UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y DE MATERIALES

VALPARAÍSO – CHILE

REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y COBRE DESDE SOLUCIONES DILUIDAS MEDIANTE EL USO DE ESFERAS DE ALGINATO CON INCRUSTACIONES DE HIERRO EN POLVO

Memoria presentada por:

ALEJANDRO CHRISTOFER APABLAZA LOPEZ

Como requisito para optar El título de:

INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesor Guía:

SR. ÁLVARO ARACENA CAIPA, DR. ENG.

Valparaíso, Mayo 2019

Título de la memoria

REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y COBRE DESDE SOLUCIONES DILUIDAS MEDIANTE EL USO DE ESFERAS DE ALGINATO CON INCRUSTACIONES DE HIERRO EN POLVO

Autor:

Alejandro Apablaza López

Trabajo de memoria presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Título de Ingeniero Civil Metalúrgico de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Álvaro Aracena Caipa

Valparaíso, Mayo 2019

DEDICATORIA

A mi abuelo Alejandro Segundo Apablaza Calderón, por haberme apoyado durante toda mi carrera universitaria, ya sea económica o emocionalmente.

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela de Ingeniería Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, por los recursos y espacios prestados para el desarrollo de este proyecto.

Al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) en la Universidad de Concepción, por los análisis de los sólidos del proyecto.

A la Universidad Técnica Federico Santa María por el tiempo invertido en mis años universitarios.

A mi profesor guía Dr. Álvaro Aracena por su activa participación en el desarrollo y conclusión de este proceso.

Al profesor Juan Patricio Ibáñez, por su colaboración en el proyecto.

A mi compañero de generación Esteban Rodríguez, por su cooperación durante este trabajo de tesis.

A mi familia, en especial a mi abuelo por todo el apoyo prestado.

A la señora Ana María Angélica Montalvo Hicks y a su madre, por permitirme quedarme en su hogar todos estos años.

A muchas otras personas que directa o indirectamente participaron, y que sin ellos esto no hubiese sido posible.

Gracias.

RESUMEN

En Chile se generan una alta cantidad de desechos acuosos que contienen elementos nocivos para la salud humana como lo son el arsénico y el cobre. Para retirar estos elementos del agua se utilizan varias tecnologías, pero requieren muchos recursos. Necesitándose un proceso económico y amigable con el medio ambiente. Es por ello que el principal objetivo de este proyecto de título fue evaluar las variables que afectan la remoción de arsénico y cobre desde soluciones diluidas, mediante el uso de esferas de alginato dopadas con polvo de hierro. Estas variables fueron el pH, la velocidad de agitación, el porcentaje de hierro en las esferas, la inyección de oxígeno, la concentración de As y Cu en la solución, el tiempo, la temperatura y concentración de ácido sulfúrico en la elución de As, Cu y Fe. El trabajo experimental consistió en un sistema batch. Para las pruebas de remoción de arsénico y cobre se realizaron experimentos con porcentaje de hierro en las esferas entre 1% y 33%, porcentaje de oxígeno inyectado entre 0% y 100%, concentraciones de arsénico entre 0 y 5 mg/L, concentraciones de cobre entre 0 y 23 mg/L, temperaturas entre 10 y 60 ºC, con muestras de esferas de alginato dopadas de hierro secas con masa de 120 mg y un tiempo experimental de 360 minutos. Los resultados mostraron que para una concentración inicial de arsénico y cobre de 5 y 23 mg/L, respectivamente, el aumento en el pH incrementa la remoción de As y Cu, alcanzándose la máxima remoción de arsénico de 45,5 mg de As/g de hierro (91,2%) y de cobre de 93,7 mg de Cu/g de alginato (79,9%), a pH 5,5. En cuanto a la velocidad de agitación al incrementar esta, aumenta la remoción de As y Cu, hasta llegar a un máximo a las 250 RPM. Un aumento en el porcentaje de hierro en las esferas se traduce en una mayor remoción de arsénico, porque hay más hierro para remover As, pero menos alginato para remover el cobre. El mecanismo de remoción de arsénico consistiría en la reducción de arsénico a As(0) por parte del hierro, oxidándose el Fe y formando Fe_2O_3, depositándose el arsénico en el Fe^0, además el óxido de hierro podría adsorber las especies de arsénico como se menciona en la literatura. Por su parte, el cobre es principalmente removido por intercambio iónico con el alginato. El oxígeno favorece la remoción de arsénico, mientras que disminuye la de cobre. Para concentraciones de cobre menores a 17 mg/L las esferas pierden su estabilidad física, mientras que al incrementar la concentración de arsénico la remoción de cobre se incrementa, desde 86,1

a 93,7 mg Cu/g de alginato, para 0 y 5 mg/L de As, respectivamente. A un mayor tiempo se alcanzaron mayores remociones de As y Cu, observandose el mismo efecto al incrementar la temperatura, alcanzándose remociones de 45,6 mg As/g de hierro y 108,8 mg Cu/g de alginato. Del análisis cinético se obtuvo que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor representa los resultados obtenidos, indicando que el paso limitante en la remoción de cobre es la reacción de intercambio iónico. Además fue calculada la energía de activación, teniendo un valor de 14,4 kJ/mol. Por su parte, la elución de As fue insignificante, mientras que el cobre y el hierro alcanzan la máxima elución con una concentración de H_2SO_4 de 0.0153 M, siendo esta de 71,6% y 62,3%, respectivamente.

ABSTRACT

In Chile, a high amount of aqueous waste is generated that contains elements harmful to human health such as arsenic and copper. Several technologies are used to remove these elements from water, but they require many resources. Needing an economic and friendly process with the environment. That is why the main objective of this project was to evaluate the variables that affect the removal of arsenic and copper from diluted solutions, through the use of alginate spheres doped with iron powder. These variables were the pH, the speed of agitation, the percentage of iron in the spheres, the injection of oxygen, the concentration of As and Cu in the solution, the time, temperature and concentration of sulfuric acid in the elution of As, Cu and Fe. The experimental work consisted of a batch system. For the arsenic and copper removal tests, experiments were carried out with iron percentage in the spheres between 1% and 33%, percentage of oxygen injected between 0% and 100%, arsenic concentrations between 0 and 5 mg/L, concentrations of copper between 0 and 23 mg/L, temperatures between 10 and 60 ºC, with samples of dried doped iron alginate spheres with a mass of 120 mg and an experimental time of 360 minutes. The results showed that for an initial concentration of arsenic and copper of 5 and 23 mg/L, respectively, the increase in pH improve the removal of As and Cu, reaching the maximum removal of arsenic of 45.5 mg of As/g of iron (91,2%) and copper of 93.7 mg of Cu/g of alginate (79.9%), at pH 5.5. Regarding the speed of agitation to increase this, improve the removal of As and Cu, until reaching a maximum at 250 RPM. An increase in the percentage of iron in the spheres results in a greater removal of arsenic, because there is more iron to remove As, but less alginate to remove copper. The mechanism of arsenic removal would consist in the reduction of arsenic to As(0) by the iron, oxidizing of the Fe and forming of the Fe_2O_3, the arsenic is depositated in the Fe^0, in addition the iron oxide could adsorb the arsenic species as mentioned in the literature. For its part, copper is mainly removed by ion exchange with alginate. Oxygen favors the removal of arsenic, while that of copper decreases. For copper concentrations lower than 17 mg/L the spheres lose their physical stability, while increasing the concentration of arsenic the copper removal increases, from 86.1 to 93.7 mg Cu/g of alginate, for 0 and 5 mg/L of As, respectively. To a higher time a greater removal of As and Cu was achieved, while the same effect was observed when the temperature was increased, removing 45.6 mg As/g

of iron and 108.8 mg Cu/g of alginate. From the kinetic analysis it was obtained that, the pseudo second order model is the one that best represents the results obtained, indicating that the limiting step in the removal of copper is the ion exchange reaction. In addition, the activation energy was calculated, having a value of 14.4 kJ/mol. On the other hand, the elution of As was insignificant, while copper and iron reached the maximum elution with a H_2SO_4 concentration of 0.0153 M, this being 71.6% and 62.3%, respectively.

NOMENCLATURA

A: Factor preexponencial o factor de frecuencia.

a_A^a, a_B^b, a_C^c, a_D^d: Actividades de productos y reactantes.

$[C_s]_f$: Concentración final de soluto, mg/L.

$[C_s]_i$: Concentración inicial de soluto, mg/L.

E: Potencial de la reacción, Volt.

E^0: Potencial estándar de la reacción, Volt.

E_a: Energía de activación, $\left[\frac{cal}{mol}\right]$

F: Constante de Faraday, 13060 cal/volt o 96500 Coulomb.

ΔG^0: Energía libre estándar de la reacción, cal.

k_{ad1}: Constante de adsorción de pseudo primer orden, min^{-1}.

k_{ad2}: Constante de adsorción de pseudo segundo orden, $\left[\frac{g\ de\ sorbente\ seco}{mg\ sorbato \cdot min}\right]$.

L_{Fe}: Liberación hierro, %.

m_{Fei}: Masa inicial de hierro contenido en las esferas, gramos.

M_{Sb}: Masa sorbente, gramos.

n: Número de electrones participantes en la reacción electroquímica.

Ox: Especie oxidante

|Ox|: Actividad de especie oxidante.

q_{eq}: Cantidad adsorbida del sorbato en el equilibrio, $\left[\frac{mg\ sorbato}{g\ de\ sorbente\ seco}\right]$.

q_t: Cantidad adsorbida del sorbato en el tiempo t, $\left[\frac{mg\ sorbato}{g\ de\ sorbente\ seco}\right]$.

R: Constante de los gases, 1,897 cal/mol/K

R_s: Remoción del soluto S, mg/g.

Red: Especie reductora

|Red|: Actividad de especie reductora.

T: Temperatura, K.

t: Tiempo, min.

V: Volumen solución, Litros.

Letras griegas

α: Velocidad inicial de sorción $\left[\frac{mg\ sorbato}{g\ de\ sorbente\ seco \cdot min}\right]$

β: Constante de desorción $\left[\frac{g\ de\ sorbente\ seco}{mg\ sorbato}\right]$

μ: Potencial químico estándar

v_i: Coeficientes estequiométricos de los elementos de la reacción

ÍNDICE GENERAL

CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL 1

CAPITULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 3

2.1. Estudio bibliográfico 3

CAPITULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS 6

3.1. Hipótesis 6

3.2. Objetivos 6

3.2.1. Objetivo General 6

3.2.2. Objetivos Específicos 6

CAPITULO 4. MARCO TEÓRICO 7

4.1 Termodinámica de sistemas acuosos 7

4.1.1. Diagrama de Predominancia 7

4.1.1.1 Diagrama de Predominancia As-H_2O 9

4.1.1.2 Diagrama de Predominancia Cu-H_2O 10

4.1.1.3 Diagrama de Predominancia Fe-H_2O 11

4.1.2. Diagrama de especiación 12

4.1.2.1 Diagrama de especiación As(V)-H_2O y As(III)-H_2O 13

4.1.2.2 Diagrama de especiación del cobre 15

4.1.2.3 Diagrama de especiación del hierro 16

4.2 Compuestos químicos formados por arsénico y cobre 18

4.3 Precipitación de arsénico con hierro 19

4.4 Intercambio Iónico 21

4.4.1. Propiedades generales del medio intercambiador 22

4.5 Biosorción 23

4.5.1. Factores que afectan la biosorción 25

4.5.2. Biosorción con algas pardas 26

4.5.2.1 Alginato 27

4.5 Modelos de cinética de intercambio iónico 28

4.5.1. Modelos cinéticos asociados a la recuperación de iones 28

4.5.1.1 Ecuación de pseudo primer orden: Cinética de Lagergren 28

4.5.1.2 Ecuación de pseudo segundo orden: Modelo de Ho & McKay 29

4.5.1.3 Elovich 30

4.5.3. Ecuación de Arrhenius 31

CAPITULO 5. TRABAJO EXPERIMENTAL 32

5.1 Reactivos 32

5.2 Equipamiento experimental 33

5.3 Procedimiento experimental 34

5.3.1 Elaboración esferas protonadas secas de alginato con hierro 34

5.3.2 Variación de pH en remoción 36

5.3.3 Velocidad de agitación 38

5.3.4 Efecto del tiempo 38

5.3.5 Variación del contenido de hierro en las esferas 38

5.3.6 Cambio en la concentración de arsénico y cobre 38

5.3.7 Variación de mg/L de oxígeno disuelto 38

5.3.8 Cinética a distintas temperaturas 38

5.3.9 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la elución de As y Cu 39

5.4 Análisis de líquidos y sólidos 39

CAPITULO 6. RESULTADOS Y DISCUSION 40

6.1 Efecto del pH 40

6.2 Efecto de la velocidad de agitación en la remoción 48

6.3 Efecto del porcentaje de hierro en la remoción de arsénico 51

6.3.1 Mecanismo de remoción de arsénico 52

6.4 Efecto del porcentaje de hierro en la remoción de cobre 59

6.4.1 Mecanismo de remoción de cobre 60

6.5 Efecto de la inyección de oxígeno en la remoción de As y Cu 65

6.6 Efecto concentración de arsénico y cobre en la remoción 68

6.6.1 Mecanismo global de remoción de arsénico y cobre 73

6.7 Efecto del tiempo en la remoción de As y Cu 74

6.8 Efecto de la temperatura en la remoción de As y Cu 78

6.8.1 Análisis cinético de intercambio iónico 80

6.8.2 Análisis termodinámico de intercambio iónico 84

6.9 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la elución de As y Cu 85

6.10 Comparación con otros sorbentes en la remoción de As y Cu 88

CAPITULO 7. CONCLUSIONES 91

REFERENCIAS 93

CAPITULO 8. ANEXOS 103

A1. Diagrama de predominancia As-H_2O 103

A2. Diagrama de predominancia Cu-H_2O 104

A3. Diagrama de predominancia Fe-H_2O 105

A4. Calculo masa de alginato y de hierro esferas dopadas 106

A5. Calculo masa de cloruro de bario para entrecruzamiento 107

A6. Calculo de volumen de ácido nítrico en protonación de esferas 108

A7. Calculo de masa de sulfato de cobre pentahidratado 109

A8. Calculo volumen ácido arsénico en ácido nítrico 0,5 mol/L 110

A9. Calculo hierro agregado pruebas variación porcentaje de hierro 111

A10. Concentración de ácido sulfúrico para elución 112

A11. Calculo volumen ácido sulfúrico para controlar pH 113

A12. Calculo masa hidróxido de sodio para controlar pH 114

A13. Análisis cinético As y Cu 115

A14. Calculo energía de activación As y Cu 116

A15. Calculo análisis termodinámico IX 117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 : Diagrama de Predominancia para sistema As-H_2O, concentración de arsénico de 6,67 · 10^{-5} M, temperatura de 20 y 60 ºC. 9

Figura 4.2 : Diagrama de predominancia para sistema Cu-H_2O, concentración de cobre de 3,6 · 10^{-4} M, temperatura de 20 y 60 ºC. 10

Figura 4.3 : Diagrama de predominancia para sistema Fe-H_2O, concentración de hierro de 7,2 · 10^{-4} M, temperatura de 20 y 60 ºC. 11

Figura 4.4 : Diagrama de especiación As(V)-H_2O, concentración de arsénico de .6,67 · 10^{-5} M, temperatura de 20 ºC. 13

Figura 4.5 : Diagrama de especiación As(III)-H_2O, concentración de arsénico de 6,67 · 10^{-5} M, temperatura de 20 ºC. 14

Figura 4.6 : Diagrama de especiación Cu(II)-H_2O, concentración de cobre de 3,6 · 10^{-4} M, temperatura de 20 ºC. 15

Figura 4.7 : Diagrama de especiación Fe(II)-H_2O, concentración de cobre de 7,2 · 10^{-4} M, temperatura de 20 ºC 16

Figura 4.8 : Diagrama de especiación Fe(III)-H_2O, concentración de cobre de 7,2 · 10^{-4} M, temperatura de 20 ºC 17

Figura 4.9 : Diagrama de estabilidad para los compuestos de cobre (II) y arseniato 18

Figura 4.10 : Diagrama de predominancia del sistema Fe-As-H_2O para los compuestos de arsénico, temperatura 20 ºC. Concentraciones de arsénico y hierro 6,67 · 10^{-5} M y 7,2 · 10^{-4} M, respectivamente. 20

Figura 4.11 : Esquema del proceso de biosorción 24

Figura 4.12 : Modelo "caja de huevo" que describe la estructura del alginato. 27

Figura 6.1 : (A) Concentración de arsénico en la solución (mg/L) y (B) Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función del pH de la solución. 42

Figura 6.2: (A) Concentración de cobre en la solución (mg/L) y (B) Remoción de cobre (mg/g de alginato) en función del pH de la solución. 43

Figura 6.3: Porcentaje de liberación de hierro desde las esferas 45

Figura 6.4 : Liberación de hierro en función del pH 46

Figura 6.5 : (A) Esquema difusión H^+ y Fe^{+2} en el alginato, (B) hierro atrapado en el alginato 47

Figura 6.6 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función de la velocidad de agitación (RPM) 48

Figura 6.7 : Remoción de cobre (mg/g de alginato) en función de la velocidad de agitación (RPM) 49

Figura 6.8 : Liberación de hierro (%) en función de la velocidad de agitación (RPM) 50

Figura 6.9 : Remoción de arsénico (%) en función del contenido de hierro en las esferas (%) 51

Figura 6.10 : Esferas de alginato a pH 3 (A) y pH 5 (B), por análisis SEM 52

Figura 6.11 : Distribución de arsénico en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5 53

Figura 6.12 : Distribución de hierro en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5 .53

Figura 6.13 : Distribución de óxidos de hierro en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5 54

Figura 6.14: Esquema mecanismo remoción arsénico.....58

Figura 6.15 : Remoción de cobre (%) en función del porcentaje de hierro en las esferas 59

Figura 6.16 : Distribución de cobre en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5 .60

Figura 6.17 : Intercambio iónico cobre con alginato.....61

Figura 6.18 : Concentración de cobre en mg/L a pH 2 y 5,5 después de 6 hrs de trabajo 62

Figura 6.19 : DRX alginato dopado con Fe (A) pH 3 y (B) pH 5 63

Figura 6.20 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función del porcentaje de oxígeno inyectado 65

Figura 6.21 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función del porcentaje de oxígeno inyectado 67

Figura 6.22 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función de la concentración inicial de cobre (mg/L) 68

Figura 6.23 : Esferas destruidas de alginato dopado con hierro para 0 mg/L de cobre (A) y 11,5 mg/L de cobre (B) 69

Figura 6.24 : Esferas de alginato dopado con hierro. (A) una esfera, (B) múltiples esferas 69

Figura 6.25 : Remoción de cobre (mg/g de alginato) en función de la concentración inicial de arsénico (mg/L) 71

Figura 6.26 : Remoción de arsénico en mg As / g de hierro en función del tiempo (min) 74

Figura 6.27: Remoción de cobre en mg Cu / g de alginato en función del tiempo (min) 76

Figura 6.28: Liberación de hierro (%) en función del tiempo (min) 77

Figura 6.29 : Efecto de la temperatura en la remoción de arsénico 78

Figura 6.30: Efecto de la temperatura en la remoción de cobre 79

Figura 6.31: Modelo cinético de pseudo segundo orden para temperaturas de 10, 20, 40 y 60 ºC 81

Figura 6.32: Elución de cobre en porcentaje en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) 86

Figura 6.33: Liberación de hierro (%) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) 87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 : Reactivos utilizados en formación esferas y experimentos 32

Tabla 6.1: Coeficientes de determinación para los modelos cinéticos 81

Tabla 6.2 : Parámetros cinéticos remoción de cobre para distintas temperaturas 82

Tabla 6.3 : Parámetros termodinámicos del proceso de intercambio iónico.....84

Tabla 6.4 : Remoción de arsénico por algunos sorbentes desde 2010 88

Tabla 6.5 : Remoción de cobre por algunos biosorbentes desde 2010.....89

Tabla 8.6 : Energía libre estándar y estado oxidación para especies de arsénico 103

Tabla 8.7 : Energía libre estándar y estado de oxidación especies de cobre 104

Tabla 8.8 : Energía libre estándar y estado de oxidación especies de hierro 105

CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL

El agua es un requerimiento importante para el funcionamiento de las sociedades a nivel mundial, por ello a lo largo de los años se han ido volviendo más estrictas las regulaciones en cuanto a los elementos nocivos y contaminantes que puede contener el agua potable, lo anterior para minimizar los riesgos a la salud de las personas, animales y medio ambiente. Estos contaminantes dependen de los minerales presentes en los alrededores, así como los desechos generados por la actividad humana [1].

Chile es un país que posee una vasta cantidad de minerales, lo cual junto con la actividad minera provoca que existan altas cantidades de elementos nocivos para la salud humana en las fuentes de agua naturales, entre estos elementos se encuentra uno de los más peligrosos, el arsénico (As). Este elemento al tener un comportamiento muy similar al azufre, se encuentra generalmente asociado a sulfuros, incluso reemplazando a estos en su estructura, permitiendo que se encuentre en forma diversa y en alta cantidad [2].

En general el arsénico se encuentra en formando compuestos aniónicos en las fuentes hídricas naturales, lo que le da una alta movilidad tanto en el agua como en el aire, así como una alta toxicidad. Además, al ingerirlo en cantidades mayores a 0.1 mg/L, causa efectos adversos en la salud humana, tales como, desordenes vasculares, cáncer de pulmón y de piel, entre otros efectos [3].

Además del arsénico como contaminante, se tienen otros elementos, tal como el cobre (Cu), siendo este liberado desde las aguas residuales originadas de los procesos de producción de este elemento, las cuales van a dar a los ríos, en donde la sociedad ocupa para beber o para regar sembradíos[4]. En la mayoría de los casos, un consumo excesivo de cobre (sobre 175 mg/día) induce náusea, vómitos, diarrea y dolor abdominal; cuando la ingestión es masiva se ha descrito falla de múltiples órganos, shock y muerte [5].

Para minimizar la cantidad de arsénico en soluciones acuosas, se han realizados numerosos estudios y desarrollado varias técnicas físico-químicas para su tratamiento, tales como, precipitación química[6], oxidación fotoquímica[7], electrodiálisis[8], electrocoagulación-flotación[9], adsorción[10], osmosis inversa[11], entre otros [12]. Por lo demás el cobre puede ser removido desde las soluciones mediante electrodiálisis [13], ultrafiltración[14], intercambio iónico por medio de resinas [15], carbón activado[16], precipitación química [17], fotocatálisis [18] , entre otros [19] .Sin embargo, varios de estos

métodos tienen bastantes desventajas, tales como, incompleta remoción del metal, requerir de alta cantidad de capital, tener un alto costo operacional o problemas para disponer de los desechos metálicos residuales del proceso, siendo además no adecuados para industrias de pequeña escala [2].

Un proceso alternativo sería el de adsorción, el cual ha sido largamente usado en las industrias de procesamiento de agua, para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos, con una producción mínima de desechos y su capacidad de regeneración. El carbón activado es el adsorbente mayormente usado, pero está usualmente limitado por su alto costo, provocando la búsqueda de nuevos métodos que serían eficientes para la remoción de arsénico. Tal posibilidad la ofrecen los sorbentes de origen biológico (biosorbentes), que son medioambientalmente amigables, además de ser económicos, necesitar poco procesamiento y estar en alta cantidad [2].

Un importante biosorbente que se estudia en la actualidad es el alginato (siendo este un polisacárido obtenido de las algas pardas), con el cual se han obtenidos altas remociones de metales en forma catiónica, tales como, cadmio [20], zinc [21], níquel [22], cobre [23], entre otros [24]. Por lo anterior, elegir el alginato para remover cobre en soluciones diluidas es una buena opción, sin embargo, para el caso del arsénico, este se encuentra generalmente en forma aniónica, no siendo removido por el alginato de forma apreciable.

Para remover el arsénico, una buena opción es el usar hierro sólido, ya que con este elemento se han logrado altas remociones de arsénico en cuestión de horas, disminuyendo este tiempo al usar hierro de menor tamaño (polvo de hierro), esto dado el aumento en la superficie que reacciona [3]. Sin embargo, los desechos sólidos generados son nocivos para los humanos, pudiendo ser difícil su disposición, además del hecho que el polvo de hierro en altas cantidades se aglomera perdiendo reactividad o puede dispersarse. Por lo anterior, al encapsular el hierro en una matriz se disminuirían las desventajas, al usarlo para remover arsénico.

En base a lo mencionado en esta tesis se propone usar como matriz el alginato para encapsular el hierro, con el fin de utilizar este elemento para que reaccione con el arsénico y además remover el cobre de la solución con el alginato que forma la matriz.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Estudio bibliográfico

La remoción de arsénico con hierro ha sido estudiada por varios autores. Por ello, a continuación, se presentan estudios previos sobre la remoción de arsénico con hierro y con hierro encapsulado con alginato, además de un estudio de la remoción de cobre con alginato. Un estudio de remoción de arsénico y cobre con alginato dopado con hierro no se ha realizado hasta la fecha.

