



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN INGENIERÍA OPCIÓN TERMINAL AMBIENTAL

TÍTULO DE TESIS:

**“REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA EMPLEANDO EL
BIOPOLÍMERO QUITOSANO EN FORMA DE PERLAS COMO
BIOADSORBENTE”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA OPCIÓN TERMINAL AMBIENTAL

PRESENTA:

I.Q. ITZEL ANTONIO RIOS

ASESORA:

M.I. Ma. JUANA PAREDES BAUTISTA

CO-ASESORA:

DRA. MARGARITA TEUTLI LEÓN

 **INGENIERÍA**
F A C U L T A D

H. PUEBLA DE ZARAGOZA JUNIO 2015.

AGRADECIMIENTOS

Dios no tengo palabras para expresar mi gratitud, únicamente quiero decir gracias.

Agradezco por todo lo que he recibido y todo lo que aún está por llegar.

A mis padres hoy y siempre estaré eternamente agradecida con ustedes, gracias por su apoyo incondicional, por siempre estar conmigo, porque ustedes son mis pilares para seguir adelante, al igual que mis hermanos, quienes siempre me han apoyado.

A mis abuel@s por su confianza y por ser mis porristas número uno, si me dieran a elegir los volvería a elegir a ustedes como mis abuel@s una y otra vez, gracias por todo.

A mis amig@s de toda la vida muchas gracias por siempre estar conmigo, porque a pesar de la distancia siempre están ahí, para apoyarme incondicionalmente.

A mis amig@s de la maestría les agradezco todos esos buenos momentos, todas nuestras ocurrencias, me quedo con esos buenos recuerdos, pero sobre todo gracias por enseñarme a enfrentar la vida jejeje con todo el bullying recibido más que aprendida la lección de vida.

A la coordinadora Dra. Patricia González, gracias por su apoyo y paciencia a lo largo de la maestría.

A mi asesora Mtra. Ma. Juana Paredes Bautista y co-asesora Dra. Margarita Teutli León muchas gracias por su apoyo y paciencia, enteramente agradecida por ayudarme a cumplir un objetivo más en mi vida.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE GENERAL	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES	6
1.1 PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA	8
1.1.1 ELEMENTOS TRAZA	9
1.1.2 METALES PESADOS.....	10
1.2 ARSÉNICO (As)	11
1.2.1 MECANISMO DE TRANSPORTE.....	14
1.2.2 DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN MÉXICO Y EL MUNDO	16
1.3 QUITINA Y QUITOSANO	18
1.3.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL QUITOSANO (QS).	21
1.4 DEFINICIÓN DE ADSORCIÓN	24
1.4.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	26
1.4.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	27
1.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	28
1.5.1 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	30
1.5.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH.	31
1.6 LEGISLACIÓN	32
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	33
2.1 ETAPA 1: OBTENCIÓN DE PERLAS DE QUITOSANO	33
2.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PERLAS.	36

2.2 ETAPA 2. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE ARSÉNICO.....	37
2.2.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	37
2.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	37
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1 OBTENCIÓN PERLAS DE QUITOSANO.....	40
3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PERLAS	41
3.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	43
3.3 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS CON ARSÉNICO.....	47
3.3.1 VARIANDO MASA DE ADSORBENTE.....	47
3.3.2 VARIANDO ADSORBATO	48
CONCLUSIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Trabajos experimentales sobre QS.....	7
Tabla 1.2 Tipos generales de contaminantes del agua.....	9
Tabla 1.3 Elementos traza presentes en las aguas naturales.....	10
Tabla 1.4 Metales pesados asociados a minerales primarios sulfurosos.	11
Tabla 1.5 Diferencia de capacidad adsorción entre varios adsorbentes.....	21
Tabla 1.6 Propiedades fisicoquímicas del quitosano.	22
Tabla 1.7 Aplicaciones del quitosano en diferentes industrias.....	23
Tabla 1.8 Tipos de isotermas y sus características.	29
Tabla 1.9 Límites máximos permisibles en normas y organizaciones.	32
Tabla 3.1 Adsorción de As (III) variando la masa del adsorbente (QS) a pH 5....	47
Tabla 3.2 Adsorción de As (III) variando la masa del adsorbente (QS) a pH 7.....	47
Tabla 3.3 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 5, con masa constante de perlas de QS.	48
Tabla 3.4 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 5, con masa constante de perlas de QS, aumentado tiempo de contacto.	48
Tabla 3.5 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 7, con masa constante de perlas de QS.	49
Tabla 3.6 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 7, con masa constante de perlas de QS, aumentado tiempo de contacto.	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Biotransformación del As inorgánico.	12
Figura 1.2 Ciclo del Arsénico en el Ambiente.	14
Figura 1.3 Distribución de arsénico en el mundo.....	16
Figura 1.4 Localidades de México con presencia de Arsénico en aguas subterráneas.	17
Figura 1.5 Estructura de la quitina.	18
Figura 1.6 Producción de los derivados de la quitina.	19
Figura 1.7 Relación estructural entre la quitina, quitano y quitosano.	19
Figura 1.8 Estructura del quitosano.	20
Figura 1.9 Estructura del quelato metálico formado con QS.	21
Figura 1.10 Diferencia entre adsorción y absorción.	25
Figura 1.11 Representación de los tipos generales de isothermas de adsorción de solutos en el medio poroso.....	28
Figura 2.1 Solución de QS.....	34
Figura 2.2 Caja Petri con perlas hechas con jeringa.	35
Figura 2.3 Elaboración de perlas con bureta.	35
Figura 2.4 Medición de pH.....	35
Figura 2.5 Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier.	36
Figura 2.6 Microscopia de Barrido Electrónico.	36
Figura 2.7 Soluciones de As (III) interactuando con las perlas de QS.....	38
Figura 2.8 Cuantificación de muestras de As en el equipo ICP-MS	38
Figura 2.9 Filtración de perlas de QS.	39
Figura 3.1 a) Perlas amorfas, b) Perlas hechas con jeringa hermética, c) Perlas hechas con bureta.....	40

Figura 3.2 a) Perlas antes del secado, b) perlas después del secado.	41
Figura 3.3 Espectros FTIR de QS en polvo y QS en polvo.	41
Figura 3.4 Micrografías perlas de QS a) 50X, b) 70 X, c) 500 X y d) 1000X	42
Figura 3.5 Cinética de adsorción As (III).	43
Figura 3.6 Variación de la capacidad de adsorción de As (III) con respecto al tiempo utilizando perlas de QS.....	44
Figura 3.7 Relación t/q, respecto al tiempo del proceso de adsorción de As (III) utilizando perlas de QS.	45
Figura 3.8 Relación t/q, respecto al tiempo del proceso de adsorción de As (III) utilizando perlas de QS.	46
Figura 3.9 Isotherma de adsorción de As (III) utilizando perlas de QS.....	50
Figura 3.10 Ecuación lineal de Freundlich.....	50

RESUMEN

La contaminación del agua es uno de los mayores problemas ambientales en la actualidad, siendo el arsénico uno de los principales contaminantes de ella, por lo que en el presente trabajo se estudió la capacidad de adsorción que tienen las perlas de quitosano en la adsorción de arsénico. Para el estudio de la cinética se empleó una solución de concentración inicial 0.2 mg/L de As, 0.6 gramos de perlas de quitosano a pH 7. Posteriormente para la obtención de los isoterms se trabajó variando masa de adsorbente y masa de adsorbato, el primero se realizó a una concentración inicial de 0.2 mg/l de As, 0.02 to 0.1 gramos de perlas de QS a pH 5 y pH 7 con tiempo de contacto de 2 horas y 21 horas, mientras que para el segundo caso se emplearon diferentes concentraciones de As con una masa constante de perlas de QS de 0.365 a pH 5 y pH 7, con tiempo de contacto de 2 horas y 21 horas. Finalmente se determinó que la cinética de adsorción es de segundo orden. Para el caso de las isoterms en el primer caso la eficiencia de remoción fue nula a diferencia del segundo caso donde se obtuvo una eficiencia de remoción de 81% a pH 5 con un tiempo de contacto de 21 horas en las muestras con mayor concentración inicial de As. Después se realizó el modelamiento con las isoterms de Langmuir y Freundlich, que para el caso del modelo de Langmuir el ajuste fue deficiente, a diferencia del modelo de Freundlich que tuvo un coeficiente de correlación de 0.8324, y se determinó que la máxima capacidad de adsorción de iones metales de As fue de 0.35 mg/g en un tiempo de contacto de 90 minutos.

ABSTRACT

Water pollution is one of the major environmental problems. Arsenic is one of the main water pollutants there are in our planet. This work studied the adsorption capacity that chitosan beads have over the adsorption of arsenic. For the kinetic study a solution was used at initial As concentrations of 0.2 mg/L, 0.6 chitosan beads at pH 7. Subsequently, an adsorbent mass and an adsorbate mass were used at varying concentrations to obtain the adsorption isotherms. The first case was carried out initial As concentrations of 0.2 mg/L, 0.02 to 0.1 g chitosan beads at pH 5 and pH 7 with contact time of 2 hours and 21 hours; while that the latter case was carried out by varying the adsorbate mass where different concentrations of As were used with a constant mass of chitosan beads of 0.365 at pH 5 and pH 7 with contact time of 2 hours and 21 hours. Finally, adsorption was determined to be of second order. In the isotherm case, the first case showed a non-existent removal efficiency, unlike the second case, in which there was a removal efficiency of 81% at pH 5 with contact time 21 hours in samples with higher initial concentrations of As. After that a modeling was performed by using the Langmuir and Freundlich isotherms, where the Langmuir model fitting was deficient, unlike the Freundlich model, which had a correlation ratio of 0.8324, and the maximum adsorption capacity of metal ions was determined to be of 0.35 mg/g in a contact time of 90 minutes.

INTRODUCCIÓN

Actualmente uno de los mayores problemas a los que nos enfrentamos los seres humanos es la contaminación del agua, este es un líquido de vital importancia para todos los seres vivos, y lamentablemente su contaminación va en aumento causando efectos negativos tanto a nivel económico como social. Recordemos que sólo el 3% del agua total es agua dulce y de éstas más de las dos terceras partes se encuentran congeladas en los glaciares y casquetes helados en los polos y altas montañas.

Desafortunadamente uno de los mayores contaminantes del agua son los metales pesados, tal es el caso del arsénico el cual se encuentra dentro de la lista de metales contaminantes prioritarios enumerados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y por el Registro Internacional de Productos Químicos Potencialmente Tóxicas (IRPTC por sus siglas en inglés), el cual ha sido encontrado en pozos de agua para consumo humano en la zona norte y centro de la república mexicana en regiones como: Zimapán, Hidalgo; Tlamacazapa, Guerrero; Mexicacán, Teocaltiche y San Juan de los Lagos en el estado de Jalisco; la comarca lagunera, zonas mineras de San Antonio-El triunfo en Baja California y Sta. María de la Paz de San Luis Potosí, así como áreas geotermales de Michoacán (Los Azufres) y Puebla (Acoculco y Los Humeros); este metal es altamente tóxico en su estado trivalente, por lo que la exposición a altas concentraciones causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales ya que se le atribuye al desarrollo de diferentes tipos de cáncer (piel, pulmones). El arsénico es muy inestable por lo que su remoción del agua no es un trabajo sencillo, debido a que es muy difícil de detectar por las características organolépticas, ya que las aguas contaminadas con arsénico no presentan color, olor ni sabor alguno.

El método más empleado para remover dicho metal ha sido la adsorción, debido a que este es un método rápido, barato y universal con respecto a otros; además de que se pueden emplear adsorbentes que son más amigables con el ambiente; como el caso del QS, que se obtiene de los desechos de crustáceos por lo que al

mismo tiempo se está aprovechando un residuo para obtener un adsorbente, que tiene como principal propiedad la remoción de metales pesados, debido a que es un buen agente quelante de cationes metálicos a pH más o menos neutros por los grupos funcionales aminas presentes en su estructura; estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas.

El presente trabajo se enfoca en lograr la remoción de As utilizando el QS en polvo modificado en formas de perlas con el fin de brindarle una mayor resistencia química, ya que soporta medio ácido hasta pH 1.5, además de que le proporciona una mayor resistencia mecánica a la fricción por agitación en los procesos *batch*; los experimentos de remoción se realizaron a pH 5 y pH 7; posteriormente se comparara la eficiencia de remoción, el pH óptimo; además de obtenerse el orden de la cinética de adsorción y la isoterma de adsorción.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES



CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

La disponibilidad del agua depende no sólo de la cantidad, sino también de su calidad. Podemos tener agua, pero si esta es contaminada o se encuentra en condiciones tal que no sea acorde con el uso que se le quiere dar, su uso puede ser limitado. Desafortunadamente su contaminación por fuentes naturales o antropogénicas ha ido en aumento, siendo los metales pesados uno de los principales contaminantes que están causando problemas a las personas que se ven obligadas a usar el agua para consumo humano y para el riego de diversas plantas comestibles.

Anteriormente la calidad del agua se calificaba sólo por su aspecto, sabor y olor, pero gracias a los avances científicos y tecnológicos se han desarrollado técnicas analíticas y procesos que son capaces de identificar y remover una amplia lista de compuestos, al grado de que es posible hacer agua “potable” mediante la depuración del agua residual.

Con base a lo expuesto anteriormente se han realizado infinidad de trabajos que muestran diversos procesos de tratamiento de aguas, dichos procesos pueden ser físicos, químicos o biológicos, los principales tratamientos físicos son la separación por gravedad, sistemas de cambio de fase y varias operaciones de filtración, así como la adsorción; mientras que el tratamiento químico consiste en la transformación de los residuos en sustancias menos peligrosas usando técnicas como neutralización, oxidación o reducción y precipitación, finalmente el tratamiento biológico emplea microorganismos con el fin de degradar compuestos orgánicos presentes en el agua.

