. (1981)	$Sh = 2 + 1.58 Re^{0.4} Sc^{1/3}$ $Sh = 2 + 1.21 Re^{0.5} Sc^{1/3}$ $Sh = 2 + 0.59 Re^{0.6} Sc^{1/3}$	$0.001 < Re < 5.8$ $5.8 < Re < 500$ $Re > 500$
Vermeulen et al. (1973)	$k_F a_{VR} = \frac{2.62(D_L v_F)^{0.5}}{d_p^{1.5}}$	$\varepsilon_B \approx 0.4$

En estas el símbolo Sh representada el número Sherwood, Re el número de Reynolds y Sc el número de Schmidt y se definen por medio de las Ecuaciones A.1, A.2 y A.3, respectivamente.

$$Sh = \frac{k_F d_p}{D_L} \quad (\text{Ec. A.1})$$

$$Re = \frac{v_F d_p}{\varepsilon_B \nu} \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_L} \quad (\text{Ec. A.3})$$

Donde  $k_F$  es la velocidad de difusión de película en m/s.  $d_p$  es el diámetro de partícula en m.  $D_L$  es la difusividad del arseniato en agua ultrapura en  $m^2/s$ .  $\varepsilon_B$  es la porosidad del lecho adsorbente.  $\nu$  es la viscosidad cinemática en  $m^2/s$ .