Navarro et al [25], estudiaron las condiciones experimentales para la precipitación de arsénico pentavalente (As(V)) como arseniato de calcio ($Ca_3(AsO_4)_2$) o de hierro ($FeAsO_4$), en un sistema batch, hasta lograr contenidos de As en disolución inferiores a 0,5 mg/L. Además de analizar la estabilidad de los compuestos formados, con el fin de determinar las mejores condiciones. Este trabajo fue realizado con disoluciones provenientes de lixiviación de polvos de fundición de cobre con una concentración de arsénico de 13 g/L. Para este trabajo de tesis es importante, lo concerniente al compuesto formado de arsénico y hierro ($FeAsO_4$), por lo que, se omite la información sobre el arseniato de calcio. Para el análisis del arseniato férrico, se realizaron pruebas a 20 °C, con un tiempo de precipitación de 30 minutos, razones de férrico (Fe^{+3}), obtenido desde sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) y As (V) de 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, pH de 2.5, 3.5 y 4.5. Agregando CaO como lechada al 20%, para alcanzar el pH deseado. Los autores concluyeron que la razón Fe^{+3}/As óptimo fue igual a 2, incrementarla favorece la precipitación de arseniato férrico en una cantidad despreciable 0,06% con 3 veces y 0,07% con 4 veces. La eficiencia de precipitación a razón óptima fue de 99,92%. En cuanto al pH fue mejor en el rango 3.5 y 4.5, con eficiencias sobre 99,9%. Cabe destacar que al pH 2,5 la remoción de arsénico disminuyó apreciablemente.

A. Zouboulis y L. Katsoyiannis [26], estudiaron la eficiencia de las esferas de alginato dopadas con óxidos férricos hidratados (en un sistema continuo) y la aplicación del medio filtrador en el proceso de filtración adsorbentes para la remoción de arsénico desde fuentes de agua. Las variables analizadas fueron la concentración residual de arsénico, a distintas concentraciones de hierro agregado, en razón a los volúmenes de lecho tratados, así como la cantidad de volumen de lecho tratados de As(V) y As(III) antes del punto crítico (10 μg/L). Las pruebas fueron realizadas en una columna de vidrio (40 cm

de altura y 2,86 cm de diámetro interno), llena con esferas de alginato (diámetro 3,6 mm y porosidad 0,33), en donde se hizo pasar la solución acuosa con arsénico, recolectando muestras a la salida de la columna. El experimento terminó cuando se alcanzó una concentración de salida de arsénico mayor a 10 μg/L. Los autores obtuvieron que, el incremento de la concentración de hierro (0,025 M a 0,05 M) en las esferas de alginato, aumenta la absorción de arsénico en el doble. Se alcanzó el punto crítico después de 80 volúmenes de lecho, con una retención de arsénico de 4,75 μg por gramo de las esferas de alginato húmedas o de 1,75 μg por miligramo de hierro agregado. Durante las pruebas las esferas no sufrieron desestabilidad física y química.

Bezbaruah et al. [3] analizaron la remoción de arsénico al usar hierro de escala nanométrica de valencia cero (NZVI, por sus siglas en inglés, nano escale zero valent iron), insertadas en esferas de alginato. Los estudios batch se realizaron en reactores de 500 mL, llenos con las esferas de alginato dopadas con hierro (con polvo de hierro en su interior), haciendo pasar soluciones con concentraciones de As(V) de 1, 5 y 10 mg/L, el reactor fue agitado a 28 rpm y fueron tomadas muestras de 10 mL a los 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos. Los autores concluyeron que, el hierro (tamaño promedio de partícula de 35 nm) atrapado en las esferas de alginato removió entre 85 a 100% del arsénico (0,5 - 10 mg/L) en 2 horas, además el análisis de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier indicó que el arsénico fue absorbido mínimamente por el alginato durante los primeros minutos del experimento (menor a 0,25 mg o menor a 10% de remoción), pero no posteriormente, siendo despreciable si se compara con lo removido por el hierro (2,47 mg o 99% de remoción). Además este estudio permitió definir la razón hierro y alginato (una parte de hierro por dos de alginato) para hacer las esferas (tamaño 3,4 ± 0,13 mm), indicando también el mecanismo por el cual el arsénico fue removido, siendo el hierro metálico oxidado y luego formando un oxido hidratado, el cual reaccionó con el arsénico en solución adsorbiéndolo y el núcleo de hierro metálico redujo el arsénico pentavalente a arsénico cero, el cual fue adsorbido por el hierro (área superficial 25 m^2/g). En resumen, el mecanismo de remoción de arsénico por hierro fue por una combinación de sorción y reducción, esperándose una lixiviación del hierro con arsénico y liberación de estos elementos en soluciones con pH muy bajos, sin embargo, el alginato al ser viscoso redujo la movilidad de las partículas de hierro, minimizando la liberación del

arsénico contenido en las esferas. Finalmente, la constante de velocidad de reacción de reducción del arsénico normalizada por superficie fue de 3,92-4,43 * 10^{-3} L m^{-2} min^{-1}.

Con relación a la remoción de cobre, Álvarez [27] analizó las variables que afectaron a la remoción y elución del ion Cu (II) utilizando esferas protonadas secas de alginato desde soluciones muy diluidas o protonate dry alginate beads (PDAB) en inglés. Los experimentos fueron realizados en un sistema batch con agitación magnética, agregándose 0,08 mg de alginato. De los experimentos a pH constante, se obtuvo una remoción de 2 mg/g a pH 1, siendo la más baja, mientras la remoción más alta fue a pH 5 y 6, con valores de 100,5 y 103,9 mg/g, respectivamente. En cuanto a la influencia del tiempo en la remoción de cobre, esta fue de 95,45 mg/g para una concentración inicial de 23 mg/L, alcanzando el equilibrio a los 360 minutos, siendo desde los 240 minutos casi constante la remoción. Sobre el efecto de la agitación se tuvo que sobre 250 RPM la remoción fue prácticamente constante, con remociones de cobre de 102 mg/g. Por otro lado, la saturación de las esferas se alcanzó a los 260 mg/g, siendo el modelo de Langmuir el que mejor ajustó para la capacidad de carga. Los resultados sobre el efecto de la temperatura sobre la remoción de cobre fueron que a 10 ºC se obtuvo la menor remoción (85,1 mg/g), mientras que la mejor remoción de cobre se alcanzó a los 70 ºC con un valor de 105,5 mg/g, siendo el modelo cinético de Lagergren el que mejor se ajustó a los datos. El valor de energía de activación fue de 7,30 $\frac{kJ}{mol}$. Por su parte para la elución de cobre desde las esferas cargadas, se analizó el tipo de ácido, siendo mejor el ácido perclórico ($HClO_4$) con 86,5% y luego el ácido sulfúrico (H_2SO_4) con 76,9% de elución, sin embargo, cuando se incrementaron las concentraciones de los ácidos el porcentaje de elución fue mayor. Finalmente, al aumentar la temperatura en la elución de cobre de 5 a 60 ºC, se obtuvieron valores de 45,9 y 98,1%, respectivamente, para un tiempo de 120 minutos.

CAPITULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

De acuerdo a las altas remociones de arsénico y cobre obtenidas al utilizar hierro y alginato, respectivamente; al usar esferas de alginato como matriz y el hierro como fase dispersa, se espera alcanzar altas remociones de As y Cu de manera simultánea.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo General

Evaluar las variables que afectan la remoción de arsénico y cobre, desde soluciones diluidas, mediante el uso de esferas de alginato dopadas con polvo de hierro.

3.2.2. Objetivos Específicos

I. Determinar el efecto del pH, la agitación, la cantidad de hierro en las esferas, la inyección de oxígeno, el tiempo y la temperatura en la remoción de As y Cu.
II. Identificar el mecanismo de remoción de arsénico y cobre.
III. Analizar el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la elución de As, Cu y Fe.

CAPITULO 4. MARCO TEÓRICO

4.1 Termodinámica de sistemas acuosos

Un compuesto en solución acuosa forma distintas especies dependiendo de qué tan oxidante o reductor sea el ambiente en el que se encuentra, además de que tan ácido o básico sea este. Por lo anterior, es importante poder determinar que especie será la que se encuentre presente, bajo ciertas condiciones de pH y Eh, para ello se confeccionan (a partir de datos termodinámicos) los diagramas de predominancia y los de especiación, de los que se explicará a continuación.

4.1.1. Diagrama de Predominancia

Un diagrama de Predominancia es un tipo de diagrama de especies que muestra los límites de estabilidad para un sistema de interacción metal-acuoso. Los límites de predominancia de las especies se muestran como función del pH (acidez) y Eh (potencial electrónico estándar de hidrógeno). A un pH y Eh dado, un metal puede perder su estabilidad frente a una solución acuosa, o estar en equilibrio con soluciones acuosas (insoluble) o con una especie secundaria que se ha formado (consistente en óxidos, hidróxidos, sulfuros u otros sólidos) [28].

La especiación y partición de las especies interactuantes en las soluciones acuosas no solo dependen del pH y Eh, sino que, de otros factores tales como la composición del sólido, temperatura y presión del sistema. Las especies interaccionantes pueden ser mezclas de gases, sólidos estequiométricos o soluciones sólidas [28].

Para una reacción dada como la de la ecuación 4.1, con reactantes a la izquierda y productos a la derecha. Se procederá a explicar la termodinámica de los diagramas de predominancia [29].

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \tag{4.1}$$

Para el cálculo de la energía libre estándar de la reacción se utiliza la ecuación 4.2. Donde el potencial químico estándar de los elementos puros es igual a cero ($\mu^0 = 0$), así como también el de protones ($\mu^0_{H^+} = 0$). Además, se consideran unidades unitarias para todas las especies metálicas en solución [29].

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \mu^0_{productos} - \sum v_i \cdot \mu^0_{reactantes} \tag{4.2}$$

Utilizando las energías libres estándar junto con la temperatura, se puede obtener una expresión para calcular la variación de energía libre de la reacción de la ecuación 4.1. La ecuación 4.2 presenta la expresión mencionada [29].

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}\right) \tag{4.3}$$

En el equilibrio se tiene que la variación de energía libre es cero, por lo tanto, la ecuación 4.3 se puede reordenar de la forma que se observa en la ecuación 4.4 [29].

$$\ln\left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}\right) = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \tag{4.4}$$

La energía libre estándar también puede relacionarse con el potencial estándar de la reacción, como se describe en la ecuación 4.5 [30].

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \tag{4.5}$$

Siendo el potencial estándar de la reacción, calculado para las reacciones electroquímicas, las cuales en general se escriben en sentido de la reducción, como se presenta en la ecuación 4.6 [30].

$$Ox + ne^- \leftrightarrow Red \tag{4.6}$$

La condición de equilibrio para una reacción electroquímica se encuentra dada por la ecuación de Nerst, la cual está representada en la ecuación 4.7 [30].

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\frac{|Ox|}{|Red|} \tag{4.7}$$

4.1.1.1 Diagrama de Predominancia As-H_2O

En la figura 4.1 se puede apreciar las zonas de estabilidad de las distintas especies que forma el arsénico en solución acuosa, dependiendo del pH y el Eh. Estas especies son H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$, AsO_4^{-3}, H_3AsO_3, $H_2ASO_2^-$, $HAsO_3^{-2}$ y AsO_3^{-3}. Para el diagrama presentado, las presiones de O_2 y H_2 son iguales a una atmósfera, la concentración de arsénico es de $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M y la temperatura es de 20 y 60 ºC. Utilizándose los datos termodinámicos (HSC ®) para las distintas especies mostradas en la tabla 8.1, la cual se encuentra en el anexo Diagrama de predominancia As-H_2O, junto con los cálculos [31].

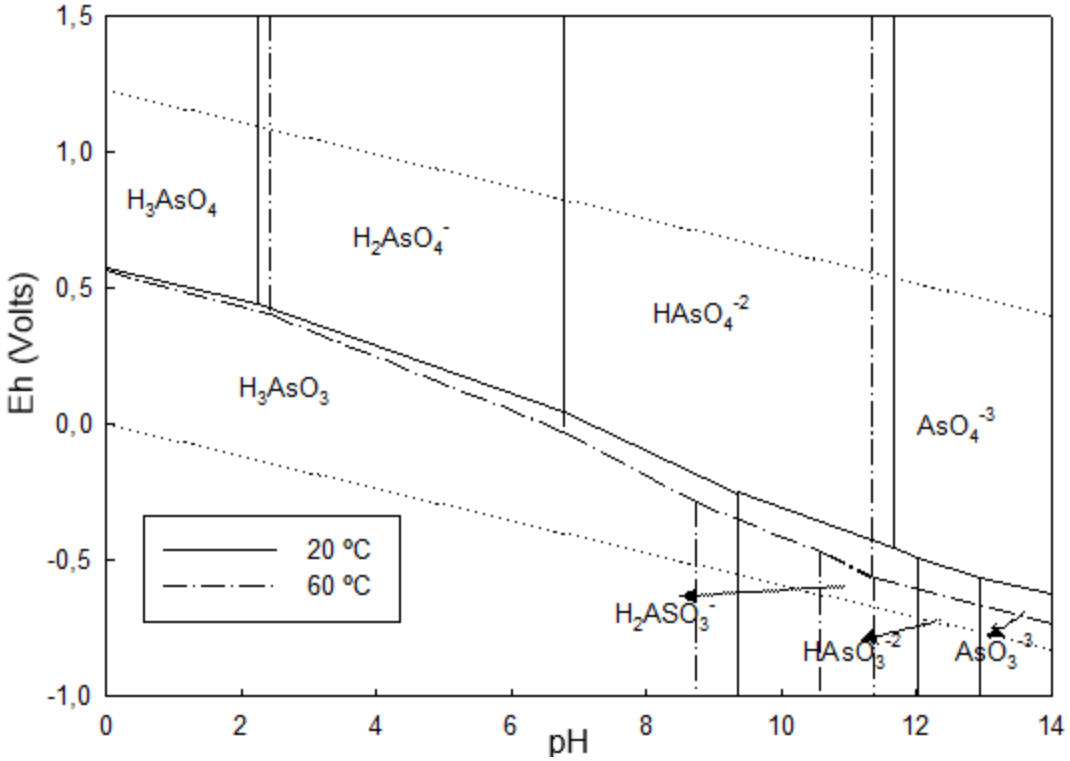


Figura 4.1 : Diagrama de Predominancia para sistema As-H_2O, concentración de arsénico de $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M, temperatura de 20 y 60 ºC.

En la figura 4.1 se observa que para una temperatura de 20 ºC, la especie H_3AsO_4 predomina entre pH 0 y 2,2, con potenciales sobre los 0,6 volts, aproximadamente. Por su parte, a pH's entre 2,2 y 6,8 y potenciales sobre 0.4 volts, predomina la especie $H_2AsO_4^-$. Al reducir el potencial dentro del rango de pH's mencionados anteriormente, la especie que predomina es la de H_3AsO_3, donde el arsénico con estado de oxidación +5 pasa a +3, esto ocurre al estar en un ambiente reductor. Por otro lado, al incrementar la temperatura a 60 ºC, el campo de estabilidad de la especie H_3AsO_4 se incrementa y el de las especies $H_2AsO_4^-$ y H_3AsO_3 disminuye.

4.1.1.2 Diagrama de Predominancia Cu-H_2O

En la figura 4.2 se presenta el diagrama de predominancia Cu-H_2O, para las especies Cu^{+2}, $Cu(OH)_2$, Cu^o y Cu_2O. Los parámetros del diagrama son una concentración de cobre de $3,6 \cdot 10^{-4}$ M, temperaturas de 20 y 60 ºC y presiones de hidrógeno y oxígeno de una atmósfera. Los datos termodinámicos (HSC ®) para hacer el diagrama se encuentran en la tabla 8.2, en el anexo Diagrama de predominancia Cu-H_2O, junto con los cálculos [31].

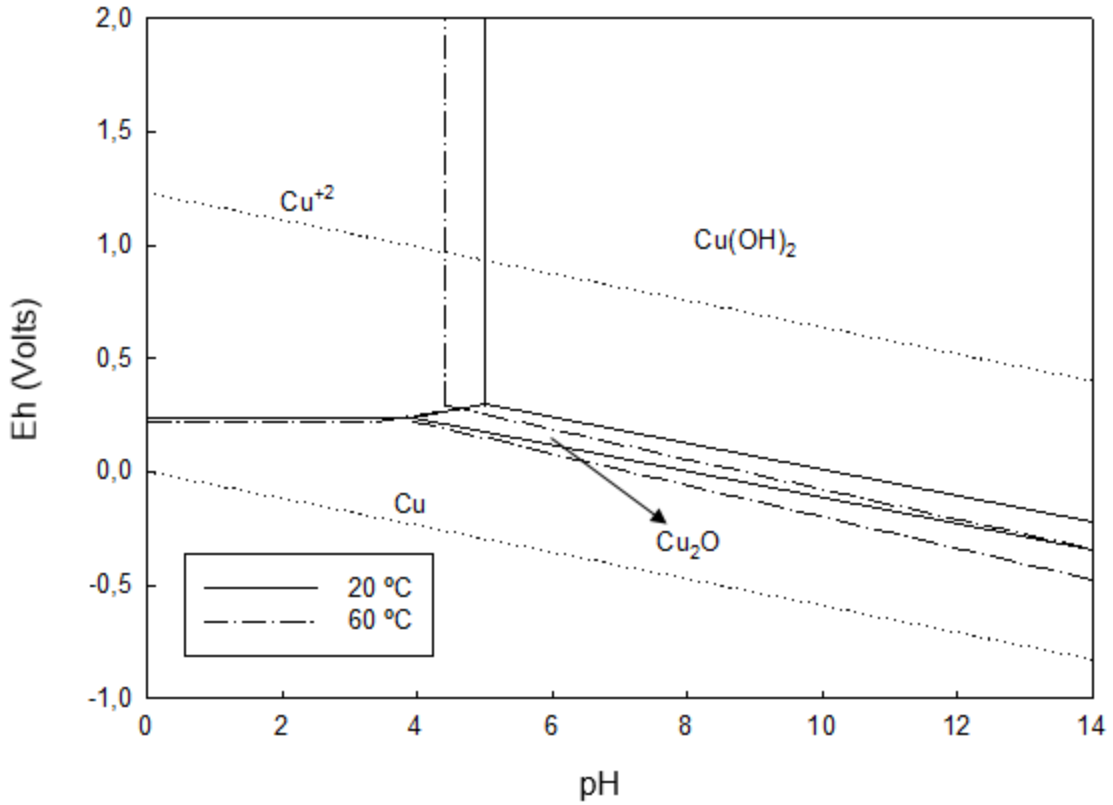


Figura 4.2 : Diagrama de predominancia para sistema Cu-H_2O*, concentración de cobre de $3,6 \cdot 10^{-4}$ M, temperatura de 20 y 60 ºC*.

En la figura 4.2 se observa que para una temperatura de 20 ºC, la especie Cu^{+2} predomina en un rango de pH's entre cero y 5 y potenciales sobre 0,24 volts, aproximadamente. Al aumentar el pH sobre 5 hasta llegar a pH 14, para un potencial sobre 0.3 volts, predomina la especie $Cu(OH)_2$. Por su parte, al reducir el potencial bajo -0,22 volts, para todo rango de pH predomina la especie Cu^0. Al aumentar la temperatura a 60 ºC, el campo de predominancia de Cu^{+2} y Cu disminuye, mientras que el campo de $Cu(OH)_2$ incrementa.

4.1.1.3 Diagrama de Predominancia Fe-H_2O

En la figura 4.3 se presenta el diagrama de predominancia Fe-H_2O, para las especies Fe^{+3}, $FeOH^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, Fe^{+2} y $FeOH^+$. Los parámetros del diagrama son una concentración de hierro de $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M, temperaturas de 20 y 60 ºC y presiones de O_2 y H_2 de 1 atm. Los datos termodinámicos para hacer el diagrama se encuentran en la tabla 8.3, en el anexo Diagrama de predominancia Fe-H_2O, junto con los cálculos [31].

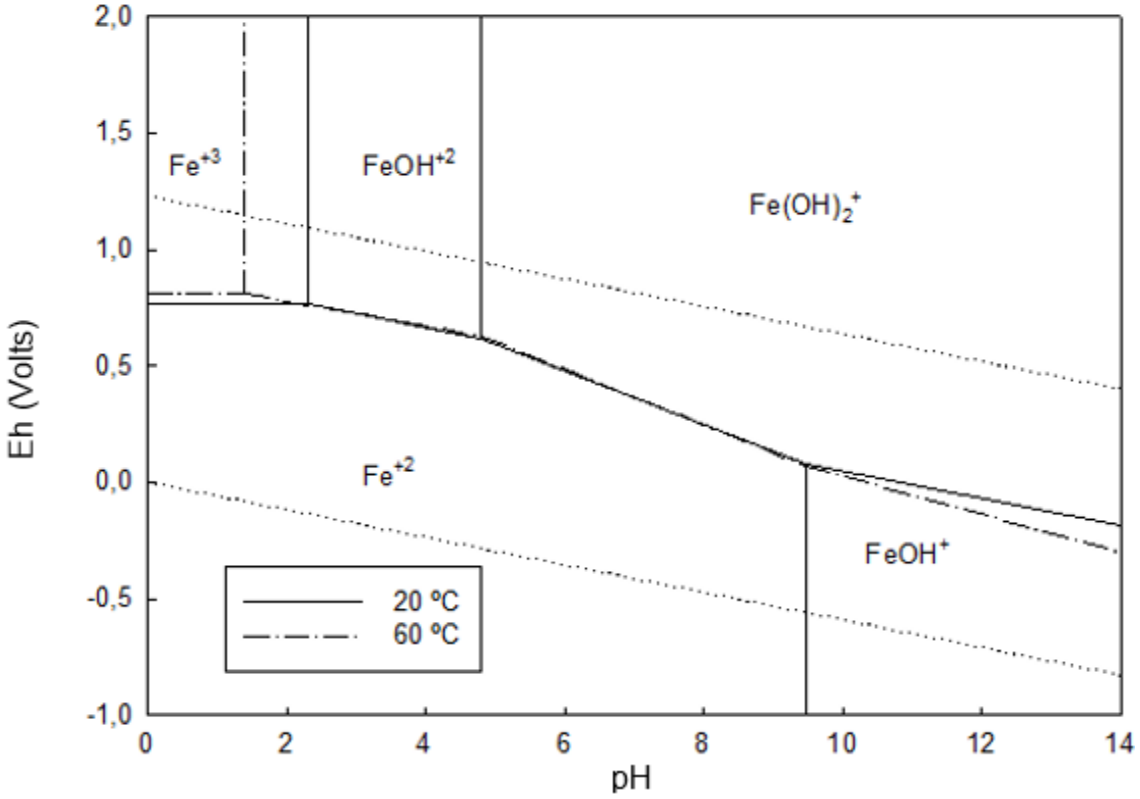


Figura 4.3 : Diagrama de predominancia para sistema Fe-H_2O*, concentración de hierro de $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M, temperatura de 20 y 60 ºC*.

En el diagrama presentado en la figura 4.3, para una temperatura de 20 ºC se tienen que, para pH's entre 0 y 2,3 y potenciales sobre 0,77 volts, predomina el ion férrico (Fe^{+3}). La especie $FeOH^{+2}$ predomina para pH's entre 2,3 y 4,8 y a potenciales sobre 0,77 volts. Desde pH 4,8 hasta 14 predomina la especie $Fe(OH)_2^+$, para potenciales mayores a 0,77 volst. Al disminuir el potencial bajo los 0,77 volts y para un rango de pH's entre 0 y 9,5 predomina el ion ferroso (Fe^{+2}) y finalmente sobre pH 9,5 y potenciales bajo 0,1 volts predomina la especie $FeOH^+$. Al incrementar la temperatura a 60 ºC, se tiene que la zona de estabilidad de las especies Fe^{+3} y $FeOH^+$ disminuye, mientras que el campo de las especies $Fe(OH)_2^+$ y $FeOH^{+2}$ aumenta y la zona de Fe^{+2} se mantiene constante.

4.1.2. Diagrama de especiación

Es importante conocer la distribución de especies de un ácido, base, metal acomplejado, entre otros, en función del pH o de otros elementos. Por lo anterior, se desarrollaron los diagramas de especiación, los cuales representan la fracción de la especie en función del pH o de otros elementos, con lo que se puede conocer a cierto pH la fracción o porcentaje de cada especie presente en la solución [32].

Utilizando las ecuaciones 4.8 y 4.9, se puede obtener el diagrama de especiación.

$$MH_2 \overset{k1}{\leftrightarrow} MH + H^+ \tag{4.8}$$

$$MH \overset{k2}{\leftrightarrow} M + H^+ \tag{4.9}$$

La concentración total de la especie sin descomponer (C_T), dada por la ecuación 4.10

$$C_T = [MH_2] + [MH] + [M] \tag{4.10}$$

Dividiendo por la concentración total se llega a la ecuación 4.11.

$$1 = \frac{[MH_2]}{C_T} + \frac{[MH]}{C_T} + \frac{[M]}{C_T} \tag{4.11}$$

Considerando la fracción de las especies presentes como α, se tiene la ecuación 4.12.

$$\alpha_{[MH_2]} = \frac{[MH_2]}{C_T} \tag{4.12}$$

Invirtiendo la ecuación 4.12 y reemplazando las constantes de equilibrio:

$$\frac{1}{\alpha_{[MH_2]}} = 1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_2 \cdot k_1}{[H^+]^2} \tag{4.13}$$

Finalmente invirtiendo la ecuación 4.13.

$$\alpha_{[MH_2]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1 \cdot [H^+] + k_2 \cdot k_1} \tag{4.14}$$

Utilizando los mismos pasos para las otras especies se llega a:

$$\alpha_{[MH]} = \frac{k_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + k_1 \cdot [H^+] + k_2 \cdot k_1} \tag{4.15}$$

$$\alpha_{[M]} = \frac{k_2 \cdot k_1}{[H^+]^2 + k_1 \cdot [H^+] + k_2 \cdot k_1} \tag{4.16}$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \tag{4.17}$$

4.1.2.1 Diagrama de especiación As(V)-H_2O y As(III)-H_2O

En la figura 4.4 se presenta la especiación As(V)-H_2O, para las especies H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$ y AsO_4^{-3}. Con temperatura de 20 ºC y concentración de arsénico de $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M.