Como se mencionó la adsorción es un proceso físico, y este ha sido un método muy empleado en el tratamiento de aguas debido a que es rápido, barato y universal, por lo que el desarrollo de adsorbentes de bajo costo han llevado al rápido crecimiento de las líneas de investigación con respecto al uso QS como

adsorbente, un claro ejemplo son los trabajos reportados en la tabla 1.1, ya que ha mostrado ser un buen coagulante en la potabilización de aguas.

Tabla 1.1 Trabajos experimentales sobre QS.

Trabajo	Parámetro	Referencia
Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water.	-Rango de pH 6.8 ± 0.2 -Variación de concentración As (III) y As (V) de 0.2 hasta 50 mg/L.	[Wang, Xu, Chen, Huang, Liu, 2014].
Perlas de quitosano con partículas magnéticas y su aplicación en la adsorción de iones de Cu (II).	pH óptimo en el intervalo de 4.7 a 5.2 -Modelo Langmuir.	[Tapia, Cabrejos, Rojas, Chasquibol, Yarango, Torres y Becerra, 2012].
Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater.	-pH 7 -Modelo Langmuir.	[Gupta, Singh, Nalini, 2009]
Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous médium using chitosan-coated biosorbent.	-pH 4 -Tiempo de agitación: 24 hrs. -Velocidad: 200 rpm	[Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith Edgar D., Haasch R., 2008].
Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal form wáter and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater.	- Variación de pH, obteniéndose como el óptimo pH 5.	[Chen Chih-Yu, Chang Tsu-Hua, Kuo Jong-Tar, Chen Yu-Feng, Chung Ying-Chien, 2008]

1.1 PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA

El agua es el recurso natural más importante del mundo, sin ella no podría existir la vida y las industrias no funcionarían; además de que constituye entre el 70 y 90% de los organismos, es inerte en casi todos los casos y es el medio ideal para que se lleven a cabo la mayor parte de las reacciones en los seres vivos [Ramos et al., 2002]. Debido a que ésta tiene una composición precisa, es fácil identificar los compuestos que son ajenos a ella, sin embargo, la definición de cuáles son contaminantes es difícil, donde la principal barrera entre qué es contaminante y qué es un compuesto benéfico, en muchas ocasiones es cuestión de la cantidad en la que se encuentra una sustancia, valor que no es universal para los seres vivos o usos de ésta [Jiménez, 2001].

A lo largo de la historia el deterioro en la calidad de los diferentes cuerpos de agua (mares, ríos y arroyos) ha sido consecuencia directa del vertido sin previo tratamiento de las aguas residuales municipales, agrícolas e industriales que contienen grandes cantidades de sustancias químicas [Ramos et al., 2002]; por lo que el uso de agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas sigue causando grandes problemas [Manahan, 2007].

De acuerdo a la tabla 1.2 los contaminantes más frecuentes del agua son, materia orgánica, microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, metales pesados, plaguicidas, productos químicos y domésticos y desechos radiactivos, teniendo un impacto principalmente en la salud. De estos, los metales pesados son considerados entre los contaminantes más serios de los ecosistemas acuáticos, ya que generalmente no se eliminan por procesos naturales como los contaminantes orgánicos y estos pueden entrar en las cadenas alimenticias mediante los procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación [García, 2010]. La capacidad nociva de los metales se debe principalmente a que la mayoría de ellos no son biodegradables.

Tabla 1.2 Tipos generales de contaminantes del agua.

Tipo de Contaminante	Impacto
Elementos traza	Salud, biota acuática, toxicidad.
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad.
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionúclidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud Humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancias que dan acidez, alcalinidad, salinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática.
Contaminantes orgánicos traza	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática.
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos.
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna.
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual.
Alcantarillados, residuos humanos y de animales.	Calidad del agua, niveles de oxígeno.
Materia orgánica medida como demanda bioquímica de oxígeno.	Calidad del agua, niveles de oxígeno.
Patógenos	Efectos en la salud
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual.
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer.
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna.
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual.

Fuente: [Manahan, 2007].

1.1.1 ELEMENTOS TRAZA

El término elemento traza o vestigial se refiere a aquellos elementos que existen a niveles muy bajos, de una parte por millón o menos en un sistema dado; y se aplica tanto a elementos como a compuestos químicos. En la tabla 1.3 se citan los elementos trazas más importantes que se han encontrado en las aguas naturales, considerando que algunos de estos están reconocidos como nutrientes requeridos para la vida de plantas y animales incluyendo que algunos son esenciales a concentraciones bajas pero tóxicos a niveles más altos.

Tabla 1.3 Elementos traza presentes en las aguas naturales.

Elemento	Fuentes	Efectos e importancia
Arsénico	Subproductos mineros, residuales químicos	Tóxico, posiblemente carcinogénico.
Berilio	Carbón, residuos industriales	Tóxico
Boro	Carbón, detergentes, residuos líquidos.	Tóxico
Cobre	Recubrimientos metálicos, minería, residuos industriales.	Elementos traza esencial, toxico para las plantas y algas a niveles altos.
Cromo	Recubrimientos metálicos	Esencial cromo Cr(III), tóxico como Cr(VI)
Flúor (F)	Fuentes geológicas naturales	Previene la caída de los dientes a aproximadamente alrededor de 1 mg/L. Tóxico a niveles superiores.
Hierro	Residuos industriales, corrosión, agua ácida de minas, acción microbiana.	Nutriente esencial, daña las piezas sanitarias formando manchas.
Manganeso	Residuos industriales, drenajes o aguas ácidas de las minas, acción microbiana.	Tóxico a las plantas, daña las piezas sanitarias formando manchas.
Mercurio	Residuos industriales, minería y carbón.	Tóxico, se moviliza como compuestos metilados de mercurio por bacterias anaerobias.
Molibdeno	Residuos industriales, fuentes naturales.	Esencial para las plantas, tóxico para los animales.
Plomo	Residuos industriales, minería, combustibles.	Tóxico, dañino a la fauna.
Yodo (I)	Residuos industriales, minería, combustibles.	Tóxico, dañino a la fauna.
Selenio	Fuentes naturales, carbón.	Esencial a bajos niveles, tóxico a niveles superiores.
Zinc	Residuos industriales, recubrimientos de metales.	Elemento esencial, tóxico para las plantas a altos niveles.

Fuente: [Manahan, 2007].

1.1.2 METALES PESADOS

Los metales pesados son aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua, en la tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos de estos, y cabe mencionar que ciertos metales pesados son indispensables en bajas concentraciones, ya que forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto,

zinc, molibdeno, o como el hierro que forma parte de la hemoglobina. Su ausencia causa enfermedades, mientras que su exceso causa intoxicaciones.

Los metales pesados pueden encontrarse en los minerales primarios y coprecipitados con los minerales secundarios. Entiéndase “minerales primarios” como los constituyentes de las rocas y “minerales secundarios” como la cristalización de los productos del intemperismo [Bautista, 1999].

Tabla 1.4 Metales pesados asociados a minerales primarios sulfurosos.

Minerales primarios sulfurosos	Metales pesados asociados
Galena (PbS)	Ag, Au, As, Ba, Bi, Cr, Hg y Ni
Esfarelita (ZnS)	Sb, Sn, Te y Tl
Calcopirita (CuFeS₂)	Ag, Co, Ge, In, Mn, Ni, Se y Sn
Pirita (FeS₂)	Ag, As, Au, Co, Cu, Ni, Pb, Ti y Tl
Arsenopirita	(Co, Mn y Ni)

Fuente: [Bautista, 1999].

1.2 ARSÉNICO (As)

Los compuestos arsenicales tienen una larga historia como agentes medicinales y venenos. Durante la Edad Media, las propiedades tóxicas del arsénico fueron muy utilizadas y el arsénico blanco (trióxido de arsénico) fue el veneno de elección, por su alta toxicidad; mientras que su uso medicinal está limitado a casos avanzados de la enfermedad del sueño y como componente de drogas antiparasitarias de uso tópico [Albores Arnulfo et al., S/A].

Actualmente el arsénico (As) está causando contaminación en el agua; ya que se considera como uno de los elementos más tóxicos que pueden ser encontrados en ésta. Sus niveles son muy variables en el ambiente, debido a que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, este puede sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos. El As es un elemento clasificado como metaloide y comparte sus propiedades con el nitrógeno y el fósforo, los cuales pertenecen al grupo V de

la tabla periódica; tiene número atómico de 33, un peso molecular de 74.922, sus estados de oxidación (-III, 0, III, V), considerándose al Arsenito As (III) 60 veces más tóxico que el arsenato As (V); posiblemente la estabilidad del As (V) en la naturaleza se debe a la ausencia de electrones no compartidos; mientras que el As (III) puede provenir de la reducción biológica del As (V), y predomina en aguas geotermales y en ambientes reductores ver figura 1.1 [Litter et al., 2010] [Albores Arnulfo et al., S/A] [Mukhopadhyay et al., 2002]

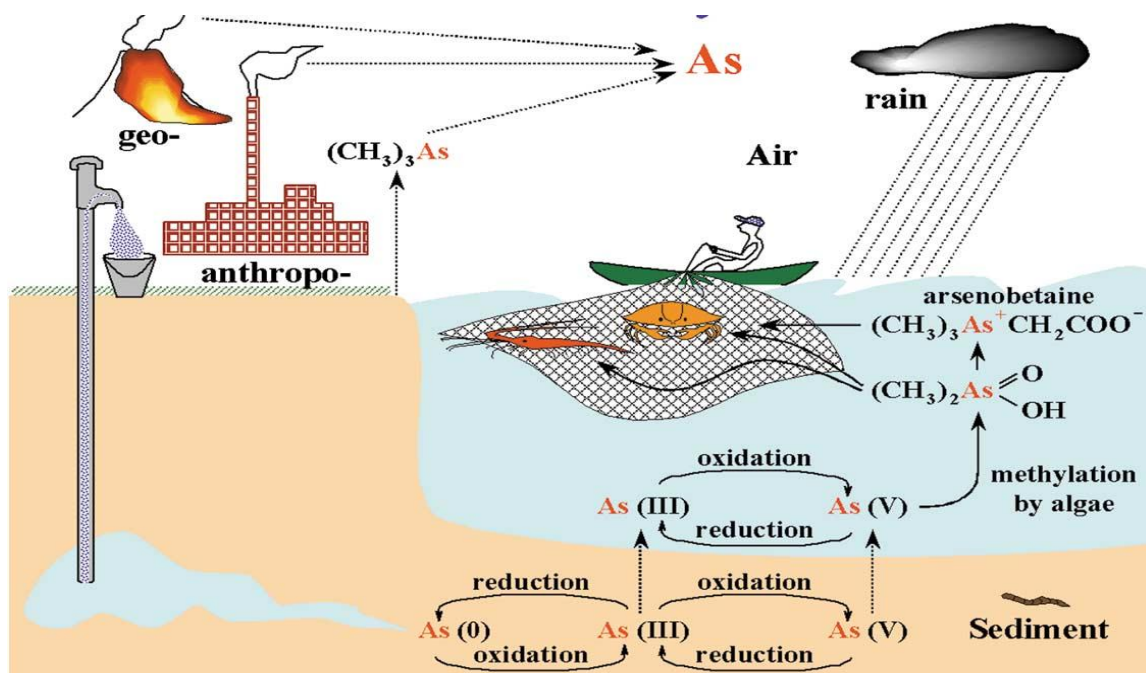


Figura 1.1 Biotransformación del As inorgánico.

Fuente: [Mukhopadhyay et al., 2002]

El As se encuentra en la corteza terrestre de la tierra en una concentración media de 2-5 ppm, y se introduce en grandes cantidades en el medio ambiente debido a la combustión de combustibles fósiles, particularmente del carbón, gran parte del cual alcanza las aguas naturales. Otras fuentes importantes del As son los “jales” o “colas” de las minas; además de que el As es producido como subproducto del

refino o refinación del cobre, oro y plomo, por lo que excede su demanda comercial, causando su acumulación como material de desecho ver figura 1.2. Las condiciones geoquímicas que resultan en la contaminación del agua con arsénico están a menudo asociadas con la presencia de hierro, azufre y materia orgánica en depósitos (aluviales) producidos por el agua [Manahan, 2007].

Las especies químicas más importantes de As son:

- Arseniato y otras formas inorgánicas de As (V)
- Arsenito y otras formas inorgánicas de As (III)
- Formas metiladas de As (V) como el ácido dimetilarsínico (DMA(V)), el monometilarsonato (MMA(V)) y otras formas orgánicas de As (V).
- Formas metiladas de As (III) como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As (III)
- Óxido de trimetilarsina (TMAO(V))
- Arsenobetaína (AB)
- Arsenocolina (AC)
- Cation tetrametilarsonio (TMA⁺)
- Arsenoazúcares
- Arsenolípidos
- Otras especies

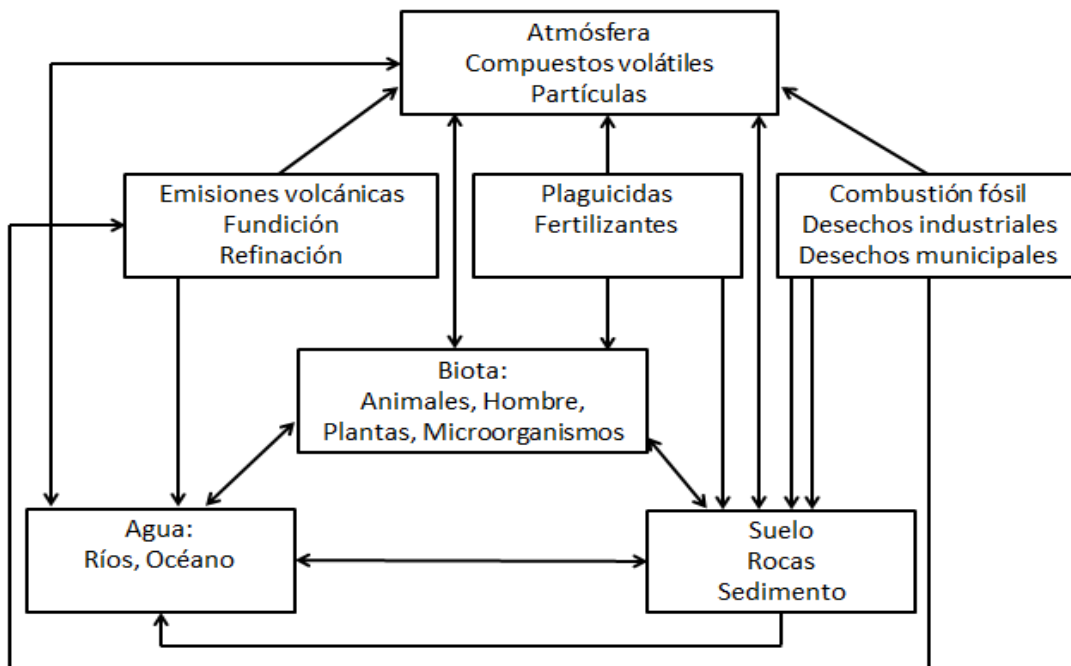


Figura 1.2 Ciclo del Arsénico en el Ambiente.