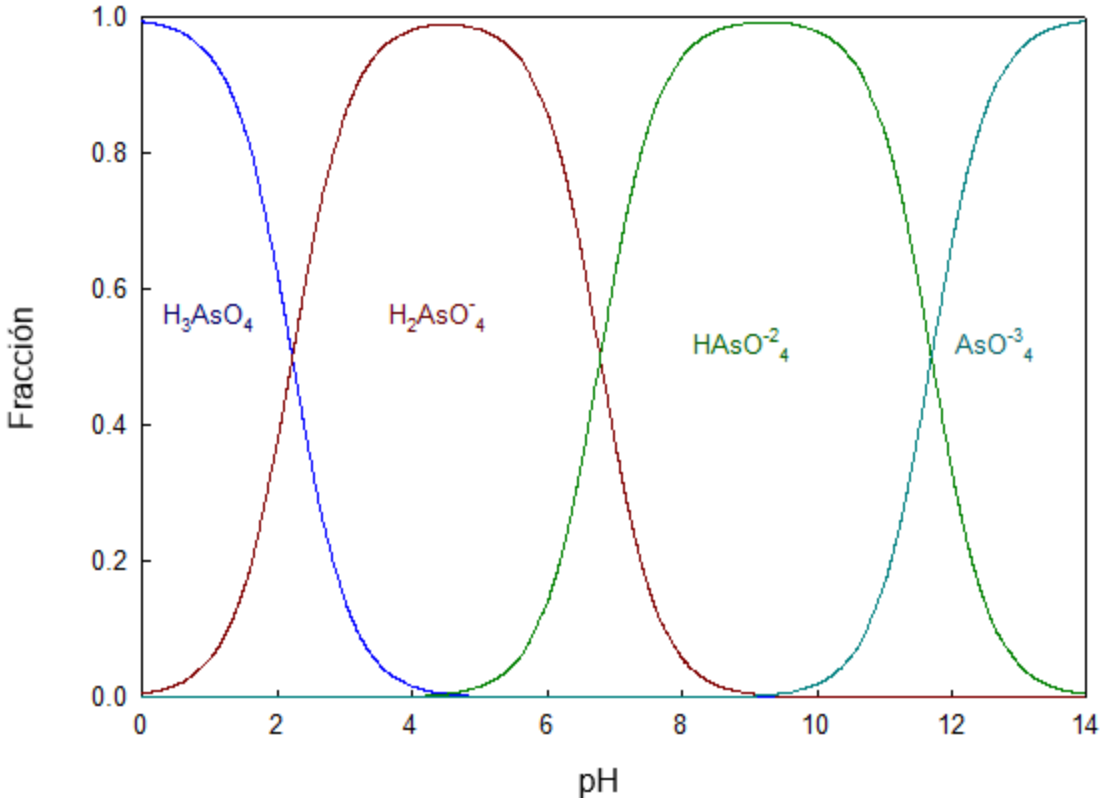


Figura 4.4 : Diagrama de especiación As(V)-H_2O, concentración de arsénico de $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M, temperatura de 20 ºC.

Del diagrama de la figura 4.4 se tiene que para pH menor que 2,2 predomina la especie H_3AsO_4, llegando a la fracción mínima a pH cercano a 5. Por su parte, a pH's entre 2,2 y 6,7 predomina $H_2AsO_4^-$, entre pH 6,7 y 11,7 la especie predominante es $HAsO_4^{-2}$ y finalmente para pH 11,7 hasta 14 predomina el AsO_4^{-3}.

Por su parte, en la figura 4.5 se presenta la especiación As(III)-H_2O, para las especies H_3AsO_3, $H_2ASO_2^-$, $HAsO_3^{-2}$ y AsO_3^{-3}. Con una temperatura de 20 ºC y concentraciones de arsénico de 6,67 · 10^{-5} M.

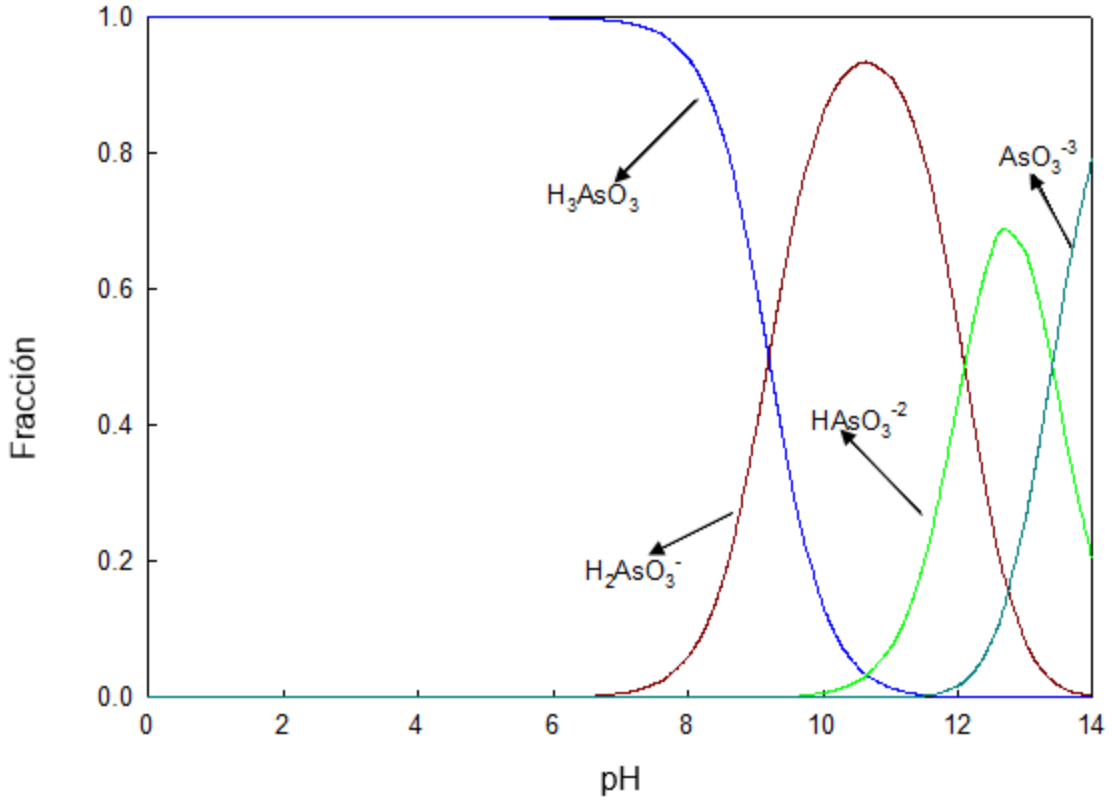


Figura 4.5 : Diagrama de especiación As(III)-H_2O, concentración de arsénico de 6,67 · 10^{-5} M, temperatura de 20 ºC.

En el diagrama de la figura 4.5 se tiene que predomina la especie H_3AsO_3 bajo pH 9,2, la especie $H_2AsO_3^-$ para pH entre 9,2 y 12, la especie $HAsO_3^{-2}$ para pH's entre 12 y 13,4 y finalmente desde pH 13,4 hasta 14, predomina la especie AsO_3^{-3}.

4.1.2.2 Diagrama de especiación del cobre

En la figura 4.6 se presenta el diagrama de especiación de Cu(II)-H_2O, con las especies de cobre Cu^{+2}, $CuOH^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$ y $Cu(OH)_4^{-2}$. Los parámetros del diagrama son, una temperatura de 20 ºC y concentración total de cobre igual a $3,6 \cdot 10^{-4}$ M.

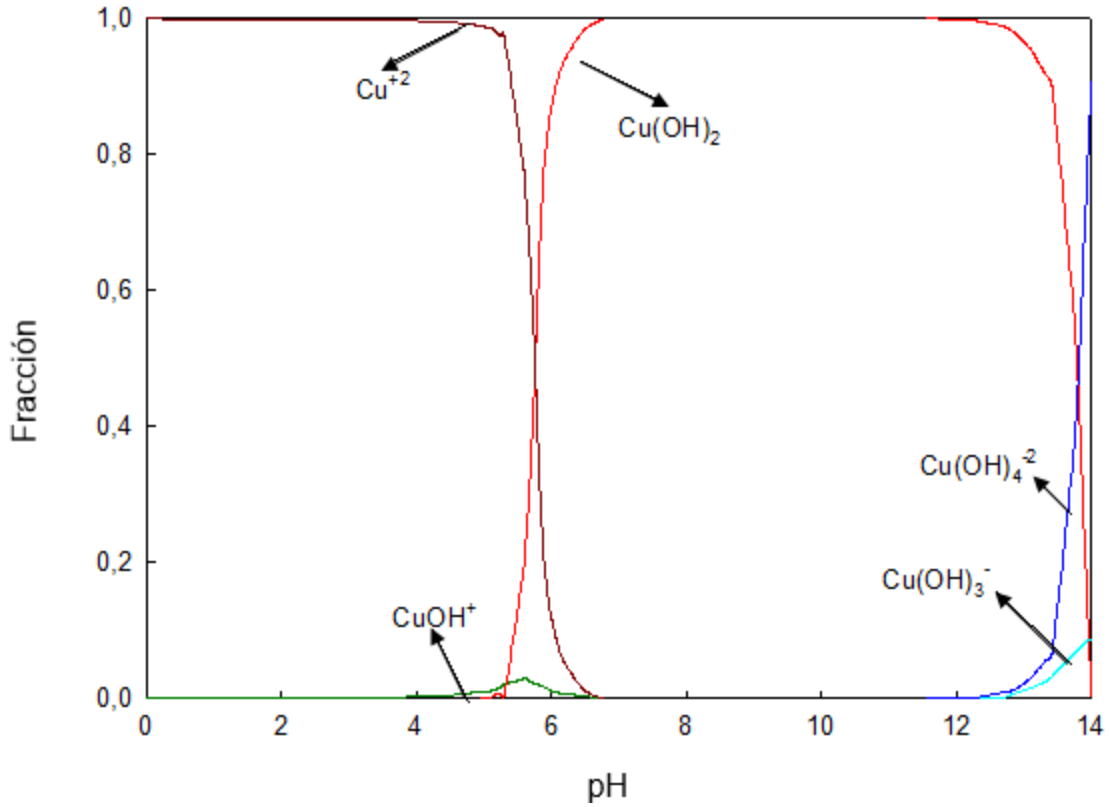


Figura 4.6 : Diagrama de especiación Cu(II)-H_2O, concentración de cobre de $3,6 \cdot 10^{-4}$ M, temperatura de 20 ºC.

Del diagrama de especiación presentado en la figura 4.6 se puede observar que el ion cúprico (Cu^{+2}) predomina hasta pH 5,7, donde es prácticamente la única especie en solución, alcanzando su mínimo a pH 6,8. Por su parte la especie $Cu(OH)_2$ empieza a precipitar sobre pH 5,7, alcanzando su máxima fracción a pH entre 6,8 y 12,3. Finalmente, se observa que la especie $CuOH^+$ se encuentra en una cantidad despreciable entre los pH's 4 y 6,5.

4.1.2.3 Diagrama de especiación del hierro

En la figura 4.7 se presenta el diagrama de especiación del sistema Fe(II)-H_2O, con las especies Fe^{+2}, $FeOH^{+}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3^{-}$ y $Fe(OH)_4^{-2}$. Los parámetros del diagrama son, una temperatura de 20 ºC y concentración total de hierro igual a $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M.

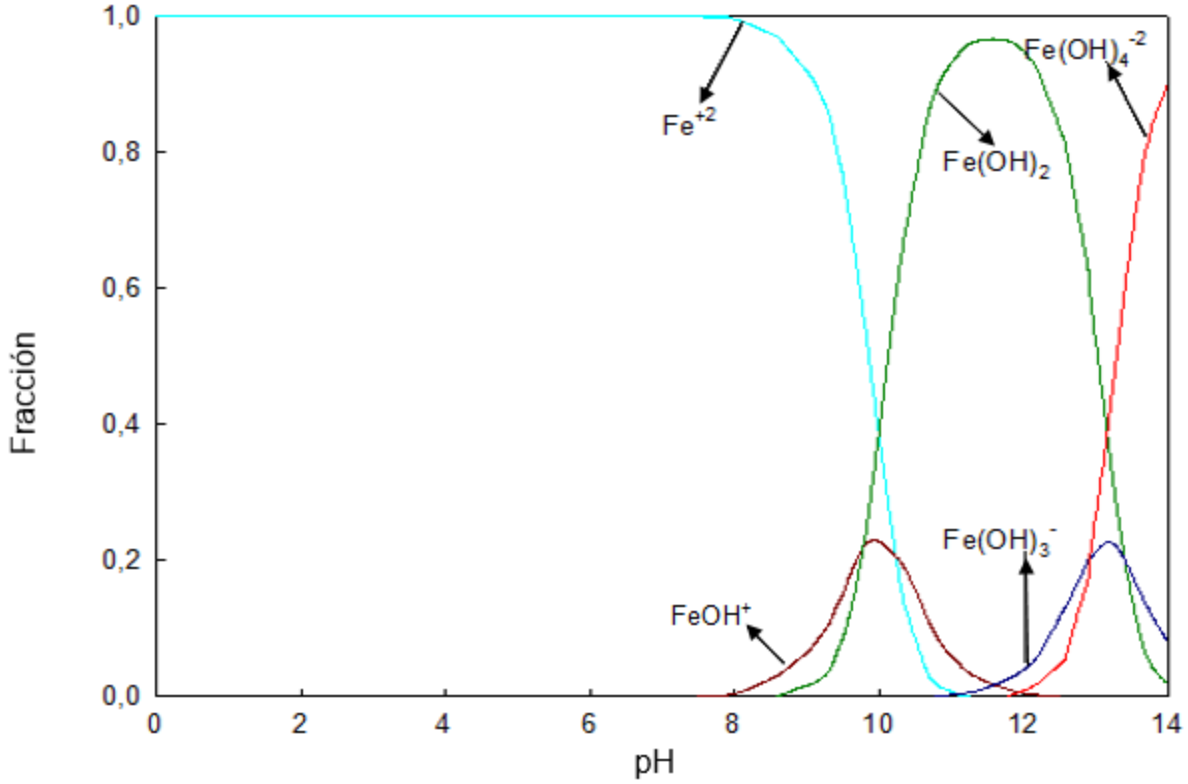


Figura 4.7 : Diagrama de especiación Fe(II)-H_2O, concentración de cobre de $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M, temperatura de 20 ºC

En el diagrama presentado en la figura 4.7 se observa que la especie Fe^{+2} predomina hasta pH 9,8, llegando a la fracción mínima a pH 11,3. Por su parte la especie $Fe(OH)_2$ predomina sobre pH 9,8, llegando a su mínimo a pH 14. Por su parte la especie $FeOH^{+}$ se encuentra presente en una pequeña fracción para pH's entre 8 y 12.

En la figura 4.8 se presenta el diagrama de especiación del sistema Fe(III)-H_2O, con las especies Fe^{+3}, $FeOH^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ y $Fe(OH)_4^-$. Los parámetros del diagrama son, una temperatura de 20 ºC y concentración total de hierro igual a $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M.

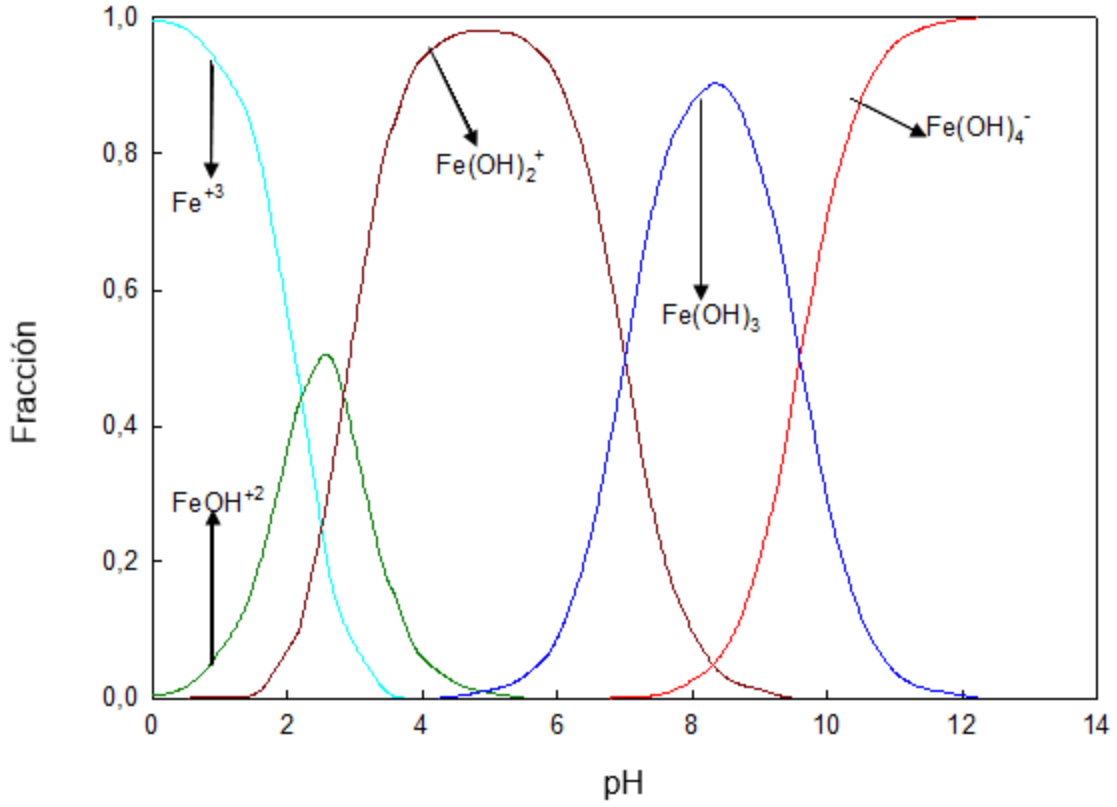


Figura 4.8 : Diagrama de especiación Fe(III)-H_2O, concentración de cobre de $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M, temperatura de 20 ºC

En el diagrama presentado en la figura 4.8 se observa que la especie Fe^{+3} es la predomina hasta pH 2, llegando a la fracción mínima pH igual a 3,7. Por su parte la especie $FeOH^{+2}$ se encuentra en mayor proporción entre pH 2,2 y 2,8, obteniéndose el valor mínimo a pH 5,5. La especie $Fe(OH)_2^+$ predomina entre pH 2,8 y 7, alcanzando su menor valor a pH 9,5. Mientras que la especie $Fe(OH)_3$ se encuentra presente en mayor cantidad para pH's entre 7 y 9,6. Finalmente la especie $Fe(OH)_4^-$ predomina sobre pH 9,6.

4.2 Compuestos químicos formados por arsénico y cobre

En el sistema a trabajar se tiene arsénico, cobre, hierro, pudiendo estos tres interaccionar formando compuestos. A continuación, se mencionarán que compuestos de cobre y arsénico se podrían formar, mientras que los de arsénico y hierro se mencionarán en el siguiente subcapítulo.

En la figura 4.9 se presenta el diagrama de estabilidad para los compuestos $Cu_3(AsO_4)_2$, $Cu_2AsO_4(OH)$ y $Cu_3AsO_4(OH)_3$. El metaarseniato de cobre (II) ($Cu_3(AsO_4)_2$), el cual a 20 ºC tiene una energía libre de formación -1300 kJ/mol, es estable a pH inferiores 4,5 y actividades de ion cúprico menores a 0,1. Por otro lado el hidroxilo arseniato de cobre (II) ($Cu_2AsO_4(OH)$), el cual a 20 ºC tiene una energía libre de formación de -846,4 kJ/mol, predomina a pH's entre 4,5 y 6,7 y para actividades de ion cúprico de 10^{-6}. Finalmente, el $Cu_3AsO_4(OH)_3$, con una energía libre de formación de -1211,2 kJ/mol, es estable sobre pH 6,7 [33].

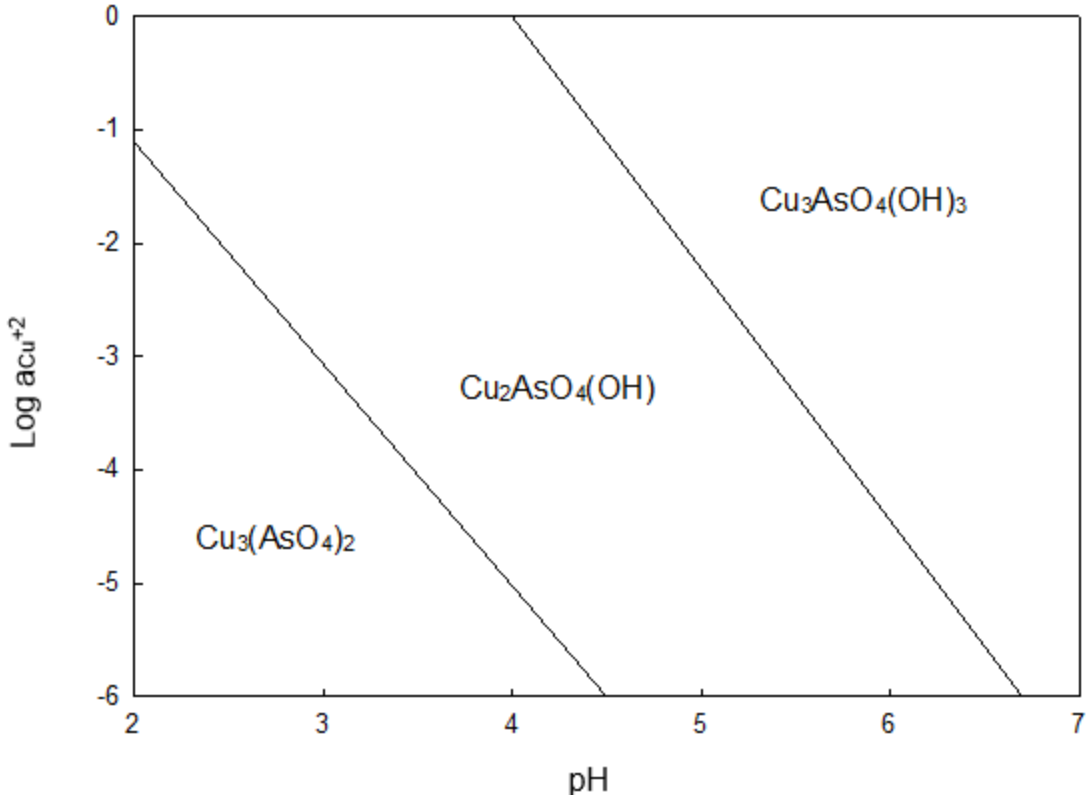


Figura 4.9 : Diagrama de estabilidad para los compuestos de cobre (II) y arseniato

Cabe destacar que pueden presentarse compuestos similares al reducirse el cobre (II) a cobre (I), como es el Cu_3AsO_4.

4.3 Precipitación de arsénico con hierro

La insolubilidad de ciertos compuestos de arsénico pentavalente inorgánico es la base de muchos procesos hidrometalúrgicos de remoción de arsénico, y el producto insoluble es a menudo un material de desecho. Los métodos más comunes para remover arsénico desde flujos acuosos de proceso son por precipitación como sulfuro de arsénico (III), arseniato de calcio o arseniato férrico [34].

El arsénico pentavalente puede ser precipitado desde soluciones a pH's menores a 2 con hierro (III) para formar arseniato férrico ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), el cual es de color blanco a verde muy pálido. Precipitando a temperatura ambiente el compuesto tiene un pequeño tamaño de partícula (< 10 nm), pero esas partículas tienden a aglomerarse y alcanzar tamaños cercanos a 100 nm. A temperaturas sobre 90 ºC el compuesto precipitado es cristalino (>100 nm) y tiene una solubilidad menor en dos órdenes de magnitud que el compuesto amorfo. El arseniato férrico amorfo exhibe solubilidad incongruente a pH cercano a 1 (donde la concentración de arsénico es cercana a 500 mg/L) y a un mayor pH es convertido lentamente a un arsénico con ferrioxihidróxido, el cual inicialmente se forma alrededor de las superficies del arseniato férrico tendiendo a estabilizar el material y coloreándolo amarrillo o café. Arseniato férrico cristalino (escorodita) tiene un punto de solubilidad incongruente a pH 2. El arseniato férrico de forma amorfa o cristalina no es termodinámicamente estable en la región de pH básico [34].

A relativamente altas concentraciones de hierro (III) y arsénico (V) (mayor a 0,001 M) y a un bajo pH, la precipitación resulta en la formación de arseniato férrico. A bajas concentraciones de As(V) y altas concentraciones de Fe(III), ocurre la precipitación de arsénico con ferrioxihidróxido (ferrihidrita) y es probablemente el más efectivo método de remoción de arsénico desde soluciones acuosas, y lleva a una fase sólida la cual puede ser estable por al menos un año. El coprecipitado sólido ha sido referido como "arseniato férrico básico" y en 1985 una controversia comenzó en cuanto a si el material coprecipitado era de hecho un compuesto de hierro trivalente y arsénico pentavalente o simplemente un enlace adsorbativo del arsénico con la ferrihidrita, habiendo suficiente evidencia para apoyar el segundo caso [35].

En la figura 4.10 se presenta el diagrama de predominancia para el sistema Fe-As-H_2O para los compuestos de arsénico, para las especies H_3AsO_4, $FeAsO_4$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$, AsO_2^-, AsO_4^{-3}, As_2O_3, As, $FeAs_2$, FeAs y H_3As. Con concentraciones de arsénico y hierro $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M y $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M, respectivamente y una temperatura de 20 ºC [36].