Fuente: Albores Arnulfo et al., S/A.

1.2.1 MECANISMO DE TRANSPORTE

En los cuerpos lagunares, los metales pesados se pueden encontrar disueltos en el agua en tres distintas formas: Coloidal, partículas minerales y cationes o iones complejos. Las formas coloidales dan lugar a los hidróxidos; las partículas minerales se refieren a todas aquellas partículas sólidas que se encuentran suspendidas en el agua y por último se encuentran las fases disueltas (cationes o iones complejos) las cuales son captadas tanto por los organismos como por arcillas, y es ésta última fase la que ocasiona fijación del metal en el tejido orgánico, debido a la biodisponibilidad que presenta el metal en forma de catión, provocando que el metal interfiera en funciones básicas del organismo. Las vías de transporte por las que los organismos acuáticos incorporan metales pesados son a través de la columna de agua y el alimento ingerido. Una vez que se encuentran dentro del organismo sustituyen algunas funciones de éste como la

inactivación de las enzimas ya que se unen a los grupos sulfhidrilo (-SH), también se enlazan a los grupos carboxilos (-COOH) y aminos (-NH₂) de las proteínas, razón por la cual no son química o biológicamente degradables. Estos contaminantes no sólo se acumulan sino que además resultan a menudo magnificados biológicamente a medida que circulan por los ciclos biogeoquímicos y a lo largo de las cadenas alimenticias [Goldaracena, S/A].

El As es considerado un veneno de carácter protoplasmático que actúa por inhibición de los sistemas enzimáticos, por lo que es responsable de enfermedades cancerígenas en virtud de que es capaz de formar complejos con grupos tioles de las proteínas inhibiendo a competición de piruvato oxidasa por dichos grupos y es capaz de pasar a través de la placenta al sistema metabólico de los fetos [Pérez, 2004]. La exposición al As inorgánico puede causar varios efectos sobre la salud, como irritación del estómago o intestinos, disminución en la producción de glóbulos rojos y blancos, cambios en la piel e irritación de los pulmones. Se sugiere que la toma de significantes cantidades de As inorgánico puede intensificar las posibilidades de desarrollar cáncer, especialmente de piel, pulmón, hígado o linfa, como se mencionó anteriormente.

Este elemento no es esencial para el cuerpo humano, pero desafortunadamente los humanos pueden ser expuestos a través de la comida, agua y aire; también puede ocurrir al contacto con la piel o agua contaminada con As y aunque los niveles de As en la comida son bastantes bajos, por lo que no es añadido debido a su toxicidad, pero los niveles de As en peces y mariscos puede ser alta, porque los peces adsorben As del agua donde viven.

La contaminación por As llega a ser un tema amplio debido al fácil esparcimiento de este metaloide. El As permanece inmóvil siempre y cuando no haya intervención de las actividades humanas tales como la minería y las fundiciones de metales, aunque también el As se ha movilizado de forma natural y puede ahora ser encontrado en muchos lugares donde antes no existía, siendo el arsenito el estado más móvil. Las concentraciones del As inorgánico que está

actualmente presente en aguas superficiales aumenta la posibilidad de alterar el material genético de los peces.

1.2.2 DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN MÉXICO Y EL MUNDO

Los casos por envenenamiento con arsénico a través del agua han sido reportados a lo largo de la historia. En 1937 Wyllie reportó que el agua de los pozos profundos en las Montañas rocosas en el área de Ontario, Canadá contenía gran cantidad de arsénico en forma de arsenato ferroso, dos años después Grimmet y McIntosh observaron y reportaron contaminación de aguas subterráneas por arsénico mostrando efectos sobre la salud del ganado en Nueva Zelanda, posteriormente en 1961 en este mismo país se encontraron altos niveles de arsénico en aguas de áreas de actividad termal [Ali et al., 2011]

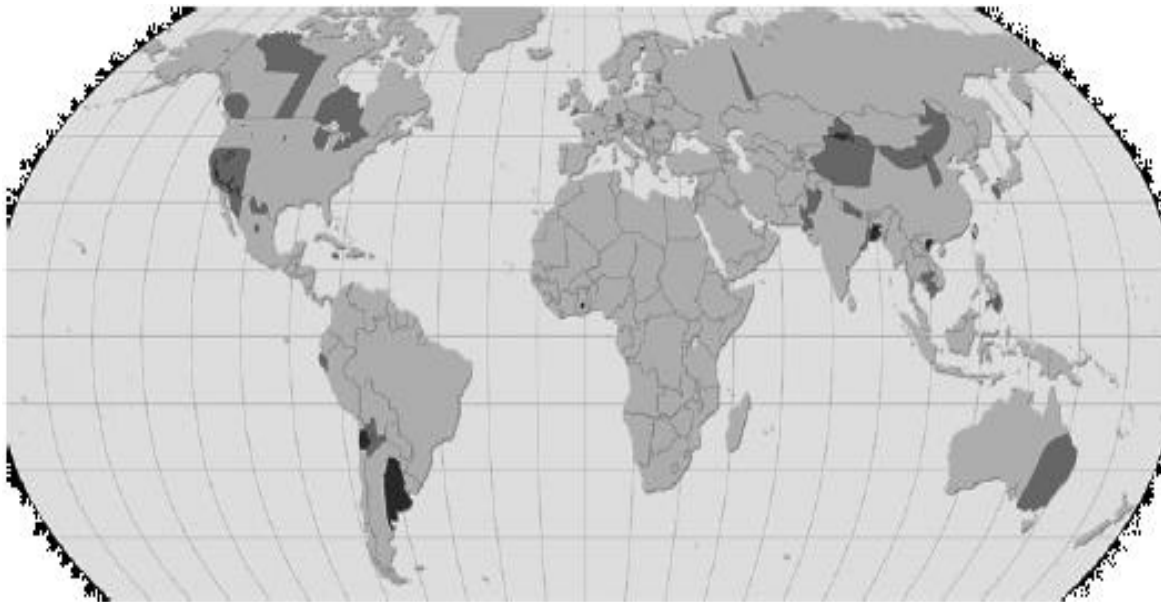


Figura 1.3 Distribución de arsénico en el mundo.

Fuente: Ali et al., 2011.

En la figura 1.3 se presenta un planisferio con los diferentes países que tienen presencia de arsénico, las zonas de color más oscuras son las que tienen altas

concentraciones de arsénico, mientras que las de color ligero son las de bajas concentraciones.

En México la presencia de arsénico, se debe principalmente a que se encuentra dentro del cinturón volcánico, con suelos ricos en este metaloide el cual contamina los mantos freáticos, considerándose también otra posible fuente de contaminación el uso de plaguicidas [Zambrano et al., 2011].



Figura 1.4 Localidades de México con presencia de Arsénico en aguas subterráneas.
Fuente: [Cortés et al., S/A]

Como se observa en la figura 1.4 en la parte noroeste y central de México, es donde se han encontrado más altas concentraciones de Arsénico. Siendo los habitantes de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León y Puebla los más expuestos a consumir agua contaminada con dicho metaloide.

1.3 QUITINA Y QUITOSANO

“La quitina (del griego *tunic*, envoltura) se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza y después de la celulosa, es el segundo polisacárido más abundante” [Lárez, 2006]. Siendo el principal componente de los exoesqueletos de crustáceos e insectos, también se encuentra en las paredes celulares de ciertos hongos como los ascomicetos, zigomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos, y en algas como las diatomeas. Es de tonalidad blanca-amarillenta, rígida y no elástica. Su nombre sistemático es β (1-4) -2 acetamido-2 desoxi-D-glucosa (figura 1.5).

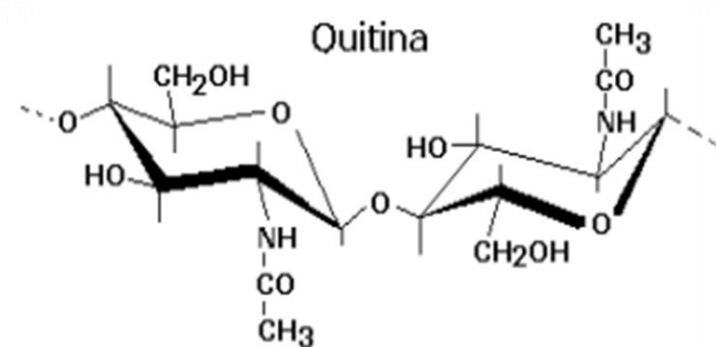


Figura 1.5 Estructura de la quitina.
Fuente: [Lárez, 2003].

La producción industrial de este biomaterial prácticamente se basa en el tratamiento del caparazón de diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas y cangrejos) debido a la facilidad de encontrar estos materiales como desecho de las plantas procesadoras de estas especies. En la figura 1.6 se muestra un esquema para la producción de los derivados de la quitina.

Cabe mencionar que sus aplicaciones son restringidas, ya que la quitina es insoluble en agua, en medios ácidos y en solventes orgánicos, es por ello que se somete al proceso de desacetilación el cual consiste en hidrolizarla en medio alcalino, usualmente con hidróxido de sodio o de potasio a altas temperaturas, transformándola en QS figura 1.8, un compuesto que exhibe características fisicoquímicas de notable interés, tales como elevada proporción de grupos amino

libres, mayor solubilidad comparada con la quitina, biocompatibilidad y biodegradabilidad, lo cual hace que presente múltiples aplicaciones [Balanta, 2010]. Aunque el QS puede encontrarse en forma natural en las paredes celulares en algunas plantas y hongos, la fuente más importante de este a nivel industrial lo constituye la quitina.

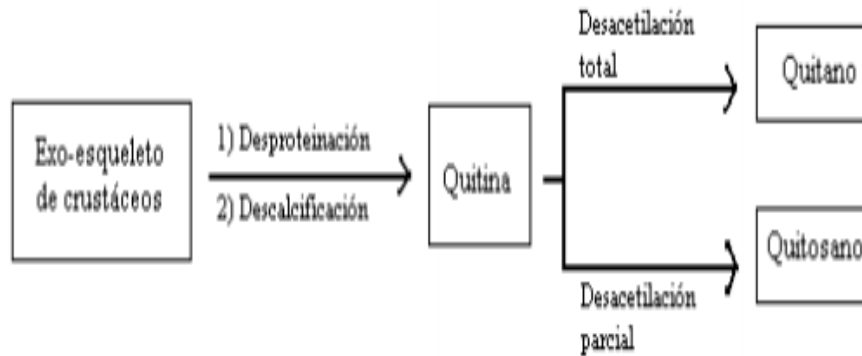


Figura 1.6 Producción de los derivados de la quitina.
Fuente: [Lárez, 2003].

En la figura 1.7 podemos observar la relación estructural de la quitina con sus derivados.

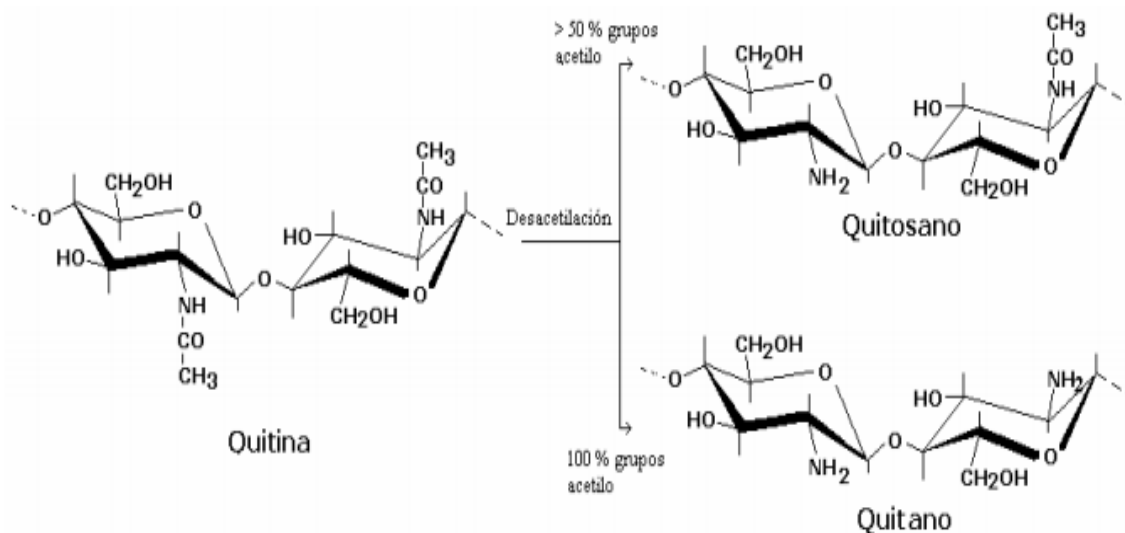


Figura 1.7 Relación estructural entre la quitina, quitano y quitosano.
Fuente: [Lárez, 2003].