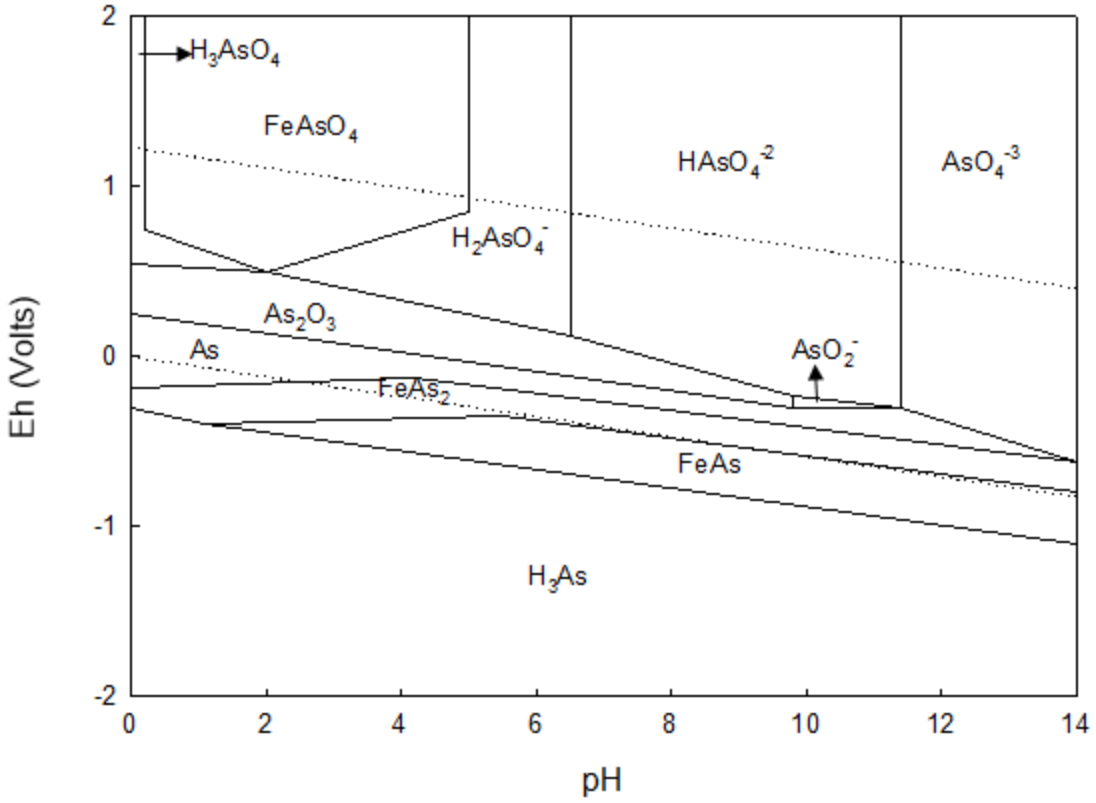


Figura 4.10 : Diagrama de predominancia del sistema Fe-As-H_2O para los compuestos de arsénico, temperatura 20 ºC. Concentraciones de arsénico y hierro $6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M y $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M, respectivamente.

Se puede apreciar que el arseniato férrico anhídrido ($FeAsO_4$) predomina para pH's mayores a 0,1 hasta pH 5 y potenciales sobre 0,5 volts, aproximadamente. La especie As_2O_3 predomina entre pH 0 y 9,5 con potenciales entre 0,25 y 0,5 volts. En el mismo rango de pH's anterior, pero disminuyendo el potencial hasta que se encuentre entre -0,2 y 0,25 predomina la especie As. Por su parte, la especie $FeAs_2$ predomina a todo rango de pH's, para potenciales entre -0,2 y -0,3 volts. Finalmente, la especie FeAs predomina sobre pH 1, para un rango de potenciales entre -0,75 a -0,3, aproximadamente.

4.4 Intercambio Iónico

Es el intercambio reversible de iones entre un sólido (material de intercambio iónico) y un líquido, en el cual no hay un cambio permanente en la estructura del sólido. Este proceso es utilizado en el tratamiento de agua y también proporciona un método de separación en muchos procesos donde intervienen otras soluciones. Tiene una especial utilidad en la síntesis química, investigación médica, procesamiento de comida, minería, agricultura y una variedad de otras áreas [37].

La utilidad del intercambio iónico reside en la habilidad de reusar el material de intercambio, puesto que este puede regenerarse con otra solución que permita que la reacción ocurra en el sentido contrario, permitiendo iniciar otro ciclo de intercambio [37].

Un intercambiador iónico generalmente es un sólido de material insoluble, el cual contiene grupos que se ionizan en un medio acuoso. El sólido es poroso, que forma una matriz continua de grupos establecidos cargados de forma positiva o negativa, estos rodean a iones de carga opuesta los cuales son móviles y pueden ser intercambiados dependiendo de las condiciones del medio en el que se encuentren [38].

Los intercambiadores iónicos pueden ser catiónicos e intercambiar aniones o aniónicos e intercambiar cationes, para representar el proceso de intercambio iónico se utilizan las ecuaciones 4.18 y 4.19, para intercambio catiónico y aniónico, respectivamente [39].

$$M^{-}\ A_c^{+} + B_s^{+} \leftrightarrow M^{-}\ B_c^{+} + A_s^{+} \tag{4.18}$$

$$M^{+}\ X_c^{-} + Y_s^{-} \leftrightarrow M^{+}\ Y_c^{-} + X_s^{-} \tag{4.19}$$

En las ecuaciones anteriores $M^{-}\ A_c^{+}$ y $M^{+}\ X_c^{-}$, representa la matriz (M) cargada de forma negativa neutralizada con cationes y la matriz cargada de forma positiva neutralizada con aniones, respectivamente. Por su parte, B_s^{+} y Y_s^{-} son los cationes y aniones en la solución, respectivamente, los cuales son intercambiados por los cationes y aniones que se encuentran en la matriz de intercambio iónico [39].

Existen otros procesos que presentan ciertas similitudes al intercambio iónico, tales como lo son la absorción y la adsorción. Puede definirse el fenómeno de absorción como la penetración de una sustancia dentro del material absorbente según sus propiedades polares, de manera que una sustancia polar será más afín a un absorbente polar y una sustancia apolar lo será a un absorbente apolar. El fenómeno de adsorción se basa en la

retención del soluto a través de fuerzas físicas, normalmente de Van der Waals, asociadas con la superficie interna del sólido adsorbente. Por último, en el intercambio iónico, el soluto se retiene mediante la interacción electrostática con los grupos iónicos del intercambiador [40].

4.4.1. Propiedades generales del medio intercambiador

Un intercambiador ideal es una que cumple los siguientes criterios [39].

- Estructura y composición regular y reproducible.
- Alta capacidad de intercambio (número total de sitios disponibles para el intercambio).
- Una rápida velocidad de intercambio.
- Estabilidad térmica y química, resistencia al “envenenamiento” y estabilidad frente a la radiación cuando es usada en la industria nuclear.
- Estabilidad versus el esfuerzo mecánico y resistencia a la atricción.

En adición algunas aplicaciones exigen la habilidad de intercambiar iones específicos selectivamente desde altas concentraciones de otros iones.

Entre los intercambiadores más utilizados son los orgánicos, también conocidos como resinas, los cuales son combinaciones de cadenas poliméricas con ácidos o bases. Presentan gran versatilidad y han ido desplazando a los intercambiadores inorgánicos [38].

La mayoría de las resinas de intercambio son vendidas como esferas o gránulos con rango de tamaños estrecho o un tamaño uniforme específico para cumplir las condiciones de una aplicación en particular. Mientras que para manufacturarlas se preparan esferas de copolímeros entrecruzados, seguidos por una sulfonación en el caso de resinas fuertemente ácidas o clorometilación y la aminación del copolímero de las resinas aniónicas [37].

4.5 Biosorción

El concepto biosorción de metales pesados, se refiere a la captación de iones metálicos por medio de una biomasa viva o muerta (la diferencia es el poder toxico de los metales, que puede afectar cuando se trabaja con biomasa viva), a través de mecanismos físicos y químicos, como la adsorción y el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los diferentes procesos metabólicos indispensables para el desarrollo de cualquier organismo vivo pueden contribuir en el proceso. El proceso básico de biosorción es igual al proceso de sorción y utiliza los mismos modelos matemáticos para cuantificar la remoción de un metal, en particular de una solución contaminada con éste (modelos de Freundlich y Langmuir) [41].

La biosorción involucra una fase sólida (biosorbente, como las membranas o paredes celulares) y una fase líquida (solvente, generalmente es agua) en el cual están la(s) especie(s) metálica(s) a ser biosorbida(s) (sorbato). Debido a la gran afinidad del biosorbente por el sorbato, este último es atraído hacia el sólido siendo atrapado por diversos mecanismos, como las interacciones con los diferentes grupos funcionales que se encuentran en las superficies celulares de los microorganismos (no necesariamente requiere actividad biológica, puede usarse biomasa muerta) [41].

El proceso de biosorción es continuo, hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato biosorbido por la biomasa. El tipo y la calidad del biosorbente (biomasa viva o muerta) están dadas por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener en un instante determinado [41].

Comparado con los métodos convencionales para la eliminación de metales tóxicos de efluentes industriales, el proceso de biosorción ofrece las ventajas de operación a bajo costo, reducción del volumen de lodos químicos y/o biológicos que deberán ser eliminados, una alta eficiencia en la destoxificación de efluentes muy diluidos y no requiere nutrientes [42].

En la figura 4.11 se presenta un esquema representando el proceso de biosorción en el que una solución con iones metálicos es contactada con un sorbente sólido. El resultado de esta asociación es un sorbente cargado y una solución agotada en iones metálicos. Posteriormente es posible descargar la biomasa y regenerarla, o destruirla con el fin de obtener una solución limpia de iones metálicos

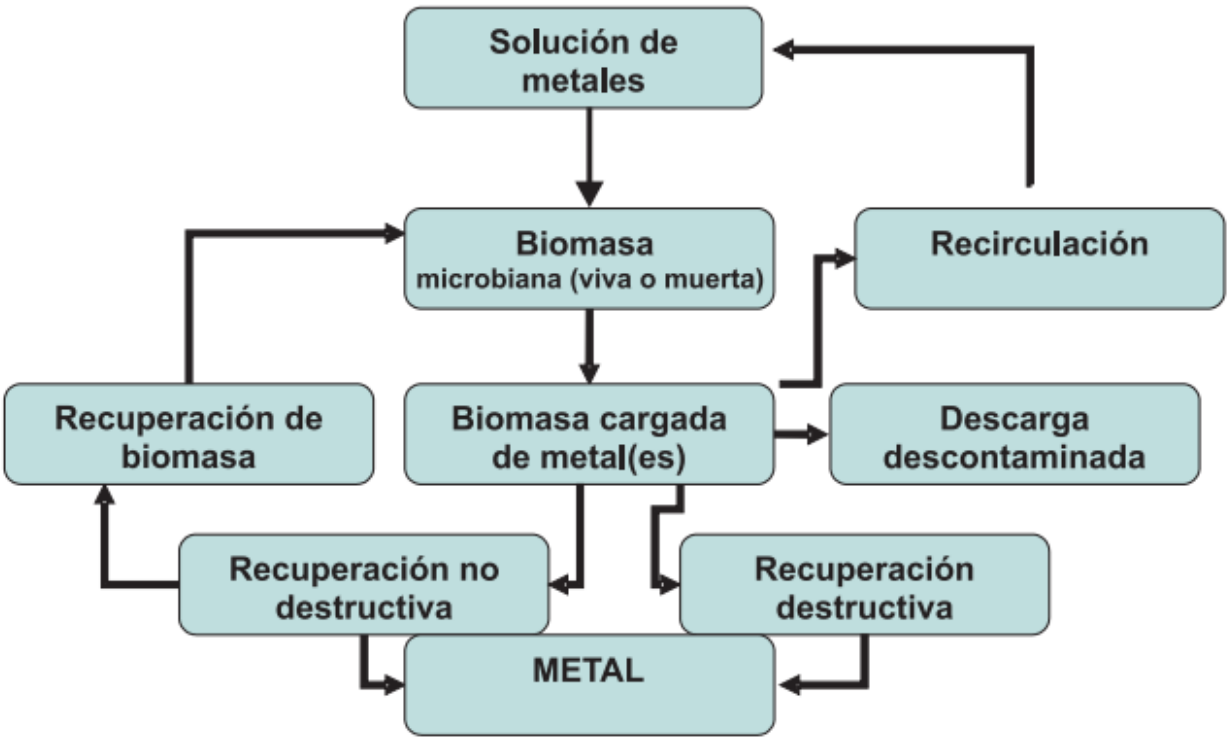


Figura 4.11 : Esquema del proceso de biosorción

4.5.1. Factores que afectan la biosorción

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos [43].

El pH es el parámetro más importante a tener en cuenta en el proceso de bioadsorción, ya que afecta la solubilidad de los metales o la activación de los grupos funcionales en la biomasa, por lo tanto, la interacción de los cationes metálicos con los sitios de unión de la biomasa es muy sensible a los valores de este parámetro. Se ha demostrado que éste puede modificar la adsorción de los metales dependiendo del tipo de biomasa y del sorbato empleado [44].

A pH bajos los protones (H^+) se encuentran en una concentración elevada, donde existe una competencia con los iones metálicos por ocupar los sitios de unión en el biosorbente, esta competencia generalmente conlleva a una reducción de la inmovilización de los metales presentes en disolución, pudiendo incluso generar la descarga de iones metálicos desde el biosorbente [44]. Por su parte, al incrementar el pH en la zona ácida se genera un aumento en la recuperación del ion metálico, ya que una baja concentración de iones hidronio permite la captación de iones metálicos por parte del sorbente. Sin embargo, para aquellos iones metálicos que forman complejos negativos o que tienen tendencia a formar enlaces covalentes fuertes como la plata, mercurio u oro, pueden mostrar un decrecimiento en su recuperación con el pH. Un incremento del pH en la zona básica, podría provocar la precipitación de los iones metálicos, impidiendo su captación por parte del biosorbente [45].

El tamaño de partícula afecta a la biosorción, porque la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa [43].

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción, pudiendo disminuir la retención del mismo. También afectando el tipo de biosorbente a utilizar [43].

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido a altas temperaturas [46].

4.5.2. Biosorción con algas pardas

El uso de algas pardas tiene gran presencia en la biosorción de metales pesados, al tener un bajo precio y ser amigables con el medio ambiente se presentan como una gran alternativa por sobre otras como un medio para recuperar metales pesados en solución. Uno de los principales componentes de estas algas es el alginato, el cual posee ácido algínico, este ácido es el encargado de generar la sorción del metal a recuperar. El mecanismo por el cual estos metales convencionalmente son recuperados es intercambio iónico [47].

Estas algas se presentan principalmente en ambiente marino, florecen a bajas temperaturas en regiones subpolares en donde existe una gran diversidad de especies. Todas las algas pardas contienen alginato, pero hay grandes diferencias en su cantidad y calidad. Un alga comercial contiene en promedio un 20% en peso de alginato y la calidad de este dependerá de la viscosidad que tenga al ser disuelto en agua [48].

Los constituyentes presentes en la pared celular de las algas pardas, son grupos funcionales que captan iones metálicos. El papel que cumplen los grupos funcionales no solo depende de sus constituyentes, sino que también del número de sitios activos presentes en la pared celular del biosorbente, su accesibilidad y disponibilidad, así como también la afinidad entre el sitio activo y el metal a recuperar [48].

4.5.2.1 Alginato

Los alginatos son una familia de polisacáridos lineales que contienen cantidades variables de ácido β-D-manurónico y ácido α-L-gulurónico. Este polímero debe su comportamiento polioaniónico a los grupos carboxilo que posee a lo largo de su cadena. La composición del alginato dependerá de la relación manurónico/gulurónico (M/G) y de las secuencias que este posee, las cuales dependen de donde proviene el polisacárido. La composición y extensión de las secuencias, así como también el peso molecular determinan las propiedades de los alginatos. Se agrupan y distribuyen en secciones constituyendo homopolímeros tipo bloques G (-GGG-), bloques M (-MMM-) o heteropolímeros en los que los bloques M y G, se alternan (-MGMG-). Tanto la distribución de los monómeros en la cadena polimérica como la carga y volumen de los grupos carboxílicos, confieren al gel formado características de flexibilidad o rigidez dependiendo de su contenido de ácido gulurónico. Si la estructura polimérica tiene una alta cantidad de bloques del tipo G, entonces se formará un gel duro con alta fragilidad, en contraste un mayor contenido de bloques M tendrá como resultado un gel suave y elástico [49].

Las sales de ácido algínico están formadas tanto por bloques M, G y MG. Cuando dos cadenas de un mismo tipo de bloque se alinean, forman sitios de coordinación. En estas cadenas se generan cavidades que tienen el tamaño adecuado para acomodar al ion bario y además están revestidas por grupos carboxílicos y otros átomos de oxígeno electronegativos. Luego de la adición de iones bario, el alginato sufre cambios conformacionales dando lugar al modelo de gelificación llamado “Caja de huevo” presentado en la figura 4.12 [49].

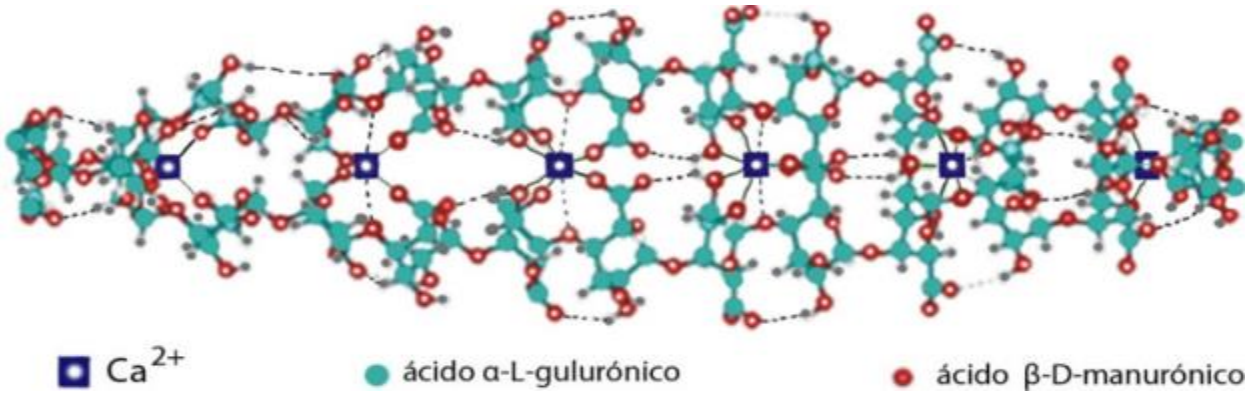


Figura 4.12 : Modelo "caja de huevo" que describe la estructura del alginato.

4.5 Modelos de cinética de intercambio iónico

A continuación, se presentan los modelos típicos que describen el comportamiento cinético de los procesos de adsorción y desorción mediante intercambio iónico.

4.5.1. Modelos cinéticos asociados a la recuperación de iones

La velocidad o el tiempo que se demora la remoción de los iones de interés desde una solución acuosa, es muy importante porque permite conocer si el proceso es viable de llevar a cabo y poder calcular a que tiempo se alcanza cierta remoción. Además de poder modelar el comportamiento de los iones de interés.

4.5.1.1 Ecuación de pseudo primer orden: Cinética de Lagergren

Propuesta por Lagergren en 1898, este modelo de adsorción líquido-solido la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato. Es utilizada para adsorbentes con superficie homogénea, siendo un modelo diseñado para describir cómo se lleva a cabo una adsorción física. Considera que el potencial que mueve el proceso corresponde a la diferencia entre la capacidad de adsorción en equilibrio Q_{eq} respecto a la capacidad actual Q_t, como es presentado en la ecuación 4.20 [50].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad} \cdot \left(q_{eq} - q_t\right) \tag{4.20}$$

Integrando la ecuación 4.20 y despejando, se obtiene la ecuación 4.21.

$$q_t = q_{eq} \cdot (1 - e^{-k_{ad} \cdot t}) \tag{4.21}$$

Linealizando la ecuación 4.21, se tiene la ecuación 4.22.

$$Log\left(q_{eq} - q_t\right) = Log\left(q_{eq}\right) - \frac{k_{ad}}{2.303} \cdot t \tag{4.22}$$

Cuando se aplica la ecuación 4.22 y se evalúa el parámetro q_{eq} utilizando datos experimentales, difiere de una verdadera ecuación de primer orden en 2 aspectos [50].

- El parámetro q_{eq} no representa el número de sitios activos disponibles.
- El parámetro $Log(q_{eq} – q_t)$ es un parámetro ajustable y generalmente no es igual al intercepto en el gráfico de $Log(q_{eq} – q_t)$ versus tiempo. Por lo tanto, la ecuación 4.22 es solo una aproximación de un mecanismo del tipo de primer orden.

Para poder ajustar la ecuación 4.22 a datos experimentales, la cantidad adsorbida de sorbato en equilibrio debe ser conocida. En muchos casos q_{eq} se desconoce, debido a que la adsorción es demasiado lenta, mientras que la cantidad adsorbida es aun significativamente más pequeña que la cantidad en equilibrio.

El proceso de adsorción-desorción puede ser descrito por las siguientes etapas consecutivas:

1) El transporte de soluto en el seno de la solución.
2) La difusión del soluto a través de la película de líquido llamado circundante en las partículas adsorbentes.
3) La difusión de soluto en el líquido contenido en los poros de las partículas y a lo largo de las paredes de los poros (difusión intrapartícula).
4) La adsorción y desorción de moléculas de soluto en o desde la superficie absorbente.

La tasa general de sorción puede ser controlada principalmente por cualquiera de estos pasos e incluso puede ser posible un efecto combinado de estos pasos [51].

4.5.1.2 Ecuación de pseudo segundo orden: Modelo de Ho & McKay

La ecuación cinética estudiada por Ho y McKay supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. La cinética de pseudo segundo orden se asocia generalmente cuando la tasa de adsorción del proceso (visto como reacción química) controla la cinética de adsorción-desorción. Lo anterior, se encuentra representado en la ecuación 4.23 [52].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad} \cdot \left(q_{eq} - q_t\right)^2 \tag{4.23}$$

Integrando la ecuación 4.23 se tiene la ecuación 4.24.

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 \cdot k_{ad} \cdot t}{1 + q_{eq} \cdot k_{ad} \cdot t} \tag{4.24}$$

Reordenando la ecuación 4.24, se obtiene la ecuación 4.25.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_{eq}^2 \cdot k_{ad}} + \frac{1}{q_{eq}} \cdot t \tag{4.25}$$

Se puede definir como h como la velocidad de adsorción en mg/g · min, mientras q_t/t se aproxima a cero, siendo esta igual a $(q_{eq})^2 \cdot k_{ad}$.

La velocidad de reacción está definida como el cambio en la concentración de reactante o producto por unidad de tiempo. Las concentraciones de los productos no aparecen en la ley de velocidad debido a que la velocidad de reacción es estudiada bajo condiciones donde las reacciones reversas no contribuyen a la velocidad global. El orden de reacción y constante de velocidad deben ser determinadas de manera experimental. Las constantes del modelo de pseudo segundo orden pueden ser determinadas experimentalmente realizando el gráfico de los parámetros t/q_t vs t [52].

4.5.1.3 Elovich

Modelo diseñado para describir la cinética de procesos de quimisorción sobre superficies sólidas, donde los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación Este modelo describe una serie de mecanismos de activación y desactivación de las superficies catalíticas que involucran la difusión en el seno de la disolución y la difusión en la superficie del adsorbato. Este modelo se presenta en la ecuación 4.26 [53].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \tag{4.26}$$

En el caso que $\alpha \cdot \beta \cdot t >> 1$ y aplicando las condiciones de frontera: q = 0 a t = 0, y

$q_t = q_t$ a t = t; la ecuación 4.26 se simplifica a la ecuación 4.27.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \tag{4.27}$$

4.5.3. Ecuación de Arrhenius

En la mayoría de las reacciones químicas se ha encontrado que el factor k (los distintos τ presentados en los modelos anteriores) dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius [54].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \tag{4.28}$$

Su expresión linealizada se presenta en la ecuación 4.29.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) \tag{4.29}$$

La energía de activación E_A es considerada como la mínima energía que deben tener las moléculas de los reactivos para que ocurra una reacción y se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

De la ecuación 4.28 se puede observar que, a temperatura constante, cuanto mayor es la energía de activación, más pequeña será la constante de velocidad y por lo tanto más lenta será la velocidad de reacción. Por el contrario, velocidades de reacción rápida tendrán una energía de activación pequeña.

CAPITULO 5. TRABAJO EXPERIMENTAL

A continuación, se presentan los reactivos utilizados, equipamientos y procedimiento experimental para la formación de las esferas de alginato dopadas con hierro, las pruebas de remoción de arsénico y cobre (pH, agitación, porcentaje de hierro, concentración de arsénico y cobre, inyección de oxígeno, efecto del tiempo y de la temperatura) y de elución de As y Cu.