La capacidad del QS, para absorber metales presentes y disueltos en los medios acuosos depende directamente de aspectos físicos, el tipo de estado en que se encuentre, así como también de aspectos mecánicos que hacen referencia al tiempo de contacto con el medio a ser aplicado [Rinaudo, 2006].

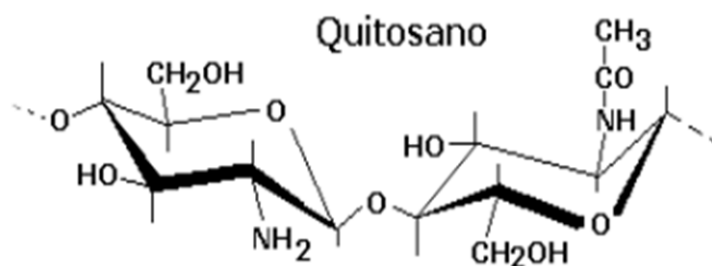


Figura 1.8 Estructura del quitosano.

Fuente: [Lárez, 2003].

Con el fin de mejorar su capacidad como adsorbente y su velocidad de adsorción, se le realizan modificaciones físicas y químicas, por lo que el QS se encuentra disponible como material molido en forma de partículas o polvo, precipitado como escamas, microcristalino o en forma de perlas de mayor porosidad. Un QS en perlas y entrecruzado tiene resistencia química en medio ácido hasta pH 1,5 y mayor resistencia mecánica a la fricción por agitación en los procesos de *batch*.

El QS en perlas y entrecruzado provee los mejores resultados según el valor q_m respecto a otros adsorbentes, para el caso de adsorción del cromo ver tabla 1.5. El entrecruzamiento del biopolímero sólo mejora la resistencia al medio ácido. La adsorción es entonces predominantemente superficial en ambos casos, a diferencia del QS en forma de perlas donde el proceso es “intraparticular o de poro”. A pH 3 el QS posee sitios de adsorción mayormente iónicos $-NH_3^+$ [Flores, 2001].

Tabla 1.5 Diferencia de capacidad adsorción entre varios adsorbentes.

Adsorbente	q_m (mg Cr /g)
Quitosano en perla y entrecruzado	75
Quitosano en escamas	32
Fibras de palma prensadas	29
Cabello humano	27
Cáscara de nuez de coco	14

Fuente: [Flores, 2001].

1.3.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL QUITOSANO (QS).

La presencia de grupos amino en la estructura de la molécula de QS, convierte a este polímero en un polieléctrolito catiónico natural con un pK_a de alrededor de 6.5, lo que le confiere propiedades muy particulares. Además, la presencia de los grupos amino e hidroxilo, permite su fácil modificación química figura 1.9.

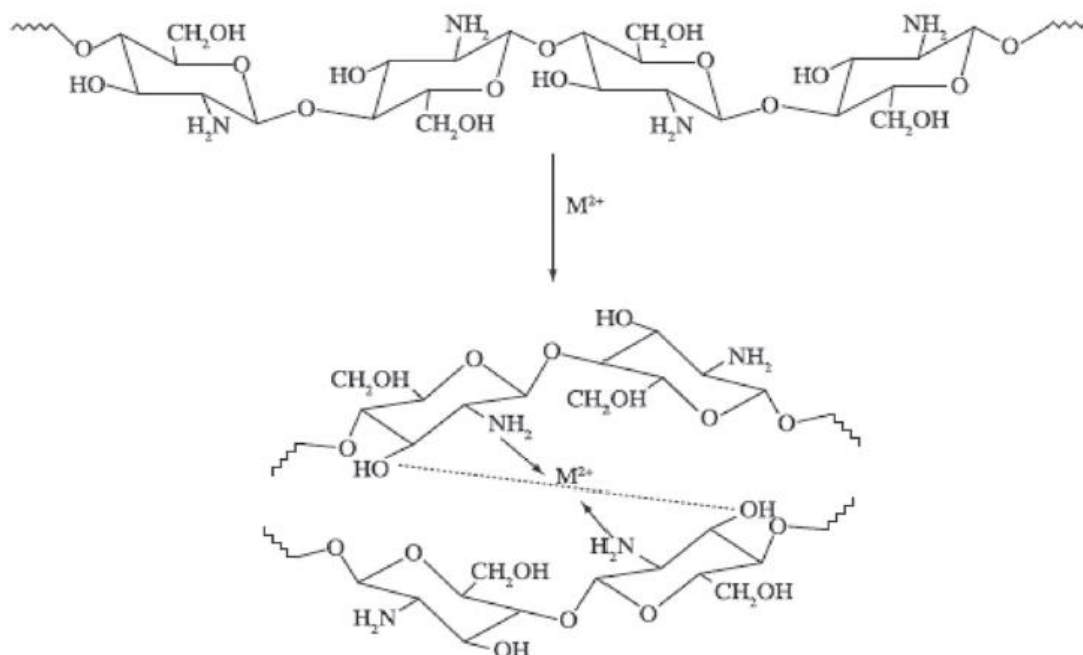


Figura 1.9 Estructura del quelato metálico formado con QS.

Fuente: [Wang, 2005].

En la tabla 1.6, se presentan las principales propiedades fisicoquímicas del QS, las cuales están estrechamente relacionadas.

Tabla 1.6 Propiedades fisicoquímicas del quitosano.

Propiedad	
Peso molecular	Afecta las propiedades físicas y químicas del quitosano, así como su funcionalidad, y determina en gran parte la solubilidad y la viscosidad del mismo.
Grado de desacetilación	Consiste en el porcentaje de grupos aminos libres en el quitosano, es la característica que permite la solubilidad de la molécula, su bioactividad así como en el desempeño de muchas aplicaciones del polímero. La versatilidad del quitosano depende mayormente de la alta reactividad química de los grupos amino en la molécula.
Viscosidad	El quitosano forma soluciones viscosas en varios ácidos orgánicos. La viscosidad de la solución obtenida depende del peso molecular, grado de desacetilación, concentración, temperatura, pH, fuerza iónica y el solvente ácido utilizado. La determinación de la viscosidad permite una aproximación al peso molecular del quitosano.
Solubilidad	El quitosano es insoluble en agua pura y en solventes orgánicos, pero es soluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos orgánicos y minerales a condiciones específicas.

Fuente: [Martínez, 2009]

El QS tiene importante aplicación en el tratamiento de aguas residuales, debido a que remueve los sólidos suspendidos, ya sea desechos del procesamiento de vegetales o iones metálicos provenientes de industrias químicas como el plomo, cadmio, mercurio y cobre.

La eficiencia de dicho proceso, dependerá mayormente del pH en el que se encuentre el QS, aunque también pueden intervenir factores como la cantidad y calidad del mismo, así como la concentración y tamaño de la partícula a separar.

En la tabla 1.7 se presentan algunas aplicaciones del QS en diferentes industrias:

Tabla 1.7 Aplicaciones del quitosano en diferentes industrias.

Industria	Aplicaciones
Agricultura	Sistemas liberadores de fertilizantes Aditivo para alimentos de animales. Formulación de pesticidas.
Medicina	Para acelerar el saneamiento de heridas. Suturas biodegradables. Sistemas liberadores de fármacos.
Tratamientos de aguas	Sustancias ambientalmente amigables, Coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad, floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites de pescado; capturas de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas. Algunos copolímeros de injertos del quitosano muestran alta efectividad para remover metales pesados, especialmente los derivados de ácidos alquenodióicos. Agentes filtrantes para piscinas y spas.
Cosméticos	Cápsulas para adelgazar. Aditivo bactericida en jabones. Espumas de afeitarse. Cremas para la piel y el cuerpo.

Fuente: [Lárez, 2003], [Martínez, 2009].

1.4 DEFINICIÓN DE ADSORCIÓN

Como respuesta a la contaminación en los cuerpos de agua, se han desarrollado procedimientos para tratar de contrarrestar el problema. Entre los cuales se encuentra la adsorción, que se define como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, en donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases [Galindo, 2012].

Si en el sistema hay más de una fase presente el régimen es heterogéneo y a la región que separa ambas fases se le denomina interfaz. Si el sistema consiste en un sólido en contacto con un gas la interfaz se establece como una interfaz sólido-gas; pero si el sólido está en contacto con una solución la interfaz recibe el nombre de sólido-líquido. El fenómeno de adsorción está limitado a la superficie expuesta del sólido y se distingue del de absorción pues el adsorbato (especie que adsorbe) no penetra al interior del material (figura 1.10) [Bottani, 2006].

El sólido recibe el nombre de adsorbente y el componente que se absorbe en él se denomina adsorbato. Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato en solución y la superficie del adsorbente, la adsorción se clasifica en física y química. La adsorción física es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones intermoleculares débiles entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Las interacciones puede ser electrostáticas de los tipos siguientes: ión-ión, ión-dipolo y dipolo-dipolo. Donde las interacciones de Van de Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas debidas a interacciones dipolares y comprenden los tipos de fuerzas siguientes: dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo-inducido, siendo estas últimas las más débiles y mejor conocidas como fuerzas de dispersión de London [Litter et al., 2010]

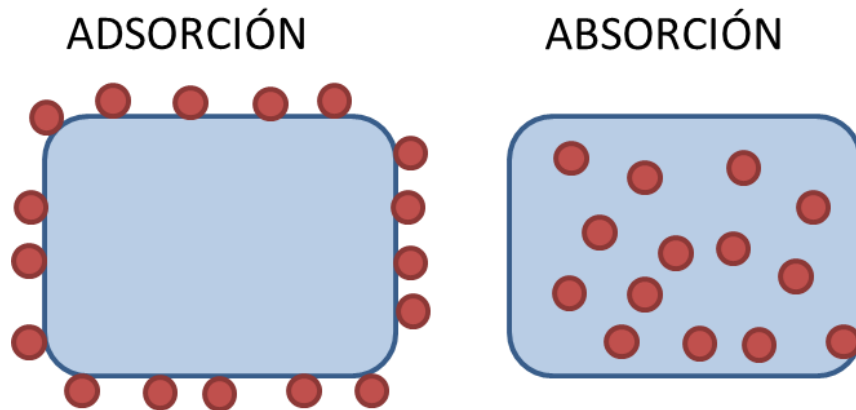


Figura 1.10 Diferencia entre adsorción y absorción.

Un adsorbente deberá tener una gran capacidad de adsorción y rápida velocidad de adsorción.

Algunas de las características que deben tener los adsorbentes son:

- Gran área superficial o volumen de microporos.
- Estructura porosa para que las moléculas del adsorbato se transporten a los sitios activos.

Para el tratamiento de agua se usan diversos adsorbentes como: Carbón activado, resinas adsorbentes de intercambio iónico, óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, alúmina activada y arenas.

Pero en la búsqueda de aplicar procesos más amigables con el medio ambiente surge la bioadsorción, esta es una propiedad de superficie mediante la cual ciertos sólidos de origen biológico o bioadsorbentes captan con preferencia determinados metales de una solución concentrándolos en su superficie; siendo el QS uno de los más aplicados.

1.4.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La difusión molecular es uno de los distintos fenómenos que contribuyen al establecimiento de las velocidades de transferencia de los materiales adsorbidos desde los lugares exteriores de un adsorbente poroso a las superficies que bordean los espacios porosos más internos. Para muchas de las aplicaciones de la adsorción y del intercambio iónico, la velocidad de transporte entre partículas gobierna la eliminación del soluto de una solución [Weber, 1979].

La cinética de adsorción está controlada por la velocidad de difusión molecular y la energía de activación de la reacción en la interfase sólido-líquido; la reacción de adsorción en sí suele ser relativamente rápida, ya que la mayoría de los experimentos de adsorción aseguran un contacto bastante efectivo, por lo que este proceso se podría llamar “adsorción rápida”, mientras que por otra parte la “adsorción lenta” en la que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio puede llegar a ser de varios días o de incluso meses; esto se puede deber a la existencia de sitios de adsorción de elevada energía de activación [Cruz-Guzmán, 2007].

El tiempo de permanencia en la superficie puede incrementarse sustancialmente con la formación de micelas bidimensionales en la película adsorbida, y así se inhibe la difusión libre.

Los procesos de bioadsorción generalmente están dados por una ecuación de segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2ad}q_m^2} + \frac{1}{q_m}t \dots (1)$$

$$q_t = \frac{q_m^2 kt}{1 + q_m kt} \dots (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_m q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \dots (3)$$

Donde K_m es la constante de velocidad de adsorción (g/mg*min) y q_m la máxima capacidad de adsorción. [Sánchez et al., 2008].

1.4.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

La adsorción logra el equilibrio cuando la concentración del soluto retenido por el adsorbente (q) y la del soluto en solución (C) no sufren mayores variaciones en el tiempo para las condiciones del proceso (equilibrio químico) [Flores, 2001].

Para determinar la cantidad de sustancia retenida por gramo de adsorbente se utiliza la ecuación (4) [Tapia, 2012] [Larenas, 2008].

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} V \dots (4)$$

Donde:

q = Capacidad de la adsorción de la biomasa en el equilibrio (mg/g).

C_i = Concentración inicial de la solución (mg/L).

C_e = Concentración después del proceso de adsorción (mg/L).

V = Volumen de la solución utilizada para realizar el proceso de adsorción (L).

m = Masa del adsorbente (g).

1.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la interpretación de los procesos adsorptivos se emplean isoterms de adsorción las cuáles describen la relación de actividad o equilibrio entre el soluto cualquiera en la solución y el adsorbente (matriz del medio poroso) bajo condiciones fisicoquímicas determinadas. Con la forma de la curva de adsorción se puede definir las posibilidades de que ocurra la adsorción, como se puede apreciar en la figura 1.11

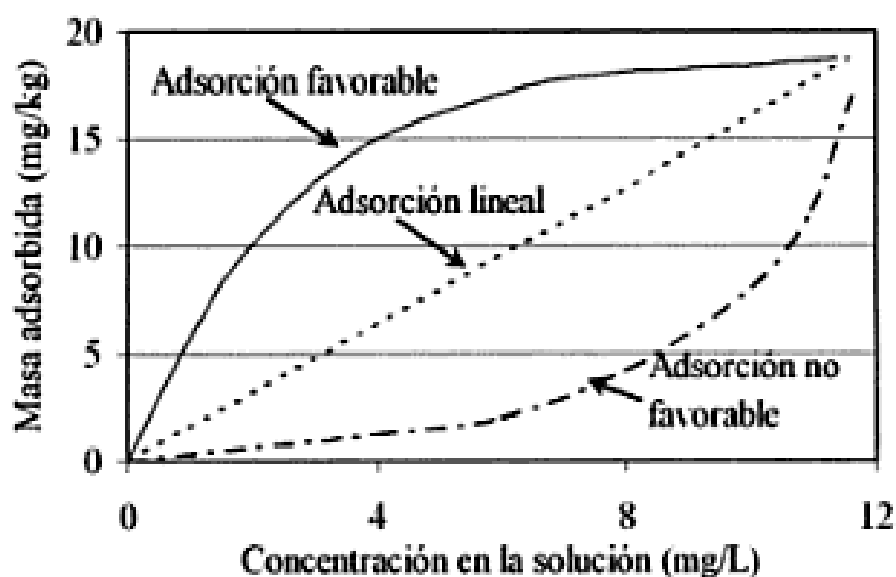


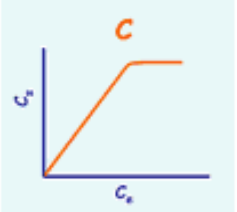
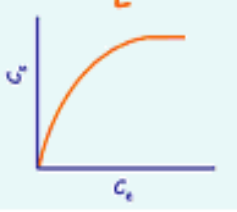
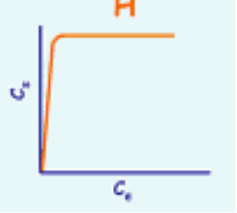

Figura 1.11 Representación de los tipos generales de isoterms de adsorción de solutos en el medio poroso.

Fuente: [Rodríguez, 2006].

El proceso de adsorción de los solutos orgánicos e inorgánicos se describen mediante 4 tipos o clases fundamentales de isoterms y subgrupos, basándose está clasificación en la forma inicial de la pendiente, mientras que los distintos subgrupos se basan en las posibles formas de la parte superior de la curva las cuales describen la isoterma de cada soluto [Rodríguez, 2006], es decir, la forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie del adsorbente [Giles et al, 1960]. Siendo las más aplicables para el QS, las isoterms de Langmuir e isoterms de

Freundlich [Flores, 2001]. En la tabla 1.8 se ejemplifican los cuatros tipos de isothermas y sus características.

Tabla 1.8 Tipos de isothermas y sus características.

Tipo de isoterma	Características
 <p data-bbox="256 730 440 762">Tipo C o Lineal</p>	<p data-bbox="500 457 1403 569">La masa del soluto en la solución acuosa y la masa del soluto adsorbida en la matriz sólida se mantienen en equilibrio, sin que se pueda especificar los mecanismos de adsorción entre el soluto y el adsorbente.</p> <p data-bbox="500 579 1403 695">La existencia de este tipo de isoterma es indicativo de que los sitios de adsorción permanecen constantes, es decir, que a medida que se adsorbe el soluto, más sitios de adsorción se van creando.</p> <p data-bbox="508 705 708 737">[Rodríguez, 2006].</p>
 <p data-bbox="310 1024 389 1056">Tipo L</p>	<p data-bbox="500 783 1403 1056">Son indicativos de una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, lo cual va decreciendo en la medida que se incrementa la concentración; debido a una disminución en los sitios de adsorción termina convirtiéndose en una meseta plana al ser cubierto completamente el adsorbente por el soluto. La curvatura inicial indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas del soluto encuentren sitios de adsorción vacantes [Cruz-Guzmán, 2007].</p>
 <p data-bbox="310 1346 389 1377">Tipo H</p>	<p data-bbox="500 1115 1403 1230">Se considera un caso especial de las isothermas tipo "L" en la que el soluto tiene alta afinidad por el adsorbente que para disoluciones diluidas la adsorción es total [Cruz-Guzmán, 2007].</p> <p data-bbox="500 1241 1403 1304">La parte inicial de la curva es inicialmente completamente vertical ya que el soluto en la solución es completamente adsorbido [Rodríguez, 2006].</p>
 <p data-bbox="302 1833 397 1864">Tipo S</p>	<p data-bbox="500 1392 1403 1549">Se presenta cuando se da interacción específica entre el soluto y el adsorbente, cuando existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o cuando las moléculas del soluto y las del disolvente compiten por los sitios de adsorción del adsorbente.</p> <p data-bbox="500 1560 1403 1623">La curvatura inicial indica que la adsorción está facilitada a elevadas concentraciones de soluto [Cruz-Guzmán, 2007].</p> <p data-bbox="500 1633 1263 1665">Este tipo de isothermas es característico para determinadas condiciones:</p> <ul data-bbox="500 1675 1403 1875" style="list-style-type: none"> -Las moléculas del soluto son monofuncionales. -Cuando existe una atracción intermolecular moderada, causando esto la formación de paquetes en forma regular en la superficie del sólido que realiza la adsorción. -En caso de fuerte competencia por los sitios de adsorción entre las moléculas del soluto y las del solvente u de otra especie [Rodríguez, 2006].

1.5.1 ISOTERMA DE LANGMUIR.

Fue desarrollada en 1918 sobre la base de principios de equilibrio dinámico (cinético); y se aplicó primero a sistemas sólido-gas, posteriormente se extendió a los sistemas sólido-líquido.

Explican la mayoría de los procesos de adsorción de interés ambiental; y suele ajustar bien los datos de adsorción de iones metálicos en superficies minerales.

La isoterma de Langmuir se basa en un modelo muy simple en el que se considera una superficie idealmente limpia y homogénea, donde todos los sitios activos son equivalentes.

La forma linealizada de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{bq_{m\acute{a}x.}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x.}} \dots (5)$$

Donde:

$q_{m\acute{a}x.}$ = Máxima cantidad de sustancia retenida por gramo de adsorbente.

b = Constante de equilibrio.

La constante **b** de Langmuir describe la fuerza de la interacción bioadsorbente-soluto y la estabilidad del producto de la adsorción [Flores, 2001]. Es decir representa la afinidad que hay entre los iones del metal con los centros de adsorción del adsorbente [Tapia, 2012].

1.5.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH.

Es adecuada en el caso de la adsorción de compuestos orgánicos, como pesticidas, en la fase sólida mineral del suelo.

La isoterma de Freundlich tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie, y se expresa de acuerdo a la ecuación 6:

$$q = K_F C_e^{1/n} \dots (6)$$

Donde,

K_F es la constante de adsorción de Freundlich

$1/n$ = Parámetro adimensional de heterogeneidad e indica cuanto se desvía la isoterma de la linealidad.

Transformando la ecuación (6) a una forma lineal se tiene:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \dots (7)$$

Se representa graficando $\log q$ vs $\log C_e$ donde la pendiente de la recta es el valor de $1/n$ y el corte con el eje de ordenadas es el valor de $\log C_e$.

1.6 LEGISLACIÓN

La investigación sobre la exposición al arsénico incrementó notablemente a partir de los accidentes de Bangladesh y el Oeste de Bengala, en los cuales cerca de 76 millones de personas consumen agua que contiene elevadas concentraciones de arsénico (50 a 3500 $\mu\text{g/L}$).

Conforme pasó el tiempo se dieron cuenta de que la exposición al arsénico en altas concentraciones es tóxico, por lo que en enero del 2001 la EPA redujo la cantidad de arsénico admisible en el agua potable pública de 50 miligramos/L a 10 $\mu\text{g/L}$, cumpliéndose con esta disposición a partir de enero del 2006 [Zuñiga, 2009].

Los límites máximos permisibles nacionales e internacionales de concentración de arsénico se detallan en la tabla 1.9

Tabla1. 9 Límites máximos permisibles en normas y organizaciones.

Norma/Organización	[As] mgL^{-1}
OMS (Organización mundial de la salud)	0.01
Normas para el agua potable en los E.E.U.U.promulgadas por United States Public Health Service (USPHS)	Límite máximo permisible 0.05 Límite máximo recomendado 0.01
International Standards for Drinking Water 3a Edición, (1971)	0.05 Algunos países de América Latina 0.2
Libro European Standards for drinking Water de la OMS	0.2
NOM-127-SSA-1994	0.01 Para México 0.025
NOM-001-SEMARNAT-1996	0.2

CAPÍTULO II

MATERIALES Y
MÉTODOS



CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo experimental de la presente tesis se dividió en dos etapas, por lo que a continuación se describen las técnicas y procedimientos experimentales empleados, además de los reactivos y equipos.

2.1 ETAPA 1: OBTENCIÓN DE PERLAS DE QUITOSANO

REACTIVOS

-Quitosano Marca SIGMA 85% Desacetilación.

-Ácido acético 4%. Marca Merck

-Hidróxido de Sodio (NaOH) 2.5 N

-Trióxido de arsénico Marca J.T. Baker

EQUIPOS

-Parilla eléctrica Marca Thermo Scientific.

-Potenciómetro Marca Thermo Scientific.

-Horno de secado Marca Boekel Scientific.

-Microscopio electrónico de barrido marca JSM modelo 6610LV.

-Espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR) marca Vertex 70.

- Espectrometrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) marca Varian Modelo 730-ES.

PROCEDIMIENTO

El QS se modifica en forma de perlas, con el fin de aumentarle su resistencia química en medio ácido y darle una mayor resistencia mecánica a la fricción por agitación.

Etapa 1. Obtención de perlas de QS. Se utiliza QS comercial marca SIGMA con un 85% de desacetilación.

-Se prepara una solución de QS al 3%, dicha solución se agita durante una hora a una velocidad de 60 rpm Figura 2.1 y se deja reposar hasta que desaparecieron las burbujas.



Figura 2.1 Solución de QS.

-Se coloca solución de NaOH 2.5N en una caja Petri y posteriormente por goteo se adiciona la solución de QS al 3%.

Cabe mencionar que primero se hicieron pruebas con jeringas de diferentes tamaños, con el fin de obtener un tamaño de perla más homogénea, mencionando que el control de tamaño fue muy complicado figura 2.2, por lo que se prosiguió a hacer pruebas con una bureta figura 2.3 lográndose obtener perlas más homogéneas, la solución de NaOH 2.5N se mantuvo a una velocidad de 238 rpm.



Figura 2.2 Caja Petri con perlas hechas con jeringa.



Figura 2.3 Elaboración de perlas con bureta.

-Se filtran las perlas y se lavan hasta obtener un pH neutro.



Figura 2.4 Medición de pH.

-Se secan en un horno de secado a 40 °C durante 1 hora.

2.1.1 Caracterización de las perlas.

Empleando un Espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR) marca Vertex 70 figura 2.5 se determinan los grupos funcionales presentes, con el fin de observar si el QS sufrió modificaciones en su estructura por la modificación del polvo en perlas, por otro lado para conocer su morfología se utiliza un microscopio electrónico de barrido marca JSM modelo 6610LV figura 2.6.



Figura 2.5 Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier.

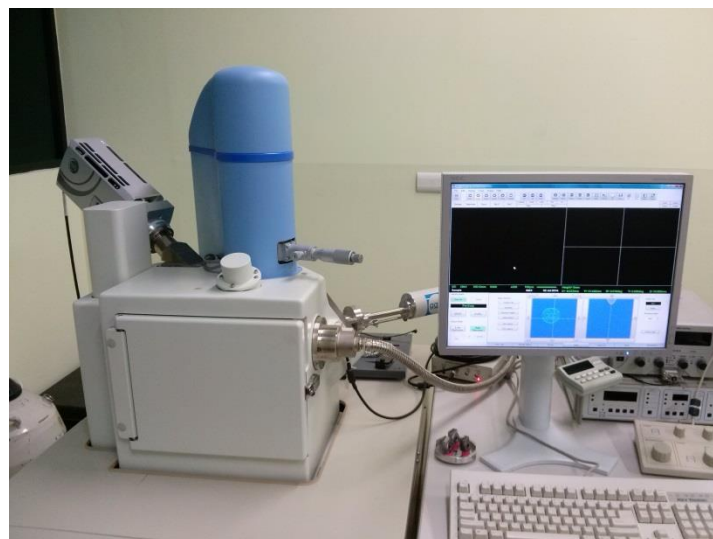


Figura 2.6 Microscopia de Barrido Electrónico.

2.2 ETAPA 2. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE ARSÉNICO.

2.2.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

- Se prepara un litro de solución de arsénico a 0.2 mg/L y se ajusta a un pH neutro.
- Se le agregan 0.6 gramos de perlas de quitosano, y posteriormente se somete a una agitación de 525 rpm a temperatura ambiente. (figura 2.7)
- Se extraen 5 ml de solución a los 1,5, 10, 15, 30, 60 y 90 minutos.
- Se procede a determinar la concentración de arsénico por el método de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) usando el equipo marca Varian modelo 730 ES (figura 2.8)

2.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

VARIANDO MASA DE ADSORBENTE.

- Se prepara un litro de solución de arsénico a 0.2 mg/L, de los cuales 500 ml se ajustaron a pH de 5 con solución de HCl, mientras que los otros 500 ml se ajustaron a pH neutro
- Los 500ml de solución a pH se separan en 5 matraces de 100 ml cada uno, y se agregan 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.1 gramos de perlas de quitosano respectivamente. Se realiza el mismo procedimiento para los 500 ml de solución a pH neutro.
- Las condiciones para el tratamiento de las soluciones fueron a temperatura ambiente, agitación de 525 rpm durante 1 hora.
- Se filtran las perlas y se procede a determinar la concentración de arsénico por el método de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) usando el equipo marca Varian modelo 730 ES (figura 2.9)



Figura 2.7 Soluciones de As (III) interactuando con las perlas de QS.