5.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la formación de las esferas de alginato sódico de alta viscosidad dopadas con hierro fueron; ácido nítrico 65% (HNO_3), agua destilada, cloruro de bario dihidratado 99% ($BaCl{\cdot}2H_2O$) y hierro metálico (tamaño de partícula 10 μm). Para las pruebas de remoción de cobre y arsénico, fue utilizado agua destilada, hidróxido de sodio (NaOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$) y ácido arsénico en ácido nítrico. Los detalles de cada compuesto utilizado se encuentran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 : Reactivos utilizados en formación esferas y experimentos

Reactivo	Formula	Pureza	Estado	Proveedor
Ácido algínico de sodio de alta viscosidad	-	-	Sólido	Kimica internacional, Alginatos Chile S.A.
Ácido arsénico en ácido nítrico 0,5 mol/L	H_3AsO_4	-	Líquido	Merck
Ácido Nítrico	HNO_3	65%	Líquido	Vimaroni
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	97%	Líquido	Loba Chemie
Cloruro de Bario Dihidratado	$BaCl_2{\cdot}2H_2O$	99%	Sólido	Loba Chemie
Hidróxido de Sodio	NaOH	99%	Sólido	Vimaroni
Hierro Metálico	Fe	100%	Sólido	MYM Emsure
Sulfato de Cobre Pentahidratado	$CuSO_4{\cdot}5H_2O$	99%	Sólido	Loba Chemie

5.2 Equipamiento experimental

Para medir el nivel de acidez de la solución en las pruebas de remoción se utilizó un medidor de pH digital Hanna HI-2300 (Figura 5.1-A), para el caso de la medición de temperatura fue realizada con termocuplas. Por su parte, el ajuste de pH de las soluciones fue realizado con soluciones preparadas de hidróxido de sodio con distintas concentraciones según lo requiera el pH, mediante el uso de una bureta de 10 mL, con graduación cada 0,05 mL. Con el fin de mantener la solución a una velocidad de agitación constante y lo más homogénea posible se utilizó un agitador mecánico Labtech LS-50 (figura 5.1-B) con varilla de teflón de 8 cm de diámetro de aspas plegables y 30 cm de largo (no es posible utilizar un agitador magnético con varilla de agitación magnética pues las esferas con hierro se quedan alrededor de la varilla, afectando también la estabilidad de las esferas pues atrae el hierro de estas). Para el análisis de las muestras experimentales se utilizó el equipo de absorción atómica Thermo M5.

Figura 5.1: Equipos utilizados en el trabajo experimental. (A) pHmetro Hanna HI-8424, (B) agitador mecánico Labtech LS-50.

5.3 Procedimiento experimental

A continuación, se presentan en detalle la preparación de las esferas de alginato dopadas, así como las soluciones necesarias para realizar las pruebas de remoción.

5.3.1 Elaboración esferas protonadas secas de alginato con hierro

Para formar las esferas de alginato 2% p/p se debió disolver 2 gramos de ácido algínico de sodio en 98 gramos de agua destilada hasta formar una solución homogénea, por los cálculos realizados en el anexo A4. El proceso se realizó en un vaso de precipitado de 250 mL y se utilizó un agitador magnético con una varilla de agitación magnética (a temperatura ambiente). Luego se vertió primero el agua destilada en el vaso y luego de a poco se agregó el ácido algínico, con el fin de que no se formen cúmulos del polvo (lo que demorará más la homogeneización). El proceso anterior tomó entre 1 a 2 horas.

En paralelo a la homogeneización se preparó una solución de un litro de cloruro de bario, con una concentración de 50 mmol/L, para lograr el entrecruzamiento del alginato y aumentar su estabilidad mecánica. Para ello, en un matraz aforado de un litro se vertió la masa calculada de cloruro de bario, presentada en el anexo A5 y se aforó con agua destilada.

Cuando finalizó la homogeneización se sacó el vaso del agitador magnético y se removió la varilla de agitación magnética, se masó la cantidad de hierro calculada en el anexo A4 y se agregó al vaso de precipitado con la solución de alginato, se revolvió con una varilla de vidrio hasta que se alcanzó la homogeneización. El proceso anterior tomó de 30 minutos a 1 hora.

La solución preparada de $BaCl_2$ se agregó a un vaso de precipitado de 2 litros, y se agitó con un agitador mecánico a 150 RPM (con el fin de que las esferas mantengan su estabilidad mecánica). Luego con una jeringa de 10 mL, se succionó la solución de alginato y hierro y se agregó gota a gota a la solución de cloruro de bario. Luego se dejó agitando por 2 horas.

En paralelo a las 2 horas de agitación se preparó un litro de solución de ácido nítrico 1 M, para protonar las esferas de alginato. Para ello, se agregó al matraz aforado con agua destilada el volumen de HNO_3 (calculado en el anexo A6), luego se aforó.

Al pasar las 2 horas de agitación de las esferas estas se lavaron, para ello se preparó un vaso de precipitado de 2 litros con agua destilada y se traspasaron las esferas (sin la solución) a este, dejándolo con agitación mecánica durante 15 minutos. El procedimiento anterior se realizó 4 veces.

Al finalizar del lavado se traspasaron las esferas a un vaso de precipitado de dos litros con la solución de ácido nítrico y se dejaron por 12 horas con agitación mecánica a 150 RPM.

Al terminar las 12 horas se realizó un lavado igual que el anterior, pero cada 30 minutos.

Finalmente, se dejaron las esferas sobre papel kraft en una bandeja metálica, a temperatura ambiente entre 2 y 3 días. En la figura se presentan las esferas de alginato protonadas y dopadas con hierro, secas.

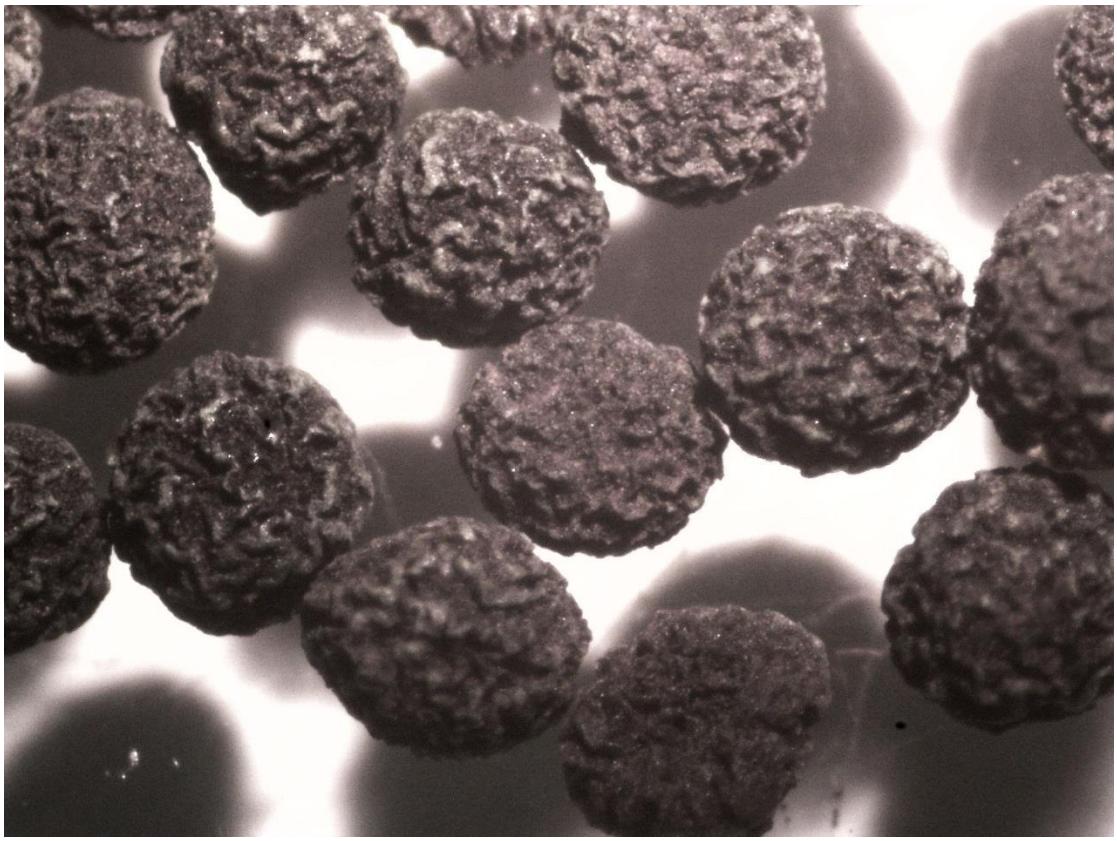


Figura 5.2: Esferas protonadas secas de alginato dopadas con hierro

5.3.2 Variación de pH en remoción

Para realizar las pruebas a pH constante con los pH's 2, 2.5, 3, 4, 5, 5.5 (el rango de pH fue obtenido desde la literatura), se debe seguir el siguiente procedimiento.

Preparar soluciones de 5 mg/L de arsénico y 23 mg/L de cobre, para ello se agrega a un matraz de litro, el volumen de ácido arsénico calculado en el anexo A8 (con una pipeta aforada) y la masa de cobre calculada en el anexo A7, aforando con agua destilada y rotulando el recipiente. Posterior a esto se masaban 0,12 gramos de PDAB con hierro (siendo 0,08 gramos de alginato por literatura y 0,04 gramos de hierro por la proporción encontrada en el anexo A4 y sacada de bibliografía). Se vierten 400 mL en un vaso de precipitado de 600 mL, de la solución preparada con ayuda de una probeta graduada, posterior a esto se calibra el medidor de pH y se ingresa a la solución con ayuda de una pinza sujetadora. Luego de esto la bureta de 10 mL es llenada con la solución de NaOH adecuada para controlar el pH de la solución, siendo esta de 0,1 N para pH 4, 0.05 N para pH 5, 0.0125 N para pH 5,5 y mayores concentraciones para los pH's más bajos, estas soluciones fueron preparadas con la masa de NaOH calculada en el anexo A12. Se coloca la varilla agitadora de teflón del agitador mecánico dentro de la solución y se configura el agitador para que agite a 250 RPM (valor obtenido de la literatura). Con el montaje terminado se agrega la solución de NaOH 0,8 N para elevar el pH al valor adecuado (en caso de necesitarse disminuir el pH se debe usar la solución de ácido sulfúrico). Finalmente se agregan las esferas de alginato dopadas con hierro y se inicia el cronometro, para finalizar la prueba a las 6 horas. Se toma una muestra de 10 mL inicial y una final para analizar el arsénico y el cobre por absorción atómica, en caso de requerirse también se puede leer el hierro liberado a la solución.

El experimento es realizado a temperatura ambiente y en caso de que se deba disminuir el pH se utiliza la solución de ácido sulfúrico preparado agregando a un matraz de 1 L con agua destilada, el volumen calculado en el anexo A11 y aforando con agua destilada.

El sistema batch consiste en una bureta de 10 mL, un agitador mecánico, un vaso de precipitado con la solución y las esferas, un medidor de pH. Estos elementos son presentados en la figura 5.3.

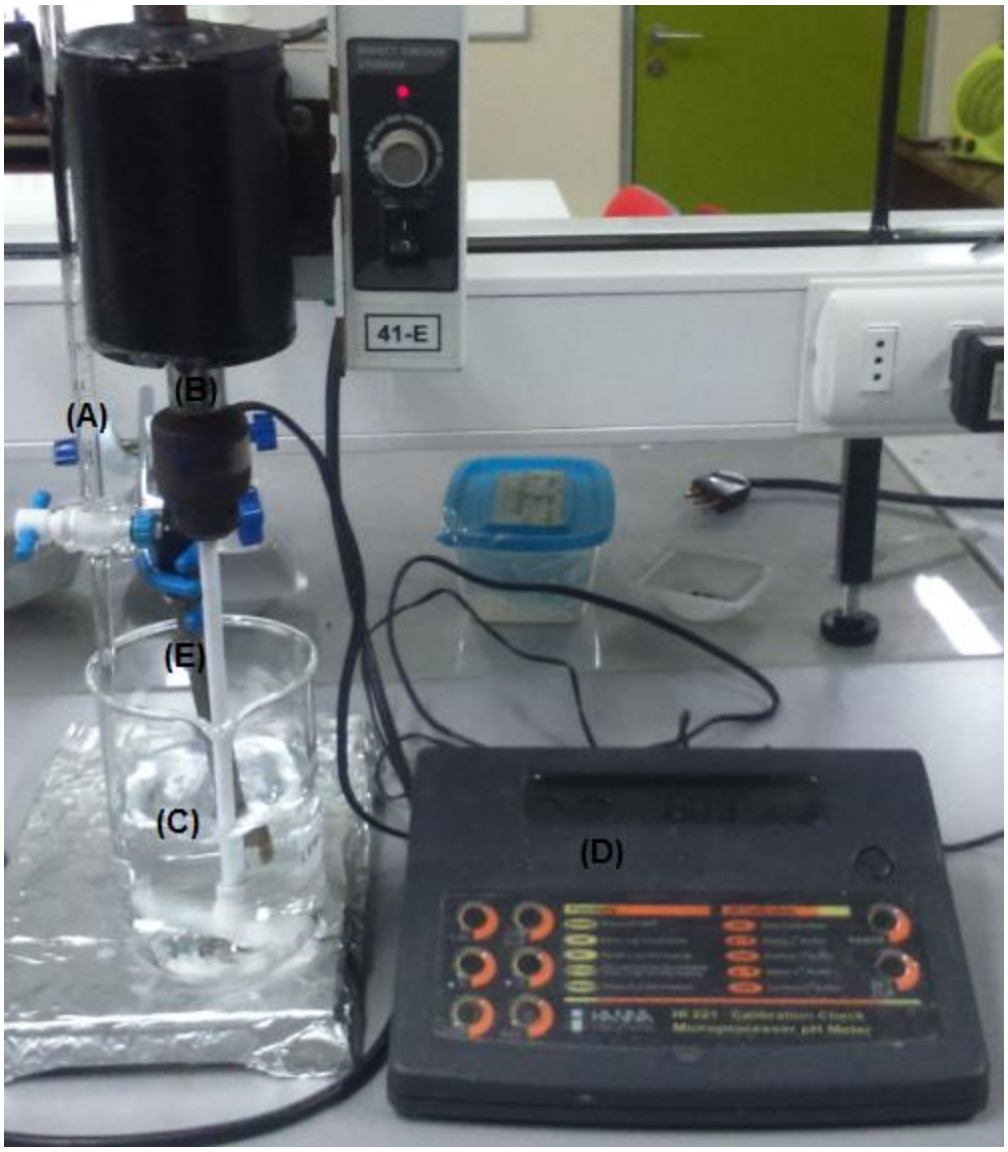


Figura 5.3: Montaje experimental. (A) bureta 10 mL, (B) agitador mecánico LabTech LS-50, (C) vaso de precipitado, (D) Medidor de pH Hanna HI-2300, (E) electrodo de pH.

Se mantiene el mismo montaje experimental para los demás experimentos de este trabajo de memoria.

5.3.3 Velocidad de agitación

Estos experimentos se realizan de la misma manera que los de variación de pH, sin embargo, se realiza a pH constante y con agitaciones de 0, 100, 250 y 350 RPM.

5.3.4 Efecto del tiempo

Los experimentos son llevados a cabo de igual forma que los de variación de pH, pero se toman muestras a los 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos. Las muestras son de 3 mL de solución en 7 mL de agua destilada, esto con el fin de tener suficiente solución para medir arsénico, hierro y cobre por absorción atómica sin afectar significativamente al sistema.

5.3.5 Variación del contenido de hierro en las esferas

Se llevan a cabo siguiendo el método presentado para los experimentos de variación de pH, pero a pH constante. Para analizar el efecto del hierro se confeccionaron esferas de alginato con un contenido de hierro de 1%, 5%, 11%, 22% y 33%. Los porcentajes presentados fueron calculados en base a la masa seca de alginato con hierro en polvo. La masa de hierro agregada al alginato para alcanzar el porcentaje deseado fue calculada en el anexo A9.

5.3.6 Cambio en la concentración de arsénico y cobre

Primero se varia la concentración de arsénico (0, 2.5 y 5 mg/L) manteniendo la concentración de cobre constante (23 mg/L) y luego se variará la concentración de cobre (0, 11.5, 17, 23 mg/L) manteniendo la de arsénico constante (5 mg/L). Siguiendo la metodología de los experimentos de variación de pH, pero manteniendo el pH constante.

5.3.7 Variación de mg/L de oxígeno disuelto

Estos experimentos se realizan de la misma manera que los de variación de pH, pero a pH constante e inyectando oxígeno a la solución desde cilindros de gases con 0, 21 y 100% de O_2, a un flujo de 400 mL/min.

5.3.8 Cinética a distintas temperaturas

Se llevaron a cabo los experimentos de igual forma que los de tiempo, pero a temperaturas de 10, 20, 40 y 60 ºC.

5.3.9 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la elución de As y Cu

Se trabajó a 250 RPM, 20ºC y a concentraciones de H_2SO_4 de 0.0005, 0.0036 y 0.0153 M. Los cálculos se encuentran en el anexo 10.

5.4 Análisis de líquidos y sólidos

Las soluciones obtenidas durante cada prueba son enviadas a espectroscopia de absorción atómica (EAA) para la determinación de la concentración de arsénico, cobre y hierro en solución.

Respecto a los sólidos, se realizaron pruebas a distintas condiciones y las esferas obtenidas fueron filtradas mediante sistema de filtrado a vacío, secadas y posteriormente enviadas a análisis de microscopia SEM (microscopia electrónica de barrido para conocer la topografía y morfología de la muestra) y análisis DRX (difracción de rayos x para conocer las especies cristalinas presentes). Estas muestras fueron enviadas al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) en la Universidad de Concepción.

CAPITULO 6. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados de la remoción de arsénico y cobre con esferas secas de alginato dopadas con hierro en función del pH, de la velocidad de agitación, del contenido de hierro en las esferas, de la concentración de arsénico y cobre, de la cantidad de oxígeno disuelto, del tiempo y de la temperatura. Además, se analizó la liberación de As y Cu mediante pruebas de elución.

6.1 Efecto del pH

Se realizaron experimentos de remoción de arsénico y cobre con una concentración inicial de 5 y 23 mg/L, respectivamente. La velocidad de agitación utilizada fue de 250 RPM, temperatura de 20 ºC y 6 horas de tiempo experimental. Con una masa de alginato dopado de hierro de 0,12 gramos (alginato = 0,08 gramos; hierro = 0,04 gramos). También se consideró analizar la cantidad de hierro extraído desde las esferas de alginato.

Para obtener la remoción en mg de soluto/g de sorbente para el arsénico y el cobre, se empleó la siguiente ecuación.

$$R_S = \left([C_S]_i - [C_S]_f\right) \cdot \frac{V}{M_{Sb}} \tag{6.1}$$

La ecuación 6.1 se puede transformar para obtener la remoción en términos porcentuales, como se observa en la ecuación 6.2.

$$R_S = \frac{\left([C_S]_i - [C_S]_f\right)}{[C_S]_i} \cdot V \cdot 100\% \tag{6.2}$$

Mientras que para determinar el porcentaje de hierro liberado desde las esferas se debe ocupar la ecuación 6.3, siendo en este caso el hierro el soluto.

$$L_{Fe} = \frac{\left([C_s]_f - [C_s]_i\right)}{m_{Fei}} \cdot V \cdot 100\% \tag{6.3}$$

En la figura 6.1-A se observa que a valores bajos de pH (menores a 2), la concentración de arsénico en la solución obtenida luego del proceso de remoción no varió prácticamente con respecto a la concentración inicial utilizada (5,0 mg/L), siendo de 4,99 mg/L para un pH igual a 2, que es equivalente a un 0,23% de remoción. Al disminuir la acidez del sistema se observa que existe una muy alta pendiente entre los pH's 2 y 4, lo que indica que la concentración de arsénico en la solución está fuertemente influenciada por el nivel de acidez dentro de los valores mencionados, siendo el punto medio el pH 3, con una concentración de 2,37 mg/L equivalente a 52,5% de remoción. A pH's mayores que los mencionados, el cambio en la concentración de arsénico es pequeño, por lo que el efecto del pH en la remoción es menor, disminuyendo la concentración desde 0,44 mg/L (91% de remoción) a pH 4 hasta que la concentración de arsénico en la solución llega a un valor por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica (<0,44 mg/L), encontrándose los pH's mayores a cuatro dentro de esta condición.

Por su parte, en la figura 6.1-B se observa que a pH 2 la remoción de arsénico corresponde a un valor de 0,1 mg/g, la remoción se incrementa a 8,2 mg/g (17,3%) a pH 2,5. Aumentando significativamente a pH 3, alcanzando un valor de 25,7 mg/g, para luego con la disminución del nivel de acidez aumentar en una gran cantidad la remoción, llegando a un valor de 45,5 mg/g a pH 4. A pH's mayores a 4, ocurre lo mencionado en el párrafo anterior.

De lo que fue mencionado anteriormente se tuvo que la cantidad de arsénico removida por el hierro aumentaría al incrementar el pH, esto se debería a que al disminuir la acidez del sistema se tendría un menor número de protones en solución y por ende menos competencia por la superficie del hierro entre los H^+ y las especies de arsénico. Además, que a un pH mayor la lixiviación del hierro sería menor y se tendría una mayor cantidad de hierro para la remoción de arsénico.

El efecto del pH en la lixiviación del hierro se discutirá más adelante, así como el mecanismo de remoción de arsénico.

La concentración de arsénico en la solución (mg/L) (A) y la remoción alcanzada de arsénico a distintos valores de pH (mg/g de hierro) (B) se presentan en la figura 6.1.

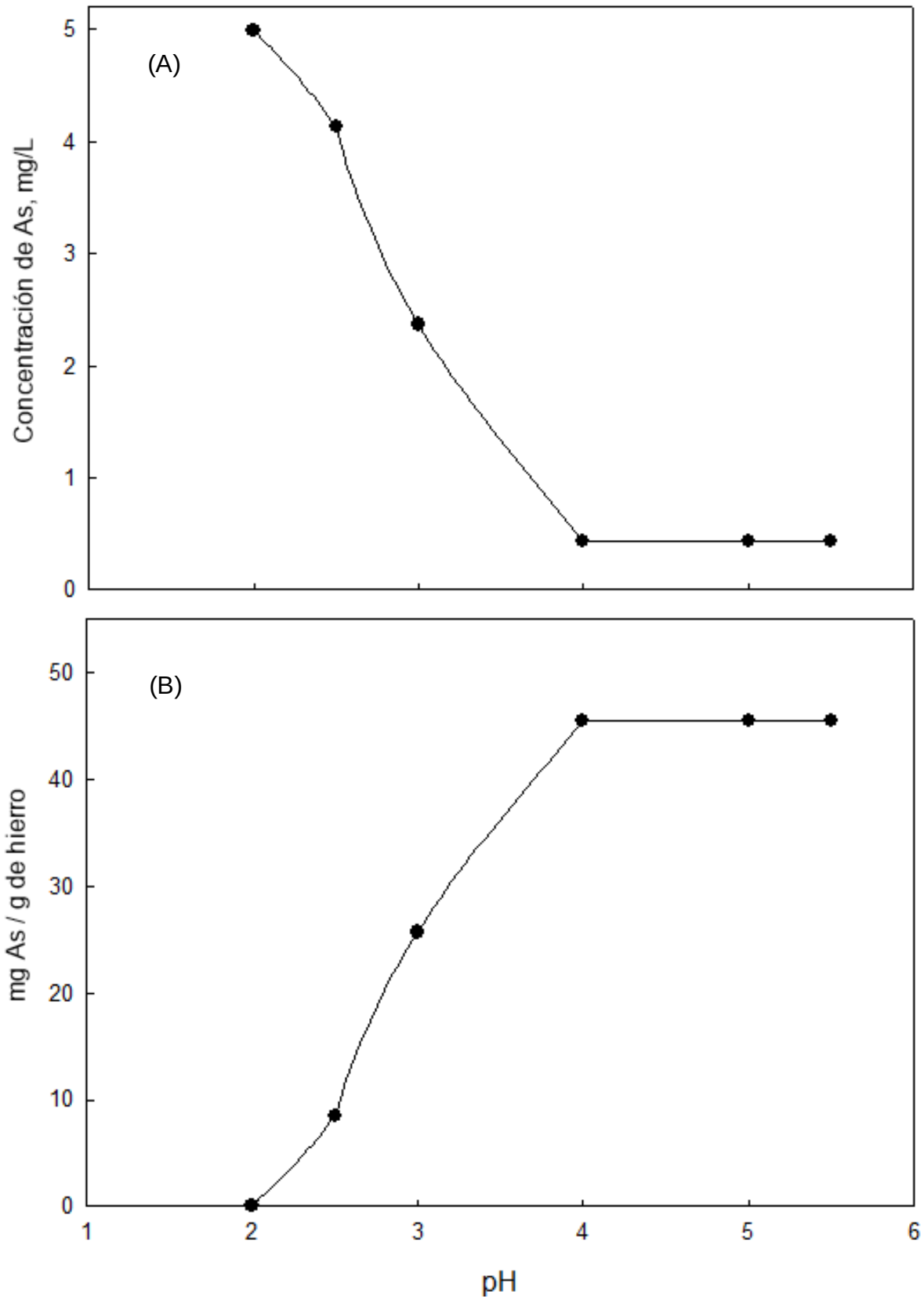


Figura 6.1 : (A) Concentración de arsénico en la solución (mg/L) y (B) Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función del pH de la solución.

La concentración de cobre en la solución (mg/L) (A) y la remoción alcanzada de cobre a distintos valores de pH (mg/g de alginato) (B) se presentan en la figura 6.2.