Figura 2.8 Cuantificación de muestras de As en el equipo ICP-MS

VARIANDO CONCENTRACIÓN DEL ADSORBATO.

- Se preparan 10 soluciones de arsénico a diferentes concentraciones de las cuales cinco muestras se ajustaron a pH 5 y las otras cinco a pH 7. A cada matraz se les adicionan 0.365 gramos de perlas de QS.
- Las condiciones para el tratamiento de las soluciones son a temperatura ambiente, agitación de 525 rpm durante 2 horas.
- Se filtran las perlas y se procede a determinar la concentración de arsénico por el método de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) se usa el equipo marca Varian modelo 730 ES.



Figura 2.9 Filtración de perlas de QS.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN



CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención perlas de Quitosano.

Como se puede apreciar en la figura 3.1a las primeras perlas que se obtuvieron fueron completamente irregulares en forma y tamaño, debido a que el control del goteo de la jeringa fue un poco complicado, esto pudo deberse a que la primera solución preparada tenía alta viscosidad, mientras que en la figura 3.1b empleando una solución menos viscosa se puede apreciar que las formas de las perlas son ligeramente más homogéneas y para finalizar en la figura 3.1c se observa que con el uso de la bureta las perlas tuvieron un tamaño y forma mucho más homogénea.

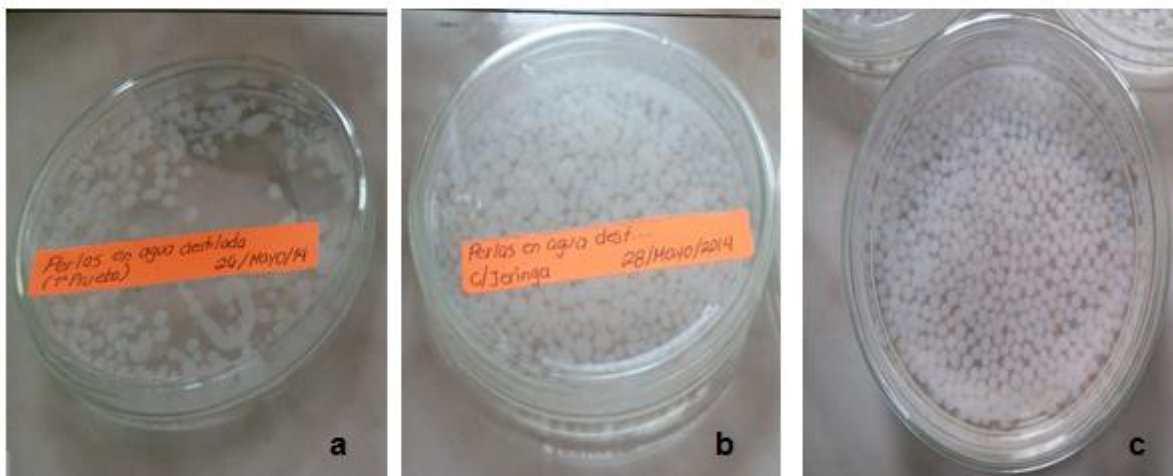


Figura 3.1 a) Perlas amorfas, b) Perlas hechas con jeringa hermética, c) Perlas hechas con bureta.

En la figura 3.2 se muestra un acercamiento para el cálculo del diámetro aproximado, cabe mencionar que las perlas estaban en agua destilada, estimándose un diámetro de 4 mm (figura 3.2 a), posteriormente cuando se sometieron al secado disminuyeron de tamaño, quedando con diámetros menores a 1mm (figura 3.2b), esta reducción en tamaño representa una ventaja ya que para el proceso de adsorción entre más pequeñas sean mejor es el contacto con el soluto presente en la solución.

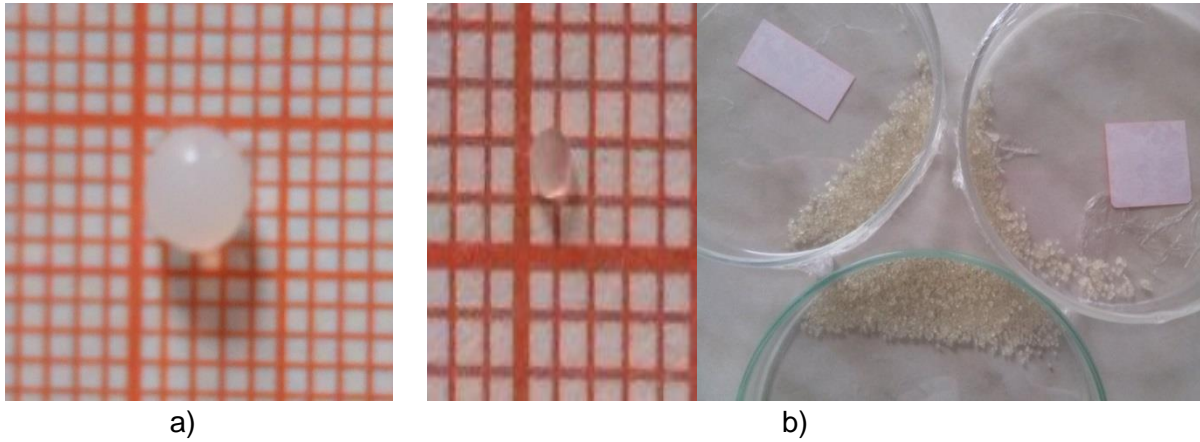


Figura 3.2 a) Perlas antes del secado, b) perlas después del secado.

3.1.1 Caracterización de las perlas

Espectroscopia de Infrarrojo. En la figura 3.3 se muestran los espectros tanto del polvo de quitosano como de las perlas, como puede observarse ambos presentan una banda en la región de los 3300 cm^{-1} , la cual se atribuye al estiramiento del grupo amina; mientras que la que aparece a los 1641 cm^{-1} origina la flexión del enlace N-H de la amina y finalmente el pico a los 1027 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-OH de un alcohol primario.

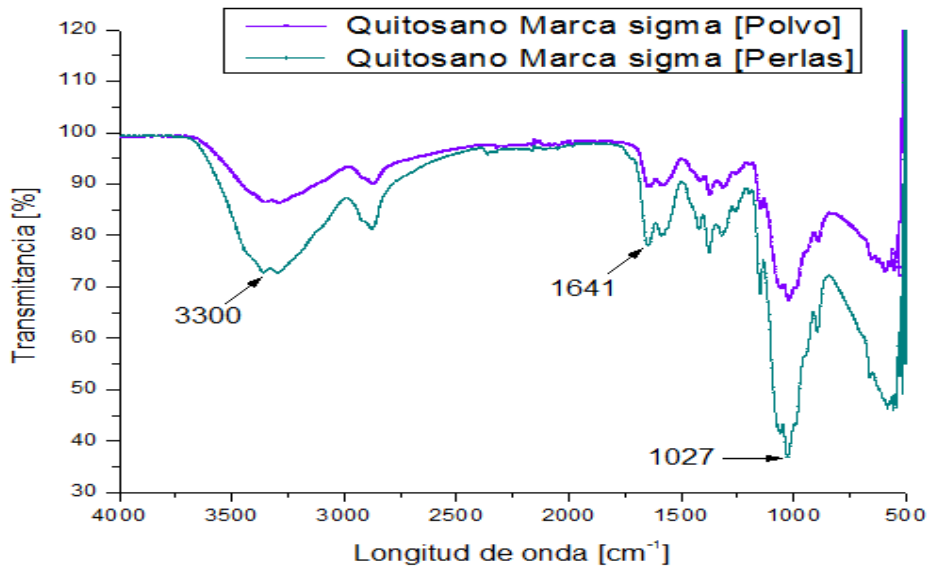


Figura 3.3 Espectros FTIR de QS en polvo y QS en polvo.

Microscopia de Barrido. En la figura 3.4 se presentan las imágenes obtenidas por esta técnica, como se puede apreciar la superficie de la perla exhibe porosidad (figuras 3.4a y 3.4b), y en el acercamiento a 500X y 1000X se detecta cierta rugosidad (figuras 3.4 c y 3.4d).

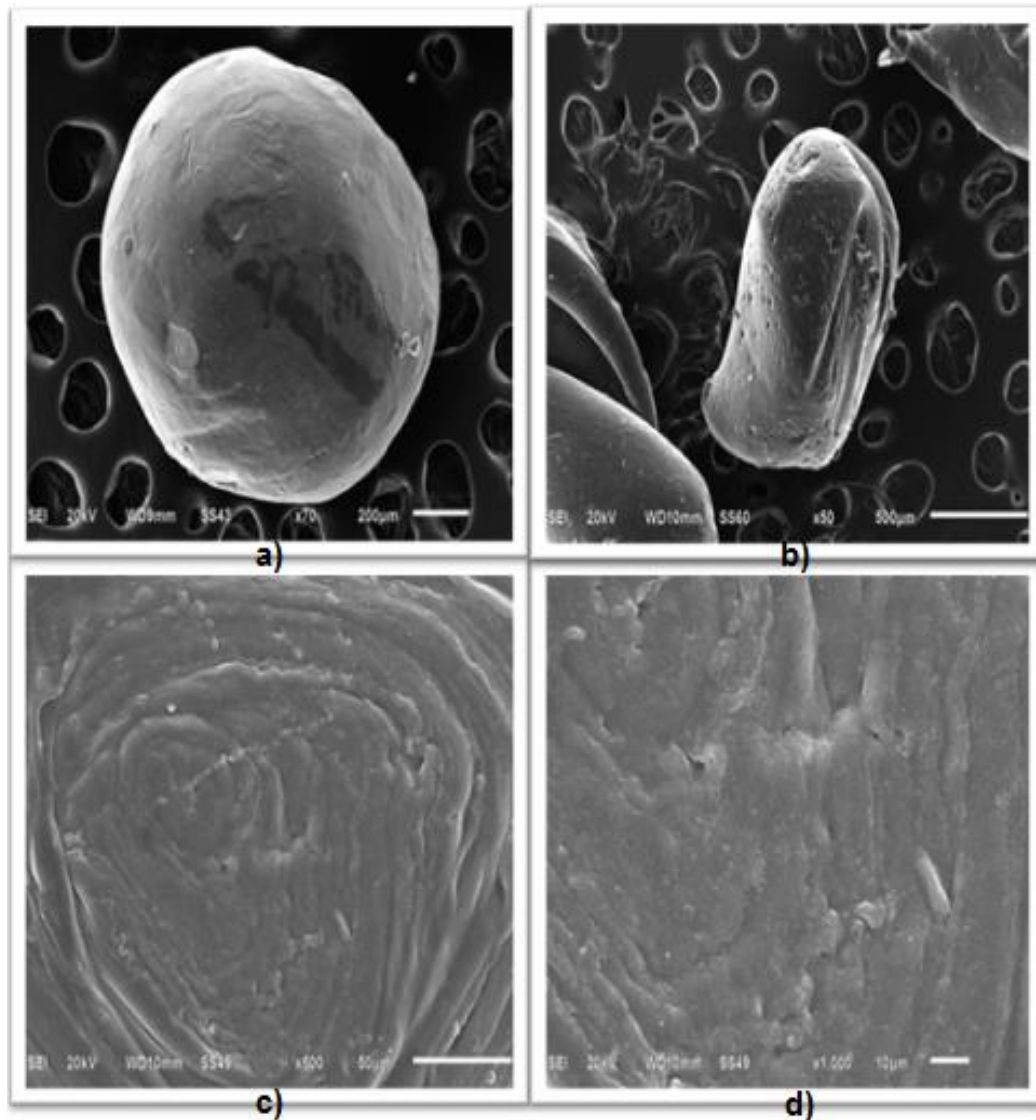


Figura 3.4 Micrografías perlas de QS a) 50X, b) 70 X, c) 500 X y d) 1000X.

3.2 Cinética de adsorción En la figura 3.5 se presenta el gráfico de la cinética de adsorción de As (III) utilizando las perlas de QS a pH 7, iniciando con una concentración de 0.2 mg/l; observándose que la concentración del metal desciende rápidamente, alcanzando el equilibrio a los 5 minutos.

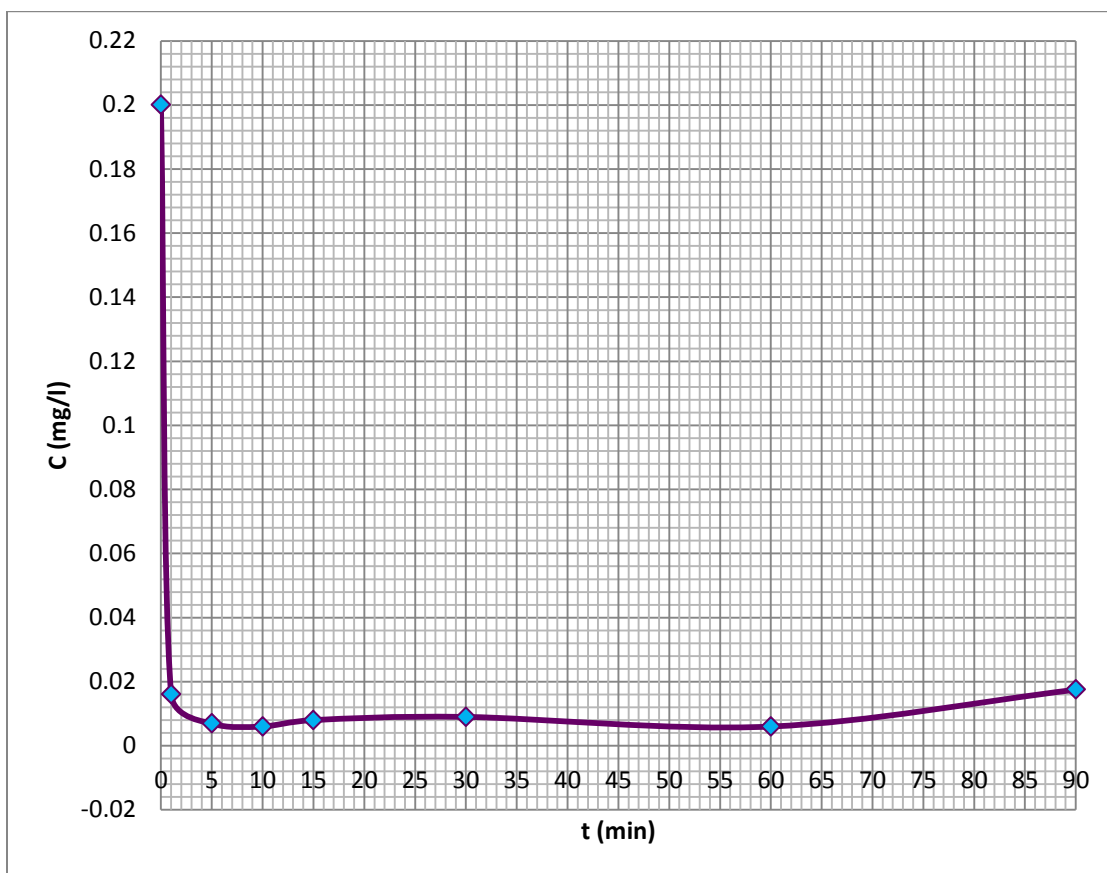


Figura 3.5 Cinética de adsorción As (III).

Mientras que en la figura 3.6 se muestra el gráfico de la variación de la capacidad de adsorción para el As (III); observándose que la mayor capacidad de adsorción se logra a los 10 minutos.

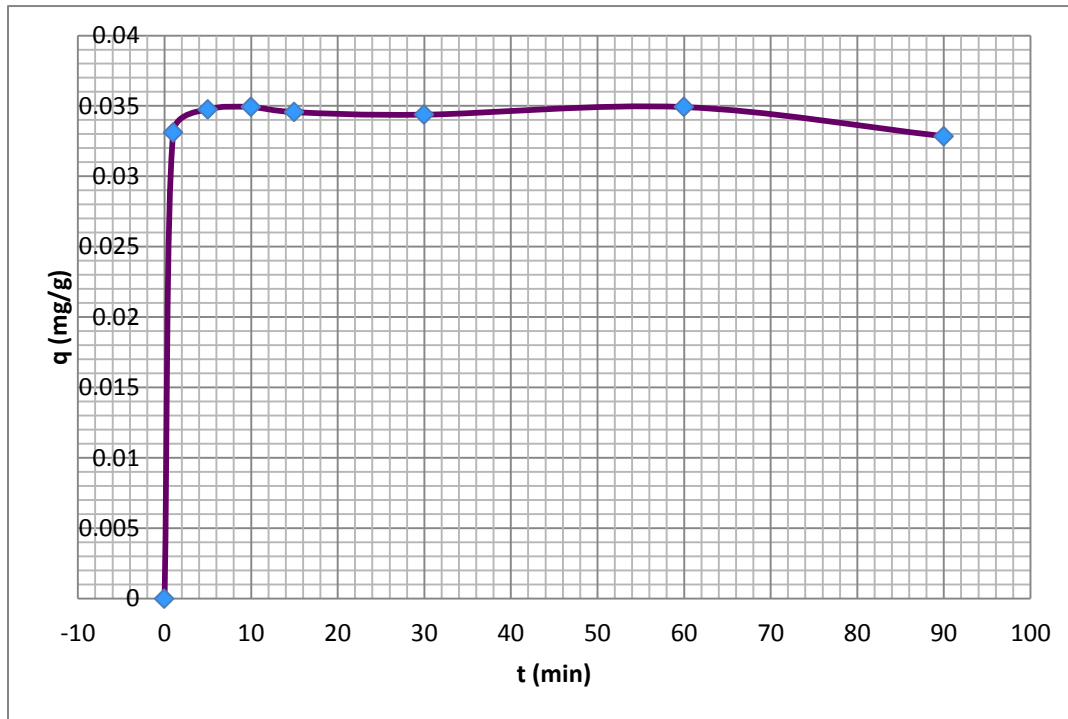


Figura 3.6 Variación de la capacidad de adsorción de As (III) con respecto al tiempo utilizando perlas de QS.

Cabe mencionar que a partir de los 10 min se obtiene la mayor capacidad de adsorción, pero conforme transcurre el tiempo disminuye ligeramente, volviéndose a estabilizar a los 60 minutos; y de acuerdo al comportamiento de la figura 3.6 se cree que a los 90 min comienza a darse la desorción.

En la figura 3.7 se presenta la gráfica linealizada del modelo matemático que corresponde a la ecuación cinética de segundo orden, y se logra apreciar una tendencia ascendente en la relación t/q para la cinética de As (III), siendo el coeficiente de correlación de 0.9988, por lo que los datos indican que el proceso en realidad corresponde a una cinética de segundo orden.

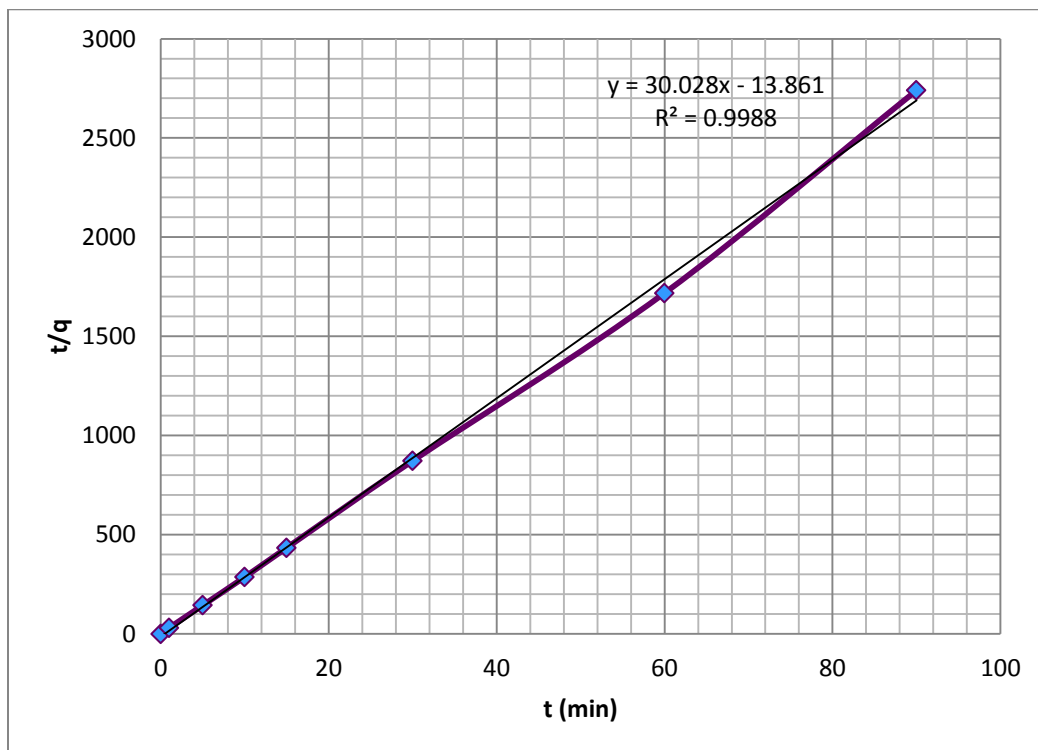


Figura 3.7 Relación t/q , respecto al tiempo del proceso de adsorción de As (III) utilizando perlas de QS.

En la figura 3.8 se compararon los resultados experimentales con respecto a datos teóricos con el fin de verificar si la ecuación correspondiente a la línea de tendencia describe adecuadamente los valores teóricos.

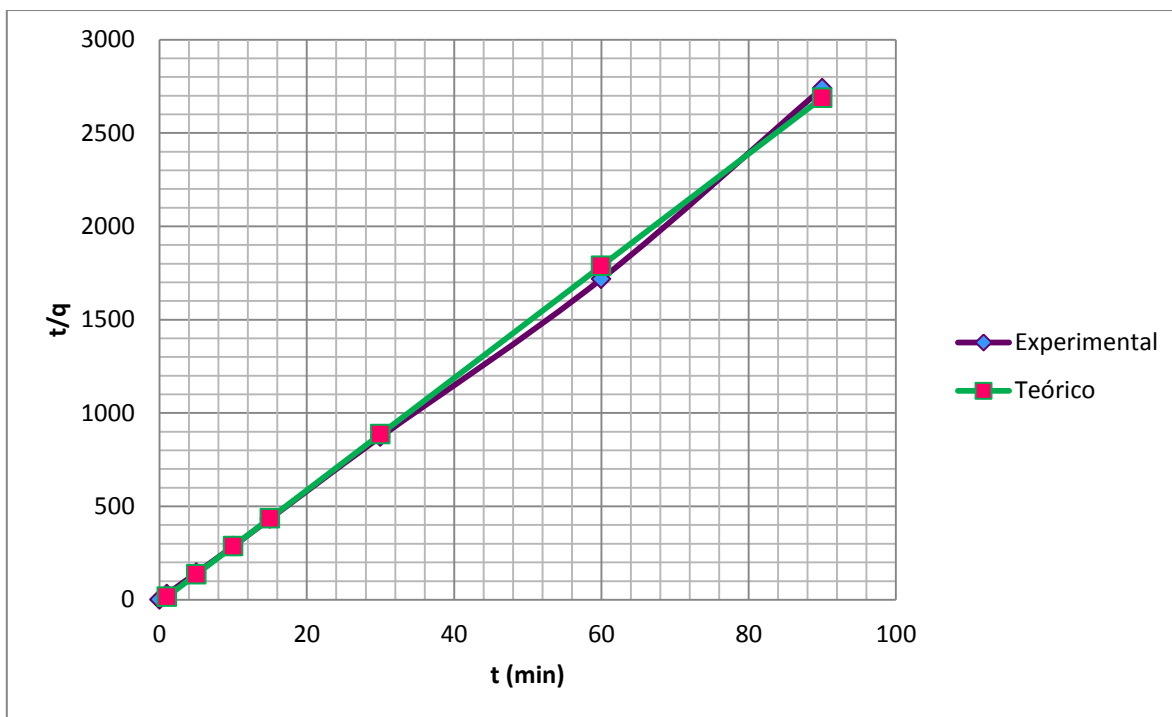


Figura 3.8 Relación t/q , respecto al tiempo del proceso de adsorción de As (III) utilizando perlas de QS.
Gráfico comparativo entre datos experimentales y teóricos.

Posteriormente de la ecuación (3) del capítulo 1 se despejó la constante de adsorción, considerándose un valor para q_m de 0.35 mg/g obteniéndose una K_m de **0.071** g/mg*min, lo que nos indica que entre más pequeña sea el valor de K_m más alta es la afinidad del adsorbente con el adsorbato

3.3 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS CON ARSÉNICO.

3.3.1 VARIANDO MASA DE ADSORBENTE

En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan los resultados de concentración final (Cf) obtenidos a pH 5 y 7, utilizando una masa variable de QS en el rango de 0.02-0.1 g, aplicado a una solución de concentración 0.2 mg/L de As. Comparando los resultados mostrados en las tablas 3.1 y 3.2 se observa que únicamente hubo remoción en la muestra con menor masa de QS a pH 5.

Tabla 3.1 Adsorción de As (III) variando la masa del adsorbente (QS) a pH 5.

pH	Masa QS (g)	Co (mg/L)	Cf (mg/L)
5	0.02	0.2	0.186
	0.04	0.2	0.20
	0.06	0.2	0.20
	0.08	0.2	0.20
	0.1	0.2	0.20

Con respecto a la tabla 3.2 se observa que las concentraciones finales (Cf) son ligeramente mayor con respecto a las concentraciones iniciales (Co), dicho incremento pudo deberse a contaminación de las muestras o del adsorbente.

Tabla 3.2 Adsorción de As (III) variando la masa del adsorbente (QS) a pH 7.

pH	Masa QS (g)	Co (mg/L)	Cf (mg/L)
7	0.02	0.2	0.23
	0.04	0.2	0.23
	0.06	0.2	0.24
	0.08	0.2	0.23
	0.1	0.2	0.25

3.3.2 VARIANDO ADSORBATO

En la tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos manteniendo fija la cantidad de adsorbente y variando la cantidad de adsorbato, el tiempo de contacto en este conjunto de experimentos fue de 2 horas, observándose que si hubo adsorción, siendo mayor la remoción en la muestra de mayor concentración inicial; para el caso de la muestra uno cabe mencionar que fue la muestra testigo.

Tabla 3.3 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 5, con masa constante de perlas de QS.

Muestra	pH	Perlas QS [g]	C As [mg/L]	Ce As [mg/L]	Vol. [ml]	qe
1	5	0.365	0	0	100	0.0000
2		0.365	0.4338	0.3615	100	0.0198
3		0.365	1.5730	0.1215	100	0.3977

Posteriormente se observa que aumentando el tiempo de contacto a 21 horas la muestra 2 de la tabla 3.3 con respecto a la muestra 3 de la tabla 3.4 presenta una disminución en la concentración final, donde la mayor eficiencia de remoción (81%) se obtiene en la muestra con mayor concentración inicial de As (III). Pero para el caso de la muestra 3 de la tabla 3.3 con respecto a la muestra 4 de la tabla 3.4 se observa que la concentración final aumenta, esto pudo deberse a que aumentando el tiempo de contacto comienza a desorberse.

Tabla 3.4 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 5, con masa constante de perlas de QS, aumentado tiempo de contacto.