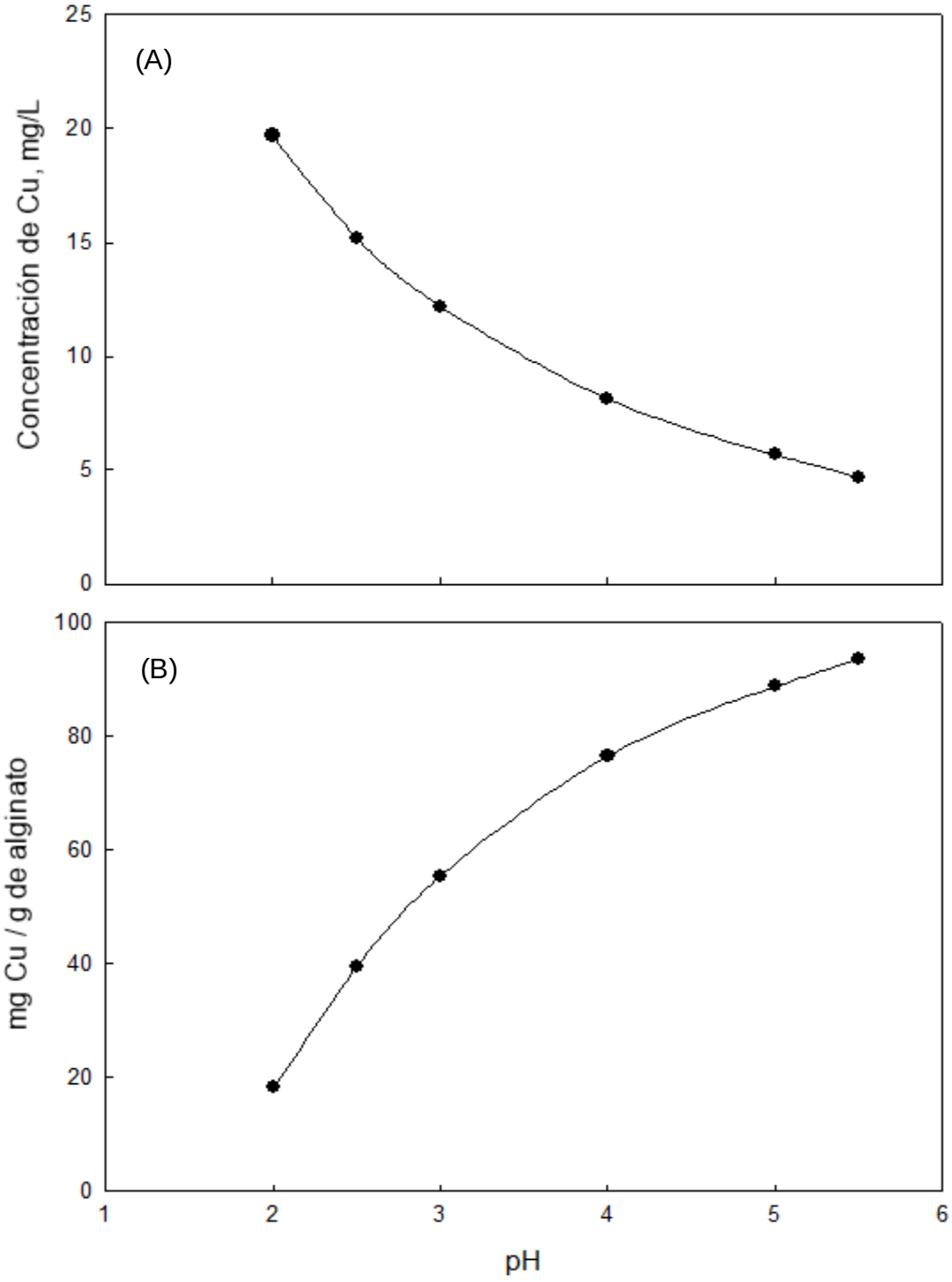


Figura 6.2: (A) Concentración de cobre en la solución (mg/L) y (B) Remoción de cobre (mg/g de alginato) en función del pH de la solución.

En la figura 6.2-A se observa que a pH 2 la concentración de cobre remanente en la solución es alta, con un valor de 19,7 mg/L (15,6% de remoción), disminuyendo progresivamente a medida que disminuye el nivel de acidez, alcanzando una concentración de 12,2 mg/L a pH 3 (47,1% de remoción) y 5,66 mg/L (75,7%) a pH 5. Finalmente, la concentración de cobre llega a un valor de 4,66 mg/L (79,9%) a pH 5.5, siendo este el último punto que se observa en la figura 6.2-A.

Por su parte, en la figura 6.2-B se observa que a pH 2 existe una baja remoción de cobre, siendo esta de 18,2 mg/g de alginato, la cual va aumentando a medida que disminuye el nivel de acidez del sistema, alcanzando valores de 39,5 mg/g (33,8% de remoción) a pH 2,5, incrementándose a 45,5 mg/g (65,3%) a pH 4 y finalmente alcanzando un valor de remoción de 93,7 mg/g de alginato a pH 5,5.

El comportamiento observado en la figura 6.2 y presentado en los párrafos anteriores se debe a que las esferas de alginato tienen protones (H^+) en su estructura, los cuales fueron intercambiados por los cationes en solución (en el caso del experimento fu0e ion cúprico), siendo este proceso afectado por el nivel de acidez en el sistema. El mecanismo de remoción de cobre por las esferas de alginato estaría dado por la ecuación 6.4.

$$2\{COO-H\} + Cu^{+2} = \{COO\}_2 - Cu + 2H^+ \qquad (6.4)$$

A bajos pH's existiría una alta concentración de protones, lo que provocaría que las esferas de alginato no liberen los protones a la solución, porque no existiría un gradiente de estos entre la solución y la esfera. A medida que incrementa el pH, la concentración de H^+ disminuye, permitiendo así que se liberen cada vez más protones a la solución, intercambiándose con los iones cúpricos y con ello aumentando la remoción de cobre. Lo anterior, ha sido evidenciado en diferentes trabajos [23].

Si bien una tendencia incremental se observa en la figura 6.2 B, obteniéndose una mayor remoción de cobre al aumentar el pH, sobre pH 6 o valores cercanos este, el cobre se transformaría en hidroxilos de cobre, como se presentó en los diagramas de predominancia (ver figura 4.2) y especiación del sistema Cu-H_2O (ver figura 4.6). Motivo por el cual, se decidió no hacer más experimentos a pH's mayores a 5,5, eligiendo este valor para realizar los experimentos a futuro.

Con respecto al comportamiento del hierro presente en las esferas de alginato dopadas, el porcentaje de liberación de hierro en función del pH se presenta en la figura 6.3.

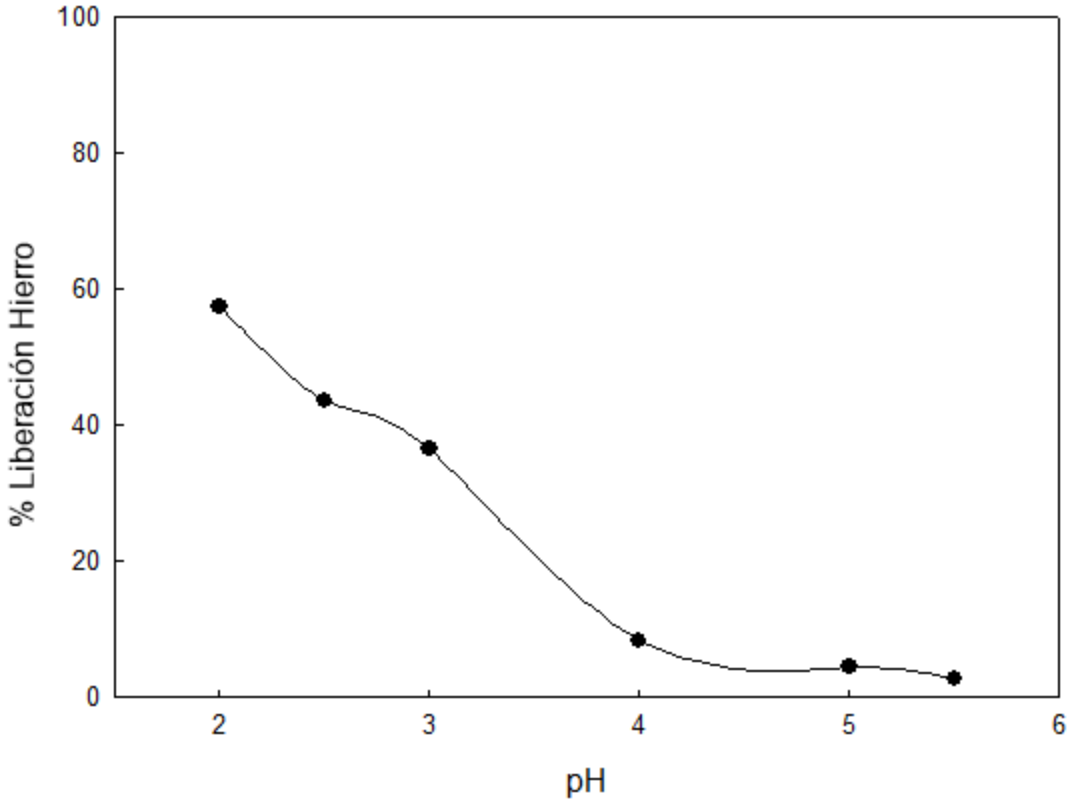


Figura 6.3: Porcentaje de liberación de hierro desde las esferas

En la figura 6.3 se observa que a bajos pH's se obtuvo un alto porcentaje de liberación de hierro, siendo el mayor de 57,5% (0,023 gramos) a un pH igual a 2. Siendo menor la liberación al ir disminuyendo el nivel de acidez del sistema, observándose en la curva una alta pendiente entre los pH's 2 y 4, obteniéndose un 36,5% de liberación a pH 3 y al incrementar el pH a 4, se alcanzó un 8,3%, siendo significativamente menor que el valor obtenido a pH 2. Sobre pH 4 se observa que la liberación de hierro ya no baja en gran cantidad, alcanzando un 2,7% a pH 5,5.

El aumento de la cantidad de hierro liberado al aumentar la acidez del sistema, se debería a que un ambiente más ácido favorece la lixiviación del hierro sólido, lo cual lo transforma en su forma catiónica y permite que difunda fuera de la esfera, porque existe un alto gradiente de concentración entre el seno de la solución y el interior de la esfera. Por su parte, a una menor acidez la lixiviación del hierro será mucho menor.

Para analizar la lixiviación del hierro de las esferas de alginato, fueron realizados experimentos solo con hierro (0,04 gramos) en agua destilada y luego en una solución con 23 mg/L de cobre, manteniendo las condiciones experimentales de variación de pH, pero solo a pH 2 y 5.5, como se presenta en la figura 6.4.

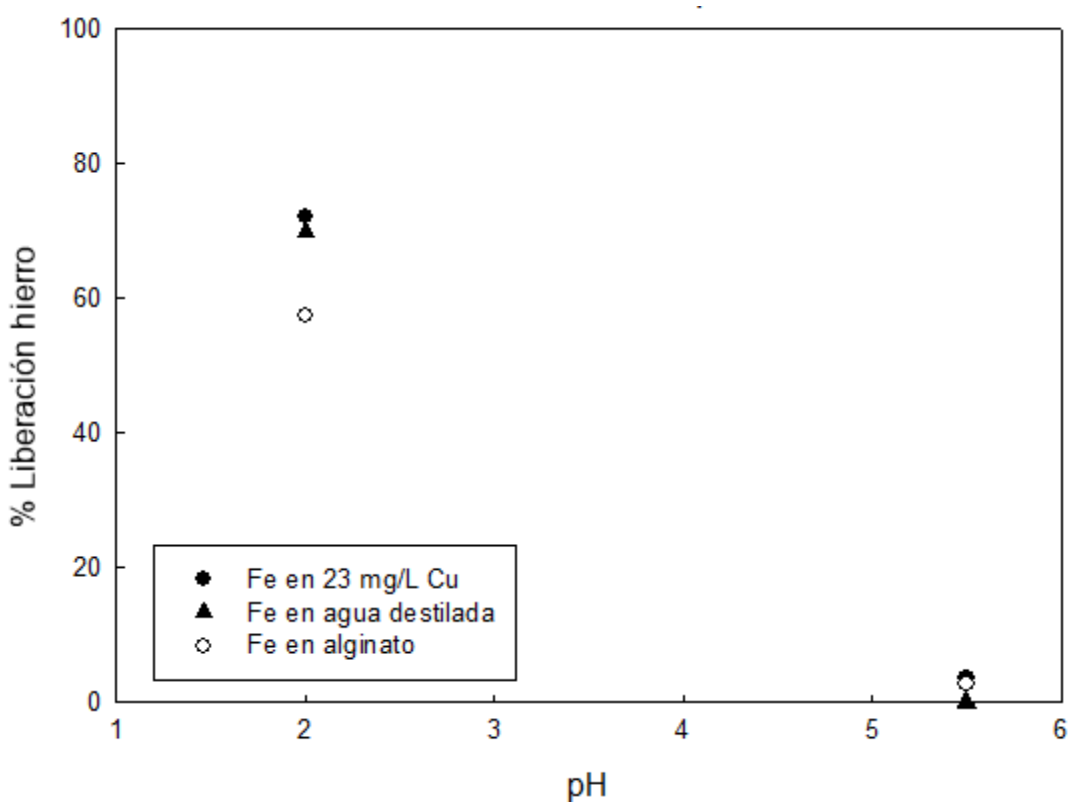


Figura 6.4 : Liberación de hierro en función del pH

Se observa en la figura 6.4 que a pH 5,5 la cantidad de hierro liberada es mínima llegando a un valor de 0,1% y 3,7% para la solución de agua destilada y con concentración de cobre de 23 mg/L, respectivamente. Por su parte, a pH 2 se observa una alta liberación de hierro, siendo de 70% y 72,1% para la solución de agua destilada y la que contiene 23 mg/L de cobre, respectivamente.

Lo anterior corroboraría que exista liberación de hierro por lixiviación y que esta se incrementa al aumentar la acidez del sistema. La diferencia entre la liberación de hierro cuando se encuentra en polvo en suspensión en la solución (23 mg/L de Cu o en agua destilada) y cuando se encuentra en el interior del alginato se debería a dos razones: La primera sería que la difusión del H^+ hacia el interior del alginato sería lenta como también la difusión del hierro lixiviado hacia el exterior llegando a la solución, como se presenta en la figura 6.5-A donde se muestra el alginato con sus canales y como los protones

deben recorrer estos canales hasta llegar al hierro y luego el ion ferroso debe difundir hacia el exterior de la solución. También podría existir una capa molecular de iones que genere resistencia al movimiento del ion ferroso y los protones. La segunda razón sería que el polvo de hierro que se encuentra en el alginato tiene menor área superficial, tal como se presenta en la figura 6.5-B, donde se muestra el polvo de hierro (como esferas) atrapado en el alginato exhibiendo solo una parte del hierro para que interaccione con los protones, resultando en una menor interacción entre los protones de la solución para ser lixiviado, llevando a tener una menor cantidad de Fe en solución. Además, como el diámetro promedio del hierro usado es de 10 micrones, se traduce en un área superficial de 5,2 x 10^{-16} m^2 y como se encuentra incrustado el polvo de Fe en el alginato se estima que su área se reduce a la mitad, es decir, 2,6 x 10^{-16} m^2.

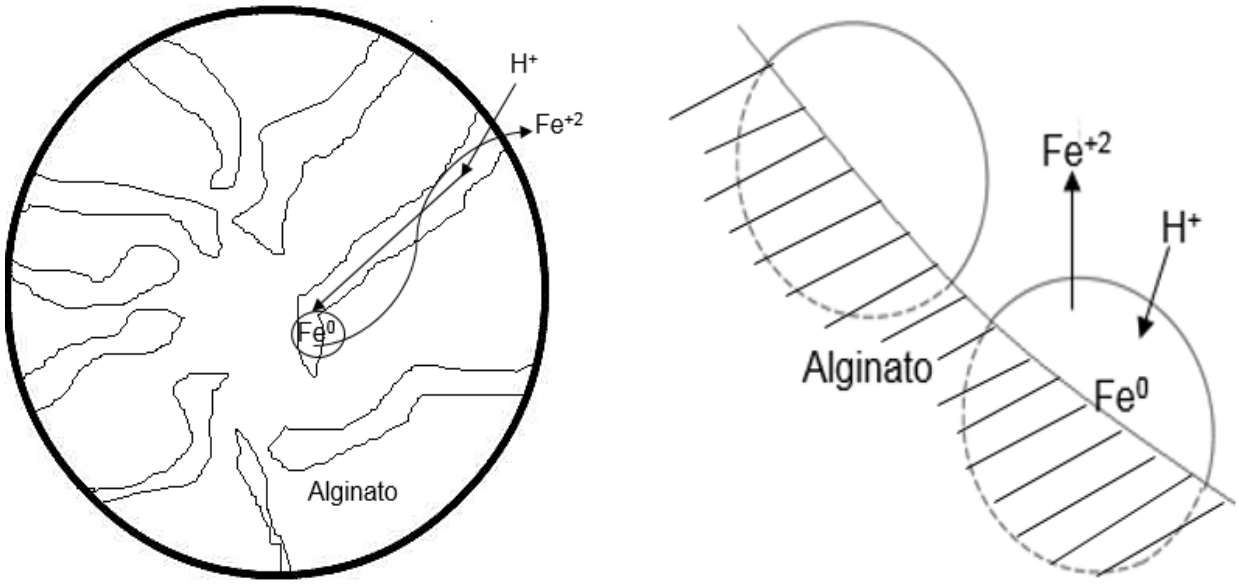


Figura 6.5 : (A) Esquema difusión H^+ y Fe^{+2} en el alginato, (B) hierro atrapado en el alginato

Es importante mencionar que la disolución de hierro por efecto de los protones, seguiría la reacción 6.5 presentada en la ecuación para generar ion ferroso.

$$Fe^0 + 2H^+ \rightarrow Fe^{+2} + H_{2\,(g)} \tag{6.5}$$

La reacción anterior tiene un valor de energía libre de Gibbs de -91,54 kJ, el cual sería muy negativo, implicando que el proceso es espontaneo y que tendría la tendencia a ocurrir.

El efecto del cobre será analizado más adelante.

6.2 Efecto de la velocidad de agitación en la remoción

Se realizaron experimentos de remoción de arsénico y cobre con una concentración inicial de 5 y 23 mg/L, respectivamente. Además de una temperatura de 20 ºC y 6 horas de tiempo experimental. Se mantuvo el pH constante en 5.5, en consideración a que fue el valor al cual se obtuvo la mayor remoción de arsénico y cobre, junto con la menor liberación de hierro desde las esferas. Lo anterior a una velocidad de agitación de 0, 100, 250 y 350 RPM.

En la figura 6.6 se presenta la remoción de cobre en mg/g en función de la velocidad de agitación en RPM.

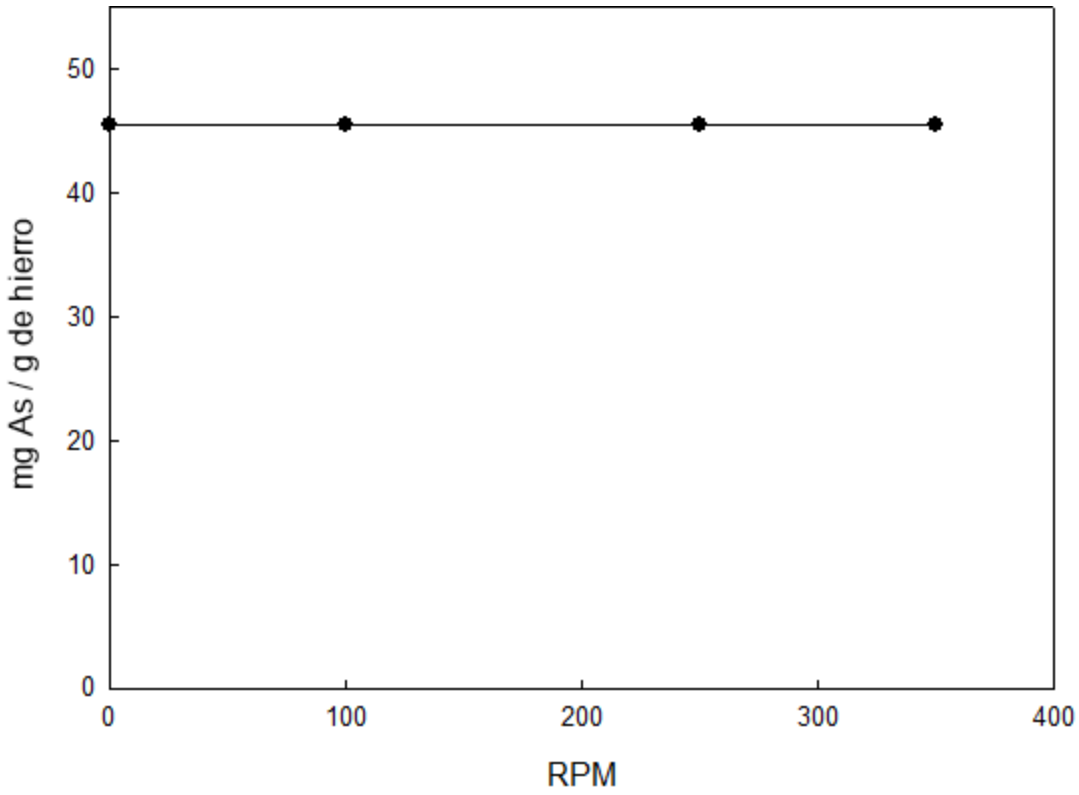


Figura 6.6 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función de la velocidad de agitación (RPM)

Al aumentar la velocidad de agitación no se observa un incremento en la cantidad de arsénico removido desde la solución, como se observa en la figura 6.6. Lo anterior se debe a que los resultados obtenidos se encuentran debajo del límite de detección del arsénico (<0,44 mg/L) por parte del equipo de absorción atómica. Por ello se presenta un valor de remoción de 45,5 mg de arsénico por gramo de hierro (mg/g), equivalente a un 91,2%. Siendo el resultado anterior el mayor valor detectable.

En la figura 6.7 se presenta la remoción de cobre en mg/g en función de la velocidad de agitación en RPM.

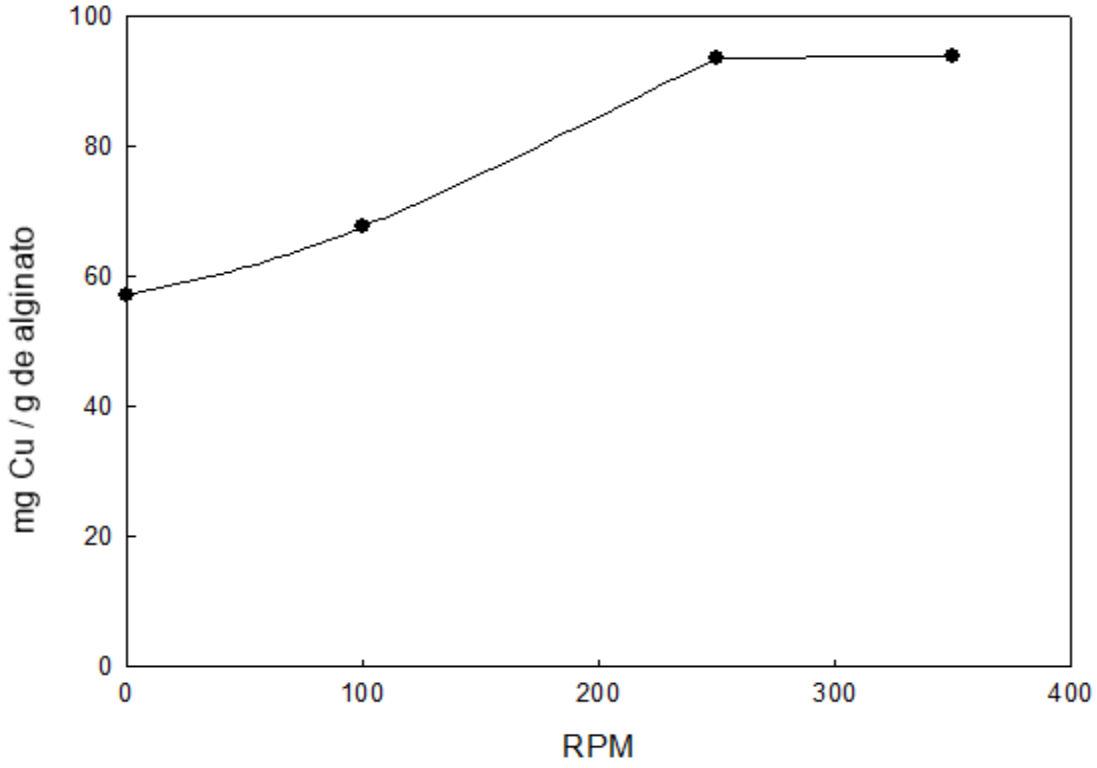


Figura 6.7 : Remoción de cobre (mg/g de alginato) en función de la velocidad de agitación (RPM)

Al incrementar la velocidad de agitación la cantidad de cobre removido desde la solución es cada vez mayor, hasta alcanzar la estabilización, como se observa en la figura 6.7. Se tiene un valor de 57,2 mg de cobre por gramo de alginato (mg/g), equivalente a un 48,7% de remoción a una agitación de 0 RPM, es decir, sin agitación. Al incrementar la velocidad de agitación a 100 RPM, se tiene un aumento de la remoción, alcanzando un valor de 67,7 mg/g (57,7%). Por su parte, a 350 RPM (el valor más alto de los experimentos) se logra una remoción de 94 mg/g, equivalente a 80,1%. Por su parte, la curva se estabiliza luego de las 250 RPM, siendo despreciable el cambio en la remoción al incrementar la velocidad de agitación, por ello sería más eficiente trabajar a 250 RPM.

En la figura 6.8 se presenta la liberación de hierro en función de la agitación en RPM.

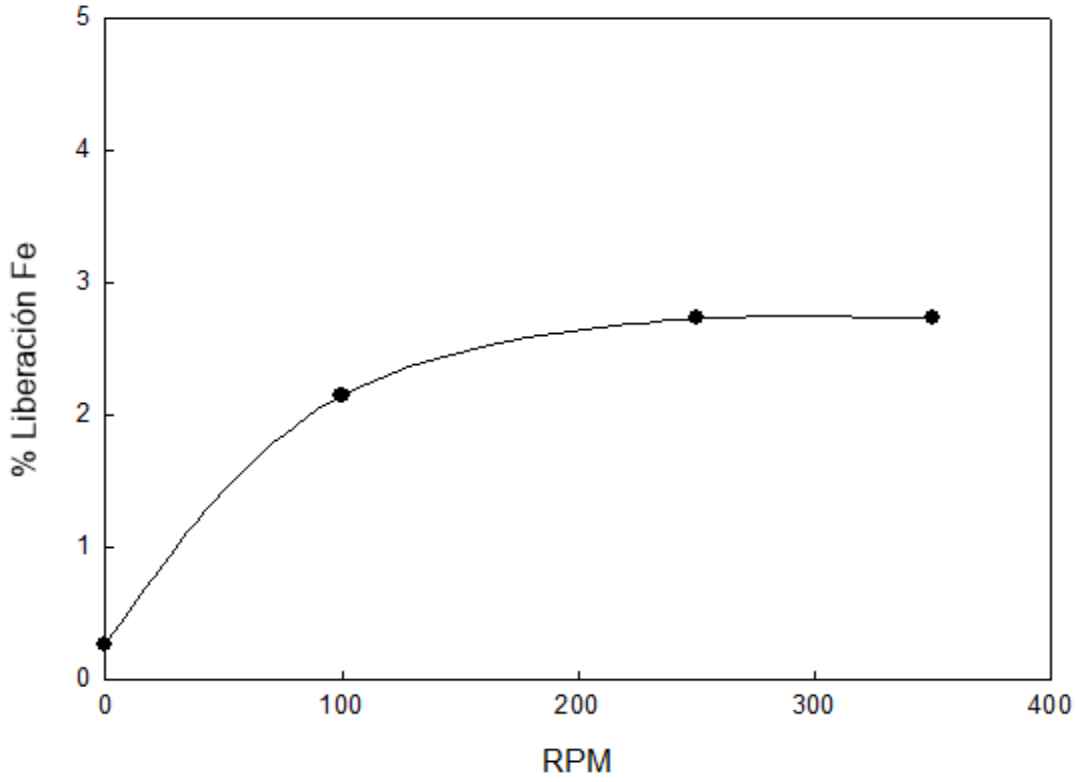


Figura 6.8 : Liberación de hierro (%) en función de la velocidad de agitación (RPM)

Al incrementar la velocidad de agitación la cantidad de hierro liberado desde la solución es cada vez mayor, llegando a la estabilidad alrededor de las 250 RPM, como se observa en la figura 6.8. Se tiene un valor de 0,3% de remoción de Fe sin agitación. Por su parte, a 350 RPM (el valor más alto de los experimentos) se logra una remoción de 2,7%.

El hecho de que la velocidad de agitación afecte a la remoción de arsénico y cobre, junto con la liberación de hierro, sería porque a la esfera de alginato la rodea una capa limite cuyo espesor depende de la agitación del medio, siendo menor el espesor cuanto mayor sea la velocidad de agitación, pero llegando a un límite donde ya no se hará más pequeña. Esta capa afecta a la difusión de los iones que ingresen a la esfera o salgan de esta, siendo más rápida la difusión a menor espesor de la capa y viceversa, lo que implica una mayor remoción o liberación de los iones involucrados. Por lo tanto, el efecto de la transferencia de masa a través de la capa limite sería insignificante a niveles de agitación sobre 250 RPM, manteniendo esa velocidad en adelante en los experimentos.

6.3 Efecto del porcentaje de hierro en la remoción de arsénico

Se realizaron experimentos de remoción de arsénico con una concentración inicial de 5 mg/L. Además de una temperatura de 20 ºC y 6 horas de tiempo experimental. Manteniendo un pH constante igual a 5,5. Con el fin de analizar el efecto que la cantidad de hierro en las esferas tiene sobre la remoción de arsénico, para ello se confeccionaron esferas de alginato con 1, 5, 11, 22, 33% de hierro en su interior, esto manteniendo una masa de alginato más hierro de 0,12 gramos.

En la figura 6.9 se presenta la remoción de arsénico en forma porcentual en función del porcentaje de hierro en las esferas.

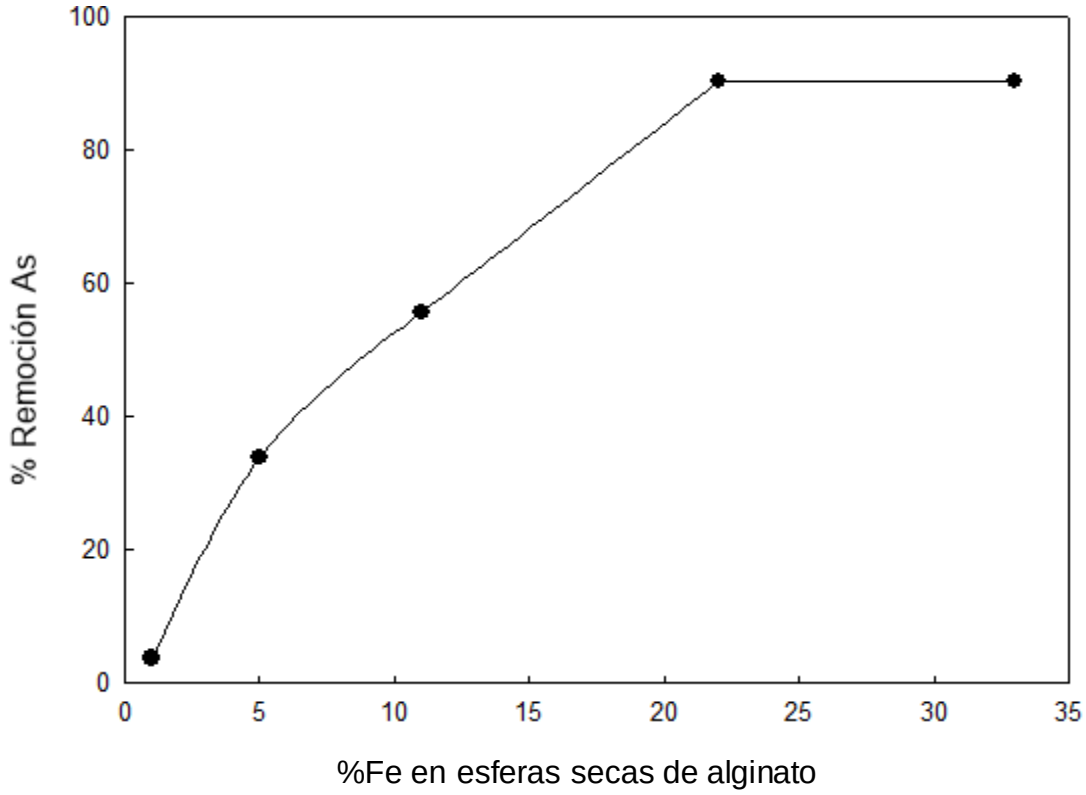


Figura 6.9 : Remoción de arsénico (%) en función del contenido de hierro en las esferas (%)

Se observa en la figura que el porcentaje de arsénico aumenta significativamente al incrementar la cantidad de hierro presente en las esferas. Se obtuvo la menor remoción para un 1% de hierro, llegando a un valor de 3,8%, incrementándose hasta 33,9% para un 5% de hierro, luego alcanza un 55,8% de remoción cuando el contenido de hierro de las esferas fue de 11%, aumentando en gran medida al incrementar a un 22% la cantidad de hierro en las esferas, obteniéndose un 90,5% de remoción y para porcentajes mayores

al 22% de hierro en las esferas de alginato el arsénico removido se encuentra bajo el límite de detección del equipo de absorción atómica, no pudiendo precisar el valor, dejándose el mismo resultado que para 22% de hierro. De los resultados obtenidos se pudo observar que el hierro sería el principal agente en la remoción del arsénico desde las soluciones, presentando a continuación una explicación a lo mostrado anteriormente.

6.3.1 Mecanismo de remoción de arsénico

Para conocer los mecanismos de remoción de arsénico, se utilizarán análisis de microscopía electrónica de barrido, para observar la distribución de arsénico y hierro en la esfera de alginato.

A continuación, se presentan análisis SEM de las esferas de alginato que fueron utilizadas para condiciones de trabajo de 5 mg/L de arsénico, 23 mg/L de Cobre, 250 RPM, pH 3 y 5 y a 20 ºC. Estas muestras fueron obtenidas en 6 horas de tiempo experimental. La figura 6.10-A muestra la esfera a pH 3,0 y la figura 6.10-B a pH 5,0.

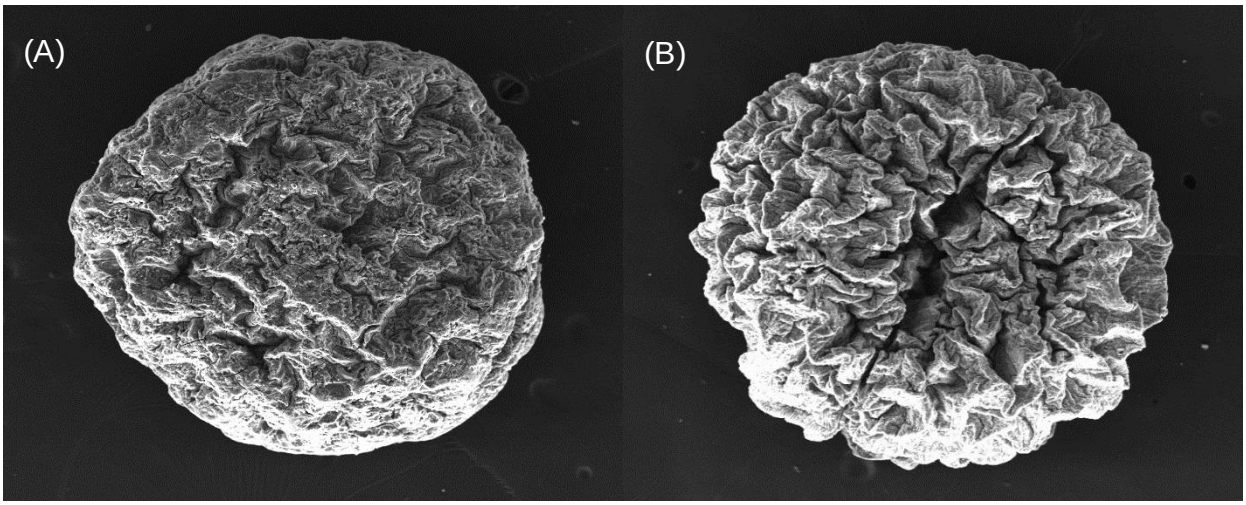


Figura 6.10 : Esferas de alginato a pH 3 (A) y pH 5 (B), por análisis SEM

En la figura 6.10 se observa que las esferas a pH 3 y 5 mantienen su estabilidad física, no mostrando signos de destrucción. Además, se observa una alta porosidad junto con una alta rugosidad, la cual se observa de mejor manera en la figura 6.10-B. Cabe destacar que por la alta viscosidad del alginato utilizado y del hierro agregado se podría indicar que el alginato tendría una alta resistencia física al medio ácido (pH igual a 3,0). Esto ha sido corroborado en trabajos anteriores [20-24]. Se observa además que las esferas son de tamaño similar.

Por su parte, en la figura 6.11 se presenta la distribución del arsénico en las esferas de alginato a pH 3 (A) y a pH 5 (B), obtenida al realizar un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). Donde se observan puntos verdes los cuales corresponden a arsénico y el círculo blanco que corresponde a la esfera de alginato.

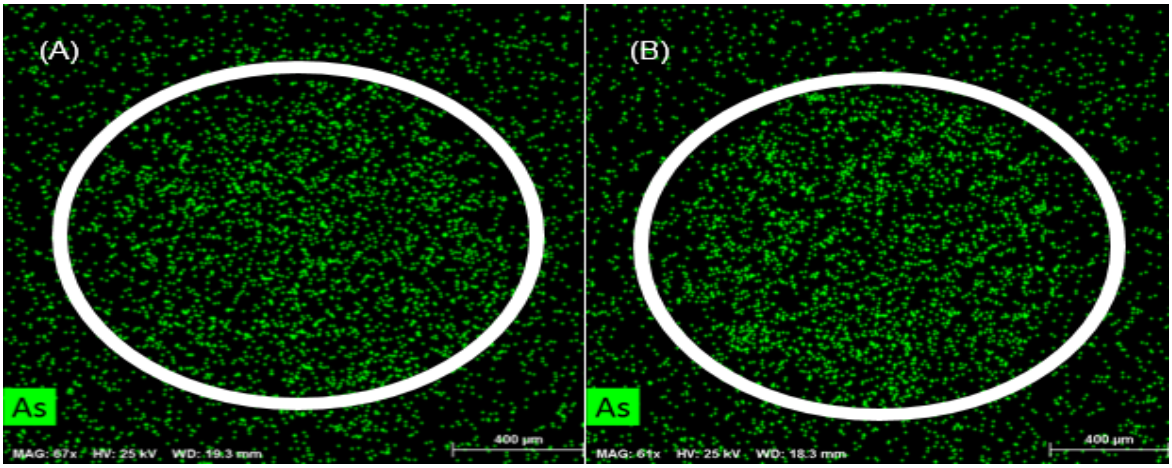


Figura 6.11 : Distribución de arsénico en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5

En la figura 6.11 los puntos de color verde exterior al círculo blanco no corresponderían a arsénico, esto se debería a que al ser tan pequeña la cantidad de arsénico este sería confundido con el ruido de fondo. El arsénico se encuentra mucho menos concentrado en la esfera a pH 3 (ver fig. 6.11-A) que a pH 5 (ver fig. 6.11-B), lo que se refleja en los resultados obtenidos a pH 3 (52,5% remoción de As) y a pH 5 (99% de remoción).

Para el caso del hierro, el cual es representado como puntos azules, se presentan en la figura 6.12 los resultados del análisis SEM para las esferas de alginato dopadas a pH 3 (A) y a pH 5 (B).

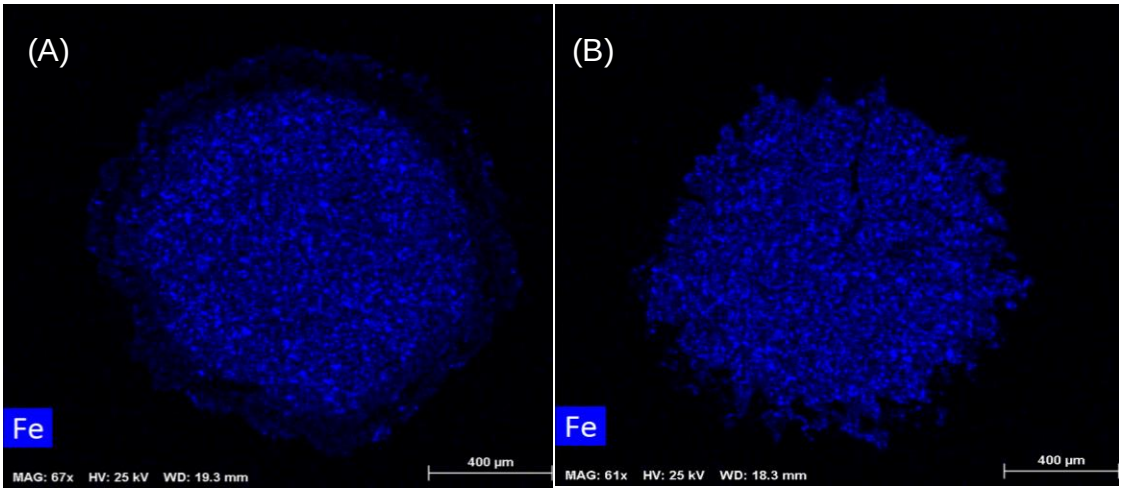


Figura 6.12 : Distribución de hierro en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5

Se observa en la figura 6.12-A que una parte del hierro se encuentra en la parte exterior de la esfera en forma de aureola, lo cual se debería a la lixiviación del hierro a pH 3 (36,47%) y con ello a que el hierro difunda al exterior, mientras que a pH 5 no se observa este fenómeno (Fig. 6.12-B). En ambos casos, se aprecia que existe una alta concentración de hierro en el interior de las esferas de alginato, es decir, la mayoría del hierro se mantiene en el alginato, pese a los efectos de la lixiviación por trabajar en ambiente ácido.

A la figura 6.12 se le aplicó un "contraste" de colores para poder observar posibles formaciones de algún compuesto oxidado del hierro contenido en las esferas de alginato. Los resultados se presentan en la figura 6.13, para las esferas de alginato a pH 3 (A) y a pH 5 (B).

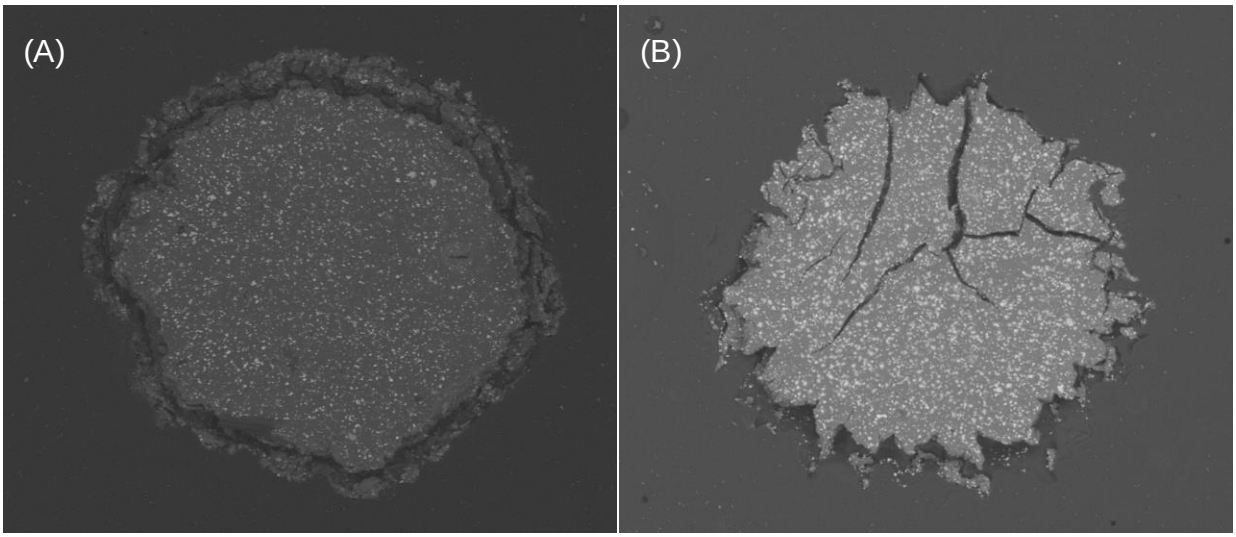


Figura 6.13 : Distribución de óxidos de hierro en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5

Se puede observar en la figura 6.13 que existen puntos blancos los cuales corresponderían a óxidos de hierro, indicando que hay una mayor concentración de óxidos de hierro a pH 5 que a pH 3, lo que concuerda con lo presentado en la figura 6.3 en donde a pH de 3,0 se tiene una mayor disolución de hierro en comparación a pH 5,0.

Ya presentados los resultados de los análisis de sólido de las muestras de alginato como también el comportamiento de la remoción de As desde la solución, se procedería a explicar los posibles mecanismos por el cual el arsénico sería removido en presencia de alginato dopado con hierro.

El As(V) se encuentra formando distintas especies dependiendo del grado de acidez del sistema. Para pH's menores a 7 las especies presentes son H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{-2}$. Como la aproximación de cómo estas reaccionarían con el hierro metálico formando óxidos de hierro (Fe_XO_Y), As^0 y agua, como se presenta en las semireacciones 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12.

$$3Fe^0 + H_3AsO_{4\,(ac)} \rightarrow 3FeO + As^0 + H_2O + H^+ + e^- \quad (6.7)$$

$$2Fe^0 + H_3AsO_{4\,(ac)} \rightarrow Fe_2O_3 + As^0 + H_2O + H^+ + e^- \quad (6.8)$$

$$3Fe^0 + H_2AsO_{4\,(ac)}^- \rightarrow 3FeO + As^0 + H_2O + e- \quad (6.9)$$

$$2Fe^0 + H_2AsO_{4\,(ac)}^- \rightarrow Fe_2O_3 + As^0 + H_2O + e- \quad (6.10)$$

$$3Fe^0 + HAsO_{4\,(ac)}^{-2} + H^+ \rightarrow 3FeO + As^0 + H_2O + e- \quad (6.11)$$

$$2Fe^0 + HAsO_{4\,(ac)}^{-2} + H^+ \rightarrow Fe_2O_3 + As^0 + H_2O + e- \quad (6.12)$$

Para las semireacciones anteriores las energías libres de Gibbs calculadas, fueron -208, -212, -221, -225, -259 y -263 kJ/mol para las ecuaciones 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12, respectivamente. Como todos los valores obtenidos fueron negativos las semireacciones tendrían la tendencia de ocurrir, lo que explicaría como el arsénico sería removido por el hierro metálico. Como el hierro en estas ecuaciones forma óxidos no presentaría una liberación de iones ferrosos a la solución de forma significativa, además de que permitiría explicar la posible presencia de óxidos de hierro en el alginato dopado de hierro luego de la remoción de arsénico y cobre, como fue observado en la figura 6.13.

Además del hierro metálico, los óxidos de hierro (Fe_xO_y) generados por las semireacciones anteriores podrían remover el arsénico como se presenta en las siguientes semireacciones.

$$4FeO + H_3AsO_{4\,(ac)} + H^+ + e^- \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2H_2O + As^0 \quad (6.13)$$

$$4FeO + H_2AsO_{4\,(ac)}^- + 2H^+ + e^- \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2H_2O + As^0 \quad (6.14)$$

$$4FeO + HAsO_{4\,(ac)}^{-2} + 3H^+ + e^- \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2H_2O + As^0 \quad (6.15)$$

Se observa en las semireacciones anteriores que la energía libre de Gibbs es -208, -221 y -259 kJ/mol para las ecuaciones 6.13, 6.14 y 6.15, respectivamente. Estas

semireacciones necesitarían protones y electrones los cuales se podrían obtener de las reacciones que involucran el hierro metálico.

Por otro lado, otro posible mecanismo de remoción de arsénico sería que el arsénico pentavalente podría ser reducido a As(III) y luego a As^0, como se presenta en las semireacciones 6.16, 6.17 y 6.18.

$$Fe^0 + H_3AsO_{4\,(ac)} \rightarrow FeO + H_3AsO_{3\,(ac)} \tag{6.16}$$

$$3Fe^0 + H_3AsO_{3\,(ac)} \rightarrow 3FeO + As^0 + 3H^+ + 3e^- \tag{6.17}$$

$$2Fe^0 + H_3AsO_{3\,(ac)} \rightarrow Fe_2O_3 + As^0 + 3H^+ + 3e^- \tag{6.18}$$

Fue calculado el valor de la energía libre de Gibbs para las semireacciones 6.16, 6.17 y 6.18 obteniéndose -119, -97 y -101 kJ/mol, respectivamente. Estos valores indican que las semireacciones son espontaneas y que el mecanismo de remoción de arsénico por el hierro podría incluir reducciones intermedias del As en vez de una directa, indicando que en caso de haber As(III) este también podría ser removido de la solución. Por su parte, las ecuaciones 6.16 y 6.17 también pueden ocurrir para las otras especies de arsénico, pero liberando menos protones conforme disminuya la acidez del sistema.

Un mecanismo anexo se podría dar cuando el hierro reaccionaría con las especies de arsénico y formaría arseniato férrico, como se presenta en las semireacciones 6.19, 6.20 y 6.21.

$$Fe^0 + H_3AsO_{4\,(ac)} \rightarrow FeAsO_4 + 3H^+ + 3e^- \tag{6.19}$$

$$Fe^0 + H_2AsO_4^-{}_{(ac)} \rightarrow FeAsO_4 + 2H^+ + 3e^- \tag{6.20}$$

$$Fe^0 + HAsO_4^{-2}{}_{(ac)} \rightarrow FeAsO_4 + H^+ + 3e^- \tag{6.21}$$

Se calculó el ΔG de las semireacciones anteriores, siendo de -6, -18 y -56 kJ/mol para las ecuaciones 6.19, 6.20, 6.21, respectivamente. Se observa que las semireacciones tendrían la tendencia de ocurrir, incrementando esta tendencia al aumentar la carga negativa de la especie de arsénico presente en la solución. Se debe destacar que el compuesto de arseniato férrico es estable mecánica y químicamente en las condiciones de acidez trabajadas.