Muestra	pH	Perlas QS [g]	C As [mg/L]	Ce As [mg/L]	Vol. [ml]	qe
1		0.365	0	0	100	0.0000
2		0.365	0.3199	0.2384	100	0.0223
3	5	0.365	0.4338	0.2326	100	0.0551
4		0.365	1.5730	0.2956	100	0.3500

En la tabla 3.5 se puede observar que cambiando de pH 5 a pH 7 la eficiencia de remoción disminuye con respecto al pH 5. Asimismo, se realizó otro conjunto de

experimentos a pH7 pero con mayor tiempo de contacto siendo de 21 horas, los resultados se presentan en la tabla 3.6

Tabla 3.5 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 7, con masa constante de perlas de QS.

Muestra	pH	Perlas QS [g]	C As [mg/L]	Ce As [mg/L]	Vol. [ml]	qe
1	7	0.365	0	0	100	0
2		0.365	0.2966	0.2870	100	0.0026
3		0.365	0.3165	0.2711	100	0.0125

Comparando los resultados de las tablas 3.5 y 3.6 se puede observar que para el caso del pH7 donde también se aumentó el tiempo de contacto si hay adsorción, pero la eficiencia de remoción es menor.

Tabla 3.6 Resultados de los experimentos de adsorción de As (III) a pH 7, con masa constante de perlas de QS, aumentado tiempo de contacto.

Muestra	pH	Perlas QS [g]	C As [mg/L]	Ce As [mg/L]	Vol. [ml]	qe
1	7	0.365	0	0	100	0
2		0.365	0.2157	0.2067	100	0.0025
3		0.365	0.3165	0.2553	100	0.0168

De acuerdo a los valores obtenidos en la tabla 3.4 en la figura 3.9 se calcula la isoterma de adsorción de As (III), utilizando 0.365 g de QS a diferentes concentraciones, alcanzando una máxima capacidad de adsorción de 0.3500 mg/g.

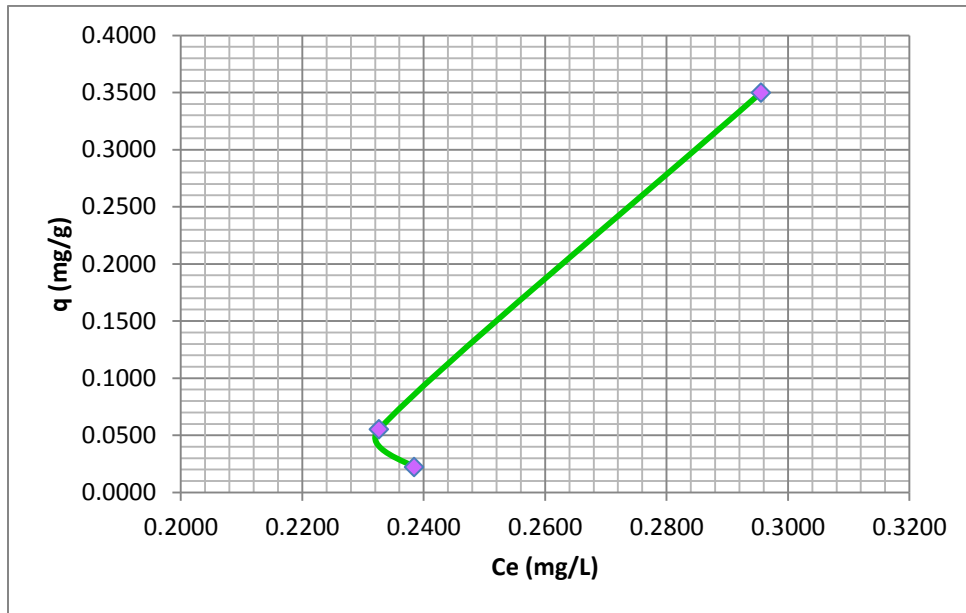


Figura 3.9 Isotherma de adsorción de As (III) utilizando perlas de QS.

Posteriormente para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la ecuación lineal de Freundlich, obteniéndose la figura 3.10 con una regresión de 0.8324 que considerando la escala a la que se realizaron los experimentos se podría considerar confiable.

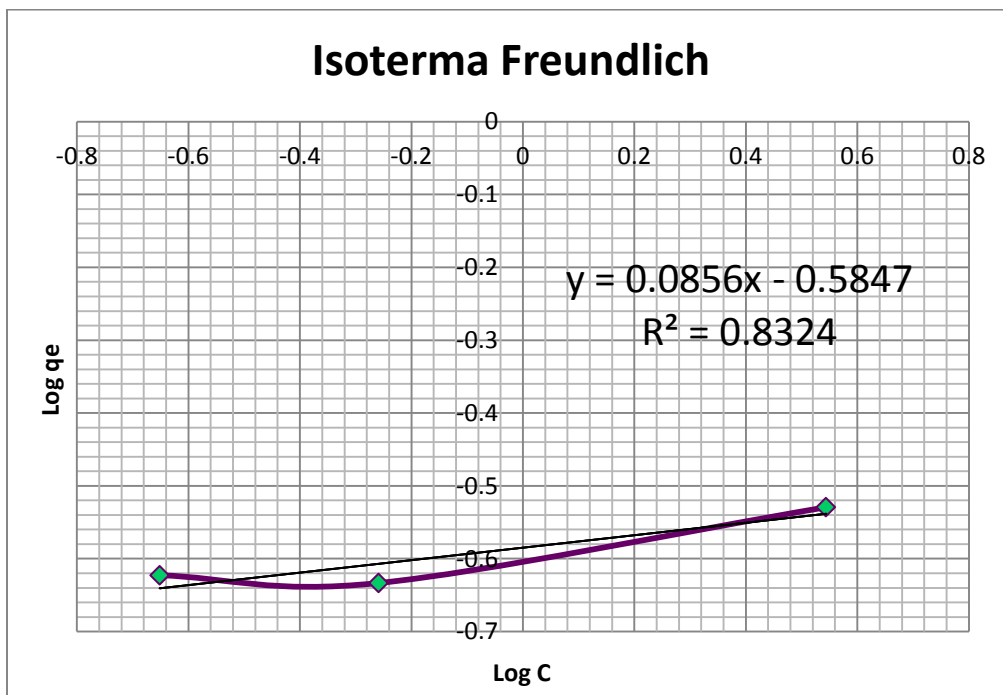


Figura 3.10 Ecuación lineal de Freundlich

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se concluye que:

1. La modificación del polvo de quitosano en forma de perlas no afecta la estructura del QS. Asimismo, la mejor opción para preparar las perlas de QS es el uso de una solución y la ayuda de una bureta.
2. De acuerdo con los resultados experimentales se tiene que la cinética de adsorción resultó ser de segundo orden a un pH 7, con un valor de K_m de 0.071 g/mg*min el cual indica alta afinidad del adsorbente con el adsorbato.
3. En el tratamiento de las muestras para el primer caso donde se varió la masa de adsorbente, la adsorción resultó ser prácticamente nula, ya que sólo hubo remoción en una de las muestras a un pH 5, con respecto a los resultados obtenidos del pH 7 el ligero aumento en las concentraciones finales pudo deberse a la alta inestabilidad que presenta el arsénico.
4. Para el segundo caso donde se varió la masa del adsorbato la eficiencia de remoción fue mayor a un pH 5 con el mayor tiempo de contacto (21 horas).
5. Con respecto a las muestras ajustadas a un pH 7 a pesar del aumento del tiempo de contacto no se modificó en nada la adsorción de As en dichas muestras.
6. Es muy importante acotar que se debe correr un blanco de agua destilada para confirmar la ausencia de arsénico o presencia de compuestos similares que pudieran ser detectados como arsénico.
7. El modelo matemático demuestra que la isoterma de Freundlich es la que mejor se ajustó con un coeficiente de correlación cercano a la unidad.

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

Ramos O. Raudel, Sepúlveda M. Rubén, Villalobos M. Francisco (2002), **Agua en el ambiente: Muestreo y análisis**, Mexicali, Baja California: UABC: Ed. Plaza y Valdés. 1ª Edición.

Jiménez C. Blanca E. (2001), **La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada**, México, Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA.

Manahan Stanley (2007), **Introducción a la química ambiental**, Ed. Reverté, 1ª Edición, España.

García R. Luis, García G. Beatriz, Antonio C. Rocío C., Zavala A. Rosa E., Granados G. Mariana, Dadó L. Iris I., Reyes G. Juan & Luna B. J. G., (2010), Síntesis y caracterización de esferas de quitosano-EDGE-PVA para adsorción de Cu (II), *Revista iberoamericana de polímeros*, Vol. 11(7), 541-549.

Bautista Zúñiga, Francisco (1999), **Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados**, Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Albores A., Quintanilla V. Betzabet, Del raso Luz Ma., Cebrián Mariano E. (S/A), **Capítulo 15 Arsénico**, Sección Toxicología ambiental, Departamento de Farmacología y Toxicología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México. P.P. 247-261.

<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a15.pdf>

Consultado: Enero 2015.

Sánchez T. E. L, Garza G. Ma. T., Almaguer C. V., Sáenz T. I. , Liñán M. A. (2008) **Estudio cinético e isotermas de adsorción Ni (II) y Zn (II) utilizando biomasa del alga Chlorella sp. Inmovilizada**, Ciencia UANL, vol. XI, N° 2. Pág, 168-176.

Litter I. Martha, Sancha Ana M. y Ingallinella Ana M. (2010) **IBEROARSEN: Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas**. CYTED. Argentina.

Goldaracena I. Carolina G., Metales pesados en organismos acuáticos en dos Lagunas Costera del Sur de Tamaulipas y Norte de Veracruz (Tesis maestría), Instituto Politécnico nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y tecnología avanzada unidad Altamira. Altamita, Tamaulipas.

Pérez M. F. (2004), Dinámica del arsénico en aguas subterráneas de pozos y sedimentos del distribuidos general de agua potable de Zimapán, Hidalgo (Tesis doctoral), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hidalgo.

Galindo M. Rodrigo, García M. Jesús (2012), Unidad 3. Fenómenos de superficie. Adsorción, Facultad de Química, Departamento de Programas Audiovisuales, UNAM.

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf

Consultado: 8 de diciembre de 2013.

Bottani Eduardo J., Odetti Héctor S., Pliego Oscar H., Villareal Eduardo R. (2006), **Química general**, Santa Fé, Argentina Universidad nacional del Litoral, 2ª Ed.

Weber Walter J. Jr. (2003) **Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos**, Ed. Reverté S.A., España.

Cruz-Guzmán A. Marta (2007), **La contaminación de Suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales**. Universidad de Sevilla, España.

Flores A. Jaime, Ly Marta, Tapia Nelson & Maldonado Holger (2001), Biosorción con quitosano: Estudios de equilibrio, *Revista de química*, Vol. XV N°2, 133-147].

Larenas U. Christina, Andrango Daniel e Inga Pablo (2008). Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *La Granja 8 (2)*, Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador.

Rodríguez Roberto, Candela Lucila y Salvado Victoria (2006). Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros: Histéresis del proceso. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. ISBN 84-7840-656-5. P.P 149-175.

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960). *J. Chem. Soc.*, 111,P.P 3973-3993.

Tapia H.N., Cabrejo G.J., Rojas P.N., Chasquibol N.S.,Yarango A.R., Torres F.D., Becerra V.E. (2012), Perlas de quitosano con partículas magnéticas y su aplicación en la adsorción de iones de Cu (II). *Revista Per. Ing. Quím.* Vol. 15 N° 1,p.p. 54-58.

Lárez V. Cristóbal (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*,1(2), 15-21. Consultado: 9 de diciembre de 2013.

Lárez V. Cristóbal. (2003), Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos, *Revista iberoamericana de Polímeros*,Vol. 4(2), 91-109.

Balanta Danny, Grande Carlos D., Zuluaga Fabio (2010), Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus Niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas, *Revista iberoamericana de polímeros*, Vol. 11(5), 297-316.

Rinaudo Marguerite (2006) Chitin and chitosan: Properties and application. *Sciencedirect* 31, 603-632

Wang, M.L., Barkley, N.A., Yu, J., Dean, J., M.L., Sorrells, M.L. and Pederson, G.L. (2005), Transfer of simple sequence repeat (SSR) markers from major cereal

crops to minor grass species for germplasm characterization and evaluation. *Plant Genetic Resources*, Vol. 3, p. 45-57.

Martínez C. Ana Patricia (2009), *Propiedades estructurales y fungistáticas de biopelículas de quitosano obtenido de ensilados de desechos de camarón*. Tesis de Maestría no publicada, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.

Bautista Zúñiga, Francisco (1999), ***Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados***, Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán, México.

Duarte R. Edison, Olivero Verbel Jesús, Jaramillo C. Beatriz E. (2009) Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosano obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica*, Vol. XV, núm. 42; p.p. 290-295.

Wang J., Xu W., Chen L., Huang X. Liu J. (2012) Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic from water. *Chemical Engineering Journal* 251, p.p. 25-34.

Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith Edgar D., Haasch R. (2008), Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research* 42, p.p. 633-642.

Gupta Anjali, Singh C. Vivek, Sankararamakrishnan Nalini (2009), Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater, *Water Research* Vol. 43, p. 3862-3870.

Chen Chih-Yu, Chang Tsu-Hua, Kuo Jong-Tar, Chen Yu-Feng, Chung Ying-Chien (2008), Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater. *Bioresource Technology* Vol. 99, p. 7487-7494].

Ali Khan M., Ho Yuh-Shan (2011). Arsenic in drinking water: A Review on Toxicological Effects, Mechanism of Accumulation and Remediation, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 23, N° 5, p.1889-1901.

Zambrano C. Rosa Ma., González T. Liborio, Aranguré Z. Francisco J., Espinosa R. Miguel Ángel, Paredes L. Juan Carlos (2011). ¿Arsénico en Nayarit?, *Revista Fuente Año 3 N° 6*.

Cortés Arreguín F.I., Chávez Guilén R., Soto Navarro P.R. (S/A), Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México, Comisión Nacional del agua (CONAGUA), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Mukhopadhyay R., Rosen P.B., Phung Le T., Silver S. (2002), Microbial arsenic: from geocycles to genes and enzymes, *FEMS Microbiology reviews vol.26*, p. 311-325.