De lo comentado anteriormente se escogió la posible semireacción predominante para la remoción de arsénico con el hierro, para ello fueron seleccionadas las semireacciones que tienen la energía libre de Gibbs más negativa y que tuvieran las especies de arsénico predominantes para el rango ácido de pH, las cuales son H_3AsO_4 y $H_2AsO_4^-$. Las semireacciones escogidas bajo los criterios anteriores fueron la 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.13 y 6.14. Sin embargo, a pH 5,5 se obtuvieron los mejores resultados de remoción de arsénico y cobre, y liberación de hierro, siendo predominante a este valor de pH la especie $H_2AsO_4^-$, reduciendo las semireacciones posibles a las ecuaciones 6.9, 6.10 y 6.14, con energías libres de Gibbs de -225, -259 y -221 kJ/mol, respectivamente. Es por lo anterior que la semireacción con más probabilidad de ocurrir sería la 6.10.

$$2Fe^0 + H_2AsO_{4\,(ac)}^- \rightarrow Fe_2O_3 + As^0 + H_2O + e - \qquad (6.10)$$

Se observa que el producto final de la remoción de arsénico sería hematita (Fe_2O_3) y arsénico de valencia cero, formándose como producto intermedio el óxido ferroso.

El electrón liberado por la reacción 6.10 sería captado por los iones cúpricos para formar los compuestos de arsénico y cobre, los cuales se presentarán más adelante.

Lo presentado en los párrafos anteriores sobre el posible mecanismo de remoción de arsénico con hierro, se presenta como un esquema en la figura 6.14. Donde el hierro metálico se representa de color negro, el FeO de color naranjo claro y el Fe_2O_3 de color naranjo oscuro.

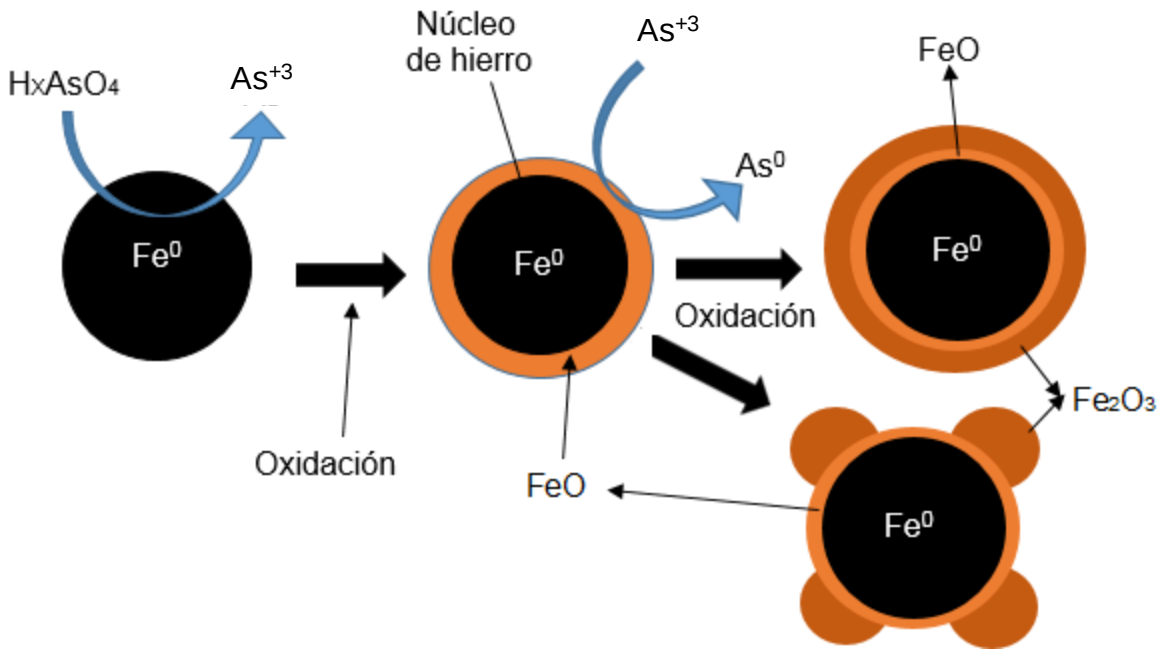


Figura 6.14: Esquema mecanismo remoción arsénico

El mecanismo presentado en la figura 6.14 consistiría en que el hierro metálico en el interior de las esferas de alginato reaccionaría con las especies de arsénico, reduciendo el arsénico a As^{+3} y formaría FeO, el cual estaría como una capa porosa alrededor de la esfera de hierro, esta película de FeO reaccionaría con el arsénico de valencia 3, removiendo el arsénico como As^0 y generando Fe_2O_3. La hematita que se formaría se podría encontrar de dos formas posibles, como una capa porosa alrededor del FeO o como protuberancias alrededor del FeO.

Se habla de capa porosa pues las especies de arsénico podrían difundir a través del FeO para reaccionar con el hierro metálico o difundir por el Fe_2O_3 para reaccionar con el FeO o el Fe^0. Lo anterior, podría ser corroborado con los experimentos para analizar el efecto del tiempo en la remoción del arsénico.

En el esquema presentado en la figura 6.14 al ir removiéndose el arsénico por parte del hierro, la capa de óxido ferroso iría disminuyendo siendo transformada en óxido férrico el cual quedaría de alguna de las dos formas mencionadas anteriormente.

6.4 Efecto del porcentaje de hierro en la remoción de cobre

Además del análisis realizado sobre el efecto del porcentaje de hierro sobre la remoción del arsénico, también se evaluó el efecto del Fe sobre el cobre en solución.

Se realizaron experimentos de remoción de cobre con una concentración inicial de 23 mg/L de cobre, a una temperatura de 20 ºC y 6 horas de tiempo experimental. Se mantuvo un pH constante igual a 5,5. Con el fin de analizar el efecto que la cantidad de hierro en las esferas tiene sobre la remoción de cobre, se confeccionaron esferas de alginato con 1, 5, 11, 22, 33% de hierro en su interior, esto manteniendo una masa de alginato más hierro de 0,12 gramos, la cual ha sido utilizada en los experimentos anteriores.

La remoción de cobre en función del porcentaje de hierro en las esferas de alginato se presenta en la figura 6.15.

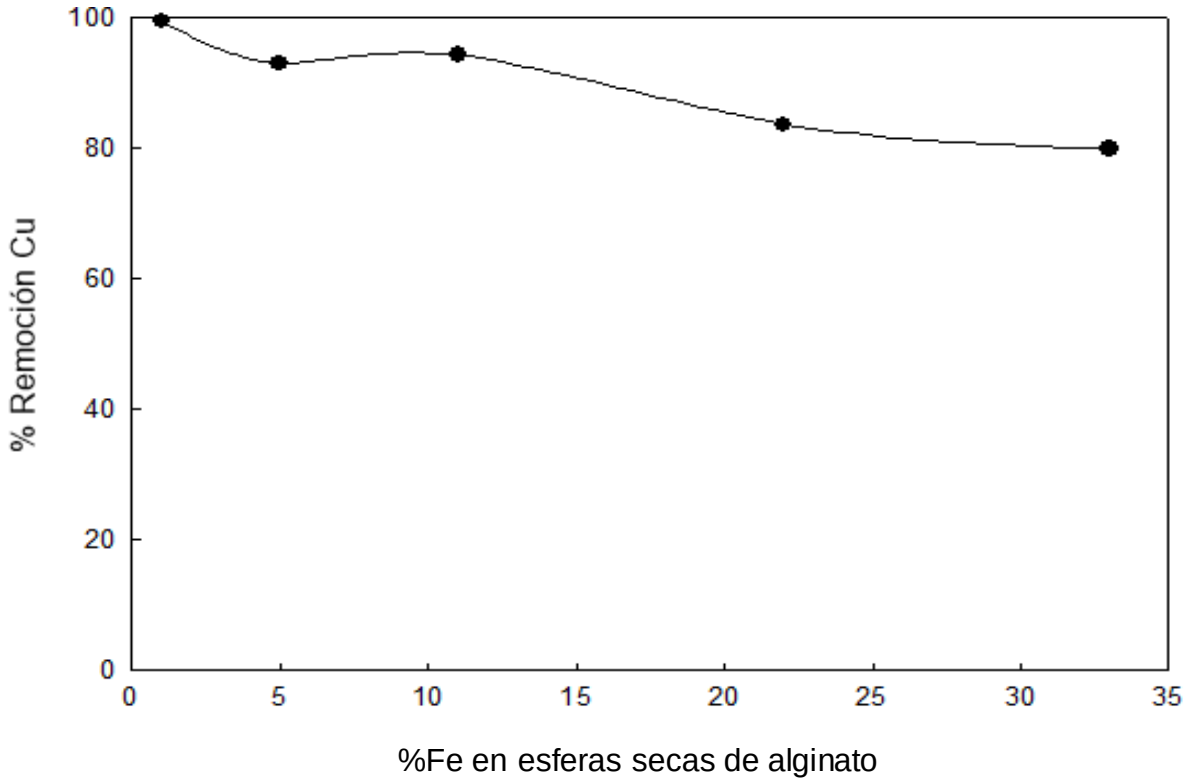


Figura 6.15 : Remoción de cobre (%) en función del porcentaje de hierro en las esferas

Un incremento en el porcentaje de hierro en las esferas se refleja en una disminución del porcentaje de remoción de cobre por las esferas de alginato, como se observa en la figura 6.15. Se obtuvo un porcentaje de remoción de 99,4% con 1% de hierro, disminuyendo a 93,1% cuando las esferas contienen 5% de hierro, incrementando el contenido de hierro

hasta 22% la remoción alcanzó un valor de 83,7%, llegando a su mínimo valor de 79,9% al tener un 33% de Fe en las esferas. Se calculó la tasa de remoción de cobre en función de la cantidad de hierro la cual fue de 51,6 mg de Cu/g de hierro.

Al disminuir el porcentaje de hierro en las esferas aumenta la remoción de cobre, porque una menor cantidad de hierro implicaría una mayor cantidad de alginato para remover el cobre y con ello aumentar la cantidad removida.

6.4.1 Mecanismo de remoción de cobre

Para obtener el mecanismo de remoción de cobre se utilizarán análisis de microscopía electrónica de barrido junto con análisis de difracción de rayos x.

Para el análisis de sólido del cobre se presenta su distribución en la figura 6.16, para las esferas de alginato a pH 3 (A) y a pH 5 (B), obtenida al realizar un análisis SEM. Los puntos rojos corresponden a la presencia de cobre en el alginato.

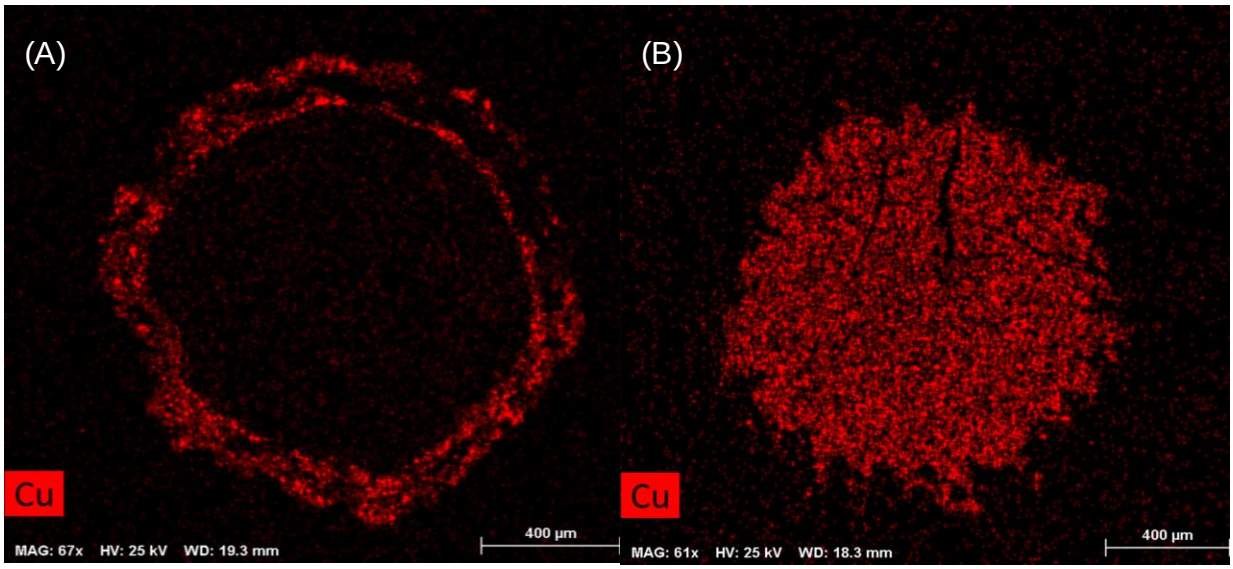


Figura 6.16 : Distribución de cobre en esferas de alginato (SEM), (A) pH 3 y (B) pH 5

Se observa en la figura 6.16-A que el cobre se encuentra concentrado mayormente en el exterior de la esfera, en forma de aureola, con una poca cantidad en el interior de esta, mientras que a pH 5 el cobre se encuentra concentrado en el interior de la esfera (ver fig. 6.16-B), observándose una mayor cantidad de cobre a pH 5 (79,9%) que a pH 3 (47,2%). Los puntos rojos más claros exteriores a la esfera se podrían considerar como ruido del equipo y no como cobre.

No se encontró una explicación a que a pH 3 el cobre este concentrado en la parte más externa de la esfera de alginato.

El mecanismo por el cual el cobre sería principalmente removido sería por intercambio iónico (sacado de la literatura), siendo un mol de cobre en solución intercambiado por dos moles de protones (H^+) que se encuentran en el interior de la esfera de alginato (ver ecuación 6.4). Lo anterior se ve favorecido cuando el pH de la solución aumenta, ya que con ello se incrementa el gradiente de concentración de los protones entre la solución y el interior del alginato y por ende aumenta el intercambio de cobre con los protones. Esto se observa en la figura 6.17. Por lo demás, la reacción de remoción de cobre con el alginato se puede apreciar en la ecuación 6.4.

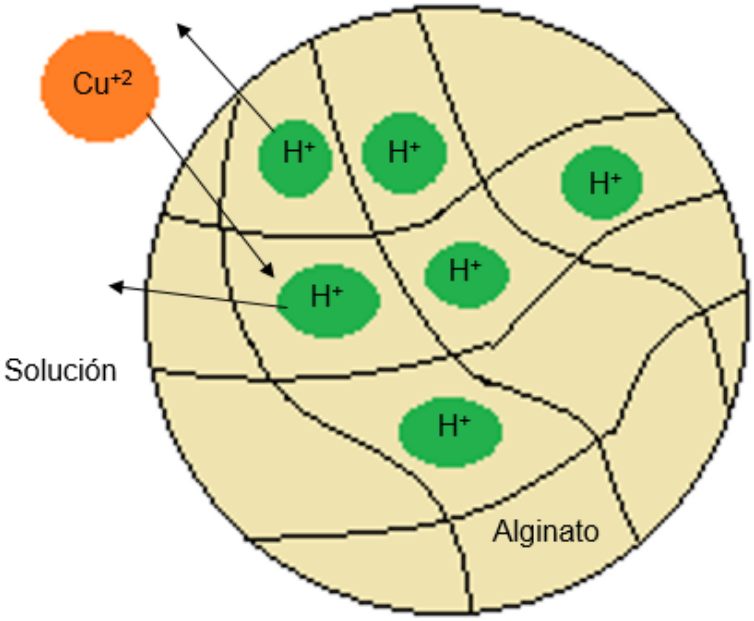


Figura 6.17 : Intercambio iónico cobre con alginato

Por su parte, al tener presencia de hierro en el interior de la esfera de alginato el cobre en la solución podría ser removido por cementación. Este proceso ocurre cuando hierro metálico se agrega a una solución acuosa con iones cobre, el hierro tendería a entrar en solución mientras que el cobre metálico precipitaría. La fuerza motriz para el proceso es el potencial electroquímico de la reacción. Este potencial es la diferencia entre los potenciales de media celda del cobre y del hierro. La reacción del proceso de cementación de cobre se presenta en la ecuación 6.22.

$$Cu^{+2} + Fe^{0} \rightarrow \quad Cu^{0} + Fe^{+2} \qquad (6.22)$$

Para corroborar que existiría cementación en el sistema, se presenta en la figura 6.18 la concentración de cobre en función del pH para la solución inicial con hierro en polvo (0,04 g) y con las esferas de alginato dopadas de hierro (0,04 g). Para un tiempo experimental de 6 horas, 20 ºC y 23 mg/L de cobre.

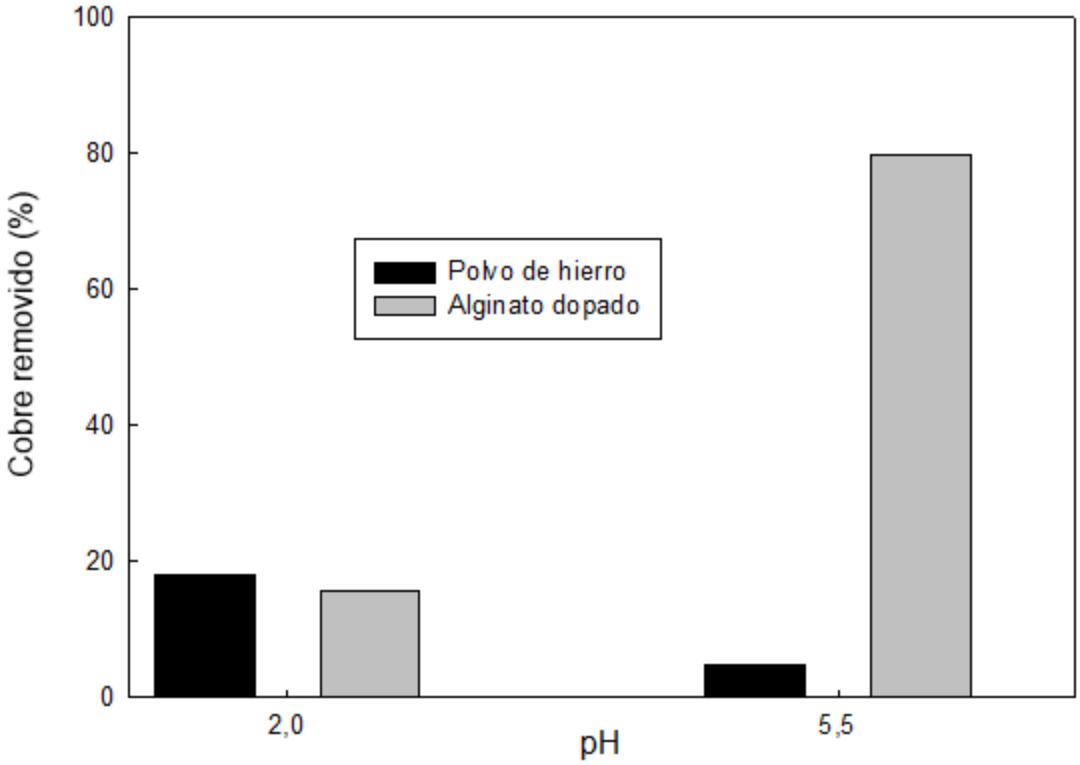


Figura 6.18 : Concentración de cobre en mg/L a pH 2 y 5,5 después de 6 hrs de trabajo

Se tuvieron inicialmente 9,2 mg de cobre en solución, de estos fueron removidos 18,1% (1,68 mg) de cobre al usar polvo de hierro y 15,6% (1,44 mg) al usar alginato dopado de hierro, a un pH igual a 2,0. Mientras que, a pH 5,5 la remoción de cobre fue de 4,8% (0,44 mg) al usar polvo de hierro y 79,9% (7,36 mg) al usar alginato dopado de hierro.

La remoción de cobre por el hierro en polvo, observada en la figura 6.18, se debería al proceso de cementación explicado anteriormente. Por su parte, el aumento del cobre cementado al disminuir el pH, ocurriría porque el potencial eléctrico aumenta al incrementar la acidez y con ello la fuerza motriz de la cementación. Sin embargo, si el pH disminuye considerablemente, la lixiviación del hierro sería muy alta y prácticamente no se tendría hierro para cementar el cobre.

Para corroborar la formación del cemento de cobre, se analizaron muestras de alginato dopado para pH 3,0 y 5,0 utilizando DRX. Los resultados se presentan en la figura 6.19.

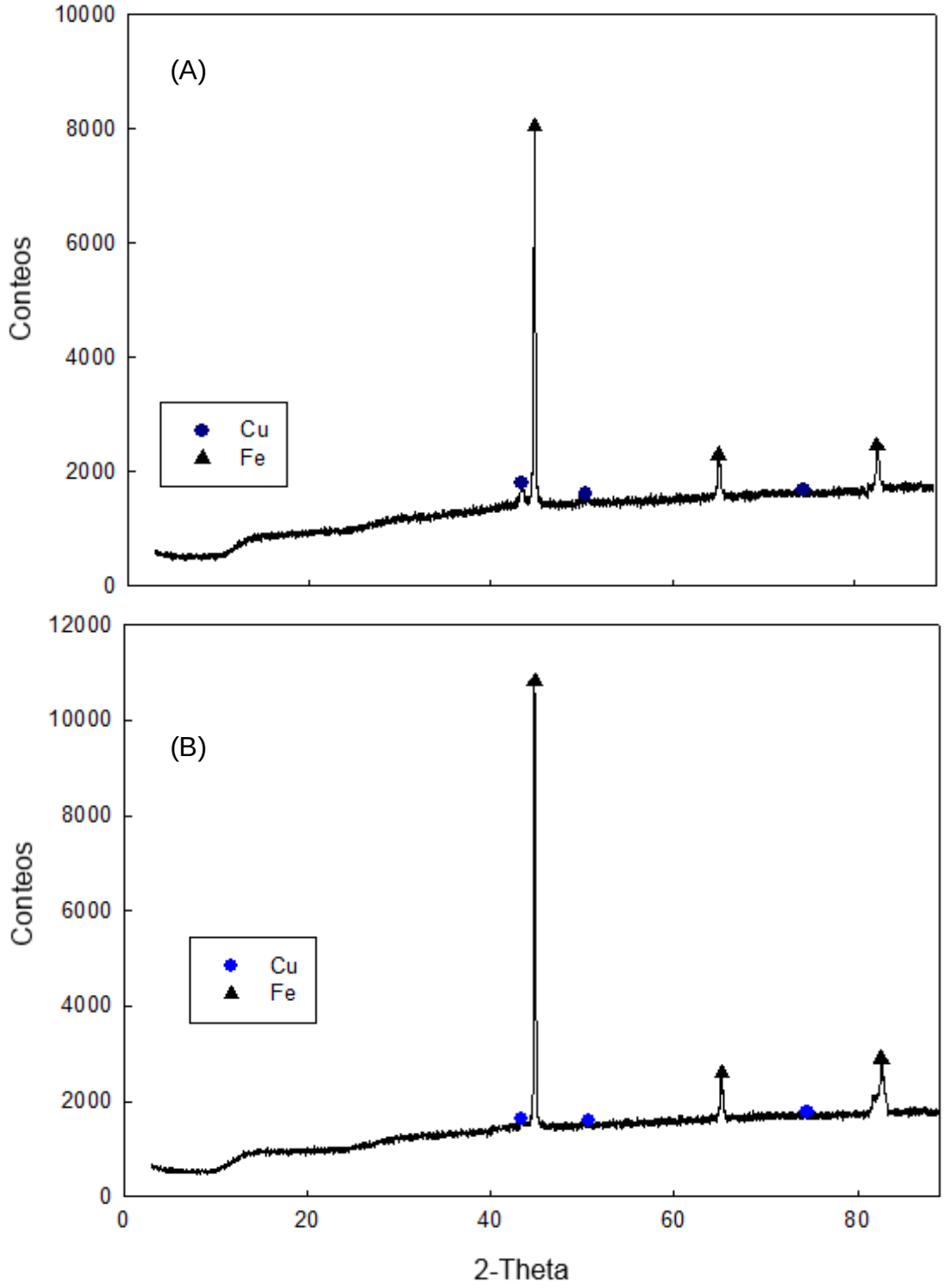


Figura 6.19 : DRX alginato dopado con Fe (A) pH 3 y (B) pH 5

En las figuras 6.19 se observan tres picos de hierro (en negro), siendo una fase de alta abundancia, tanto para pH 3 y 5, esto por el tamaño de los picos alcanzados. Por su parte, para el cobre en la figura 6.19-A se observa que el primer pico de cobre (circulo azul) es significativo, pero que los otros picos se confunden con el ruido o background, por lo que no podría establecerse la presencia de cobre metálico en abundancia, sería recomendable utilizar otra técnica.

El hierro presenta picos más altos a pH 5 (ver fig. 6.19-B) que a pH 3 (ver fig. 6.19-A), lo cual podría explicarse por una menor lixiviación de hierro y por ende mayor cantidad de Fe en las esferas de alginato luego del experimento, cuando la acidez del sistema es menor.

6.5 Efecto de la inyección de oxígeno en la remoción de As y Cu

Se realizaron experimentos de remoción de arsénico y cobre con una concentración inicial de 5 y 23 mg/L, respectivamente. Además de una temperatura de 20 ºC y 6 horas de tiempo experimental, manteniendo un pH constante igual a 5.5. En estos experimentos se varió el porcentaje de oxígeno inyectado, siendo 0, 21 y 100%, completando el resto con nitrógeno. Cabe destacar que en el caso de 0% se inyectó nitrógeno durante 30 minutos antes de la prueba para minimizar la cantidad de oxígeno disuelto en la solución.

El oxígeno disuelto fue medido utilizando un colorímetro, donde se colocaba una muestra de 10 mL de la solución y se comparaba el color con las muestras.

En la figura 6.20 se presenta la remoción de arsénico en mg/g de hierro en función del porcentaje de oxígeno inyectado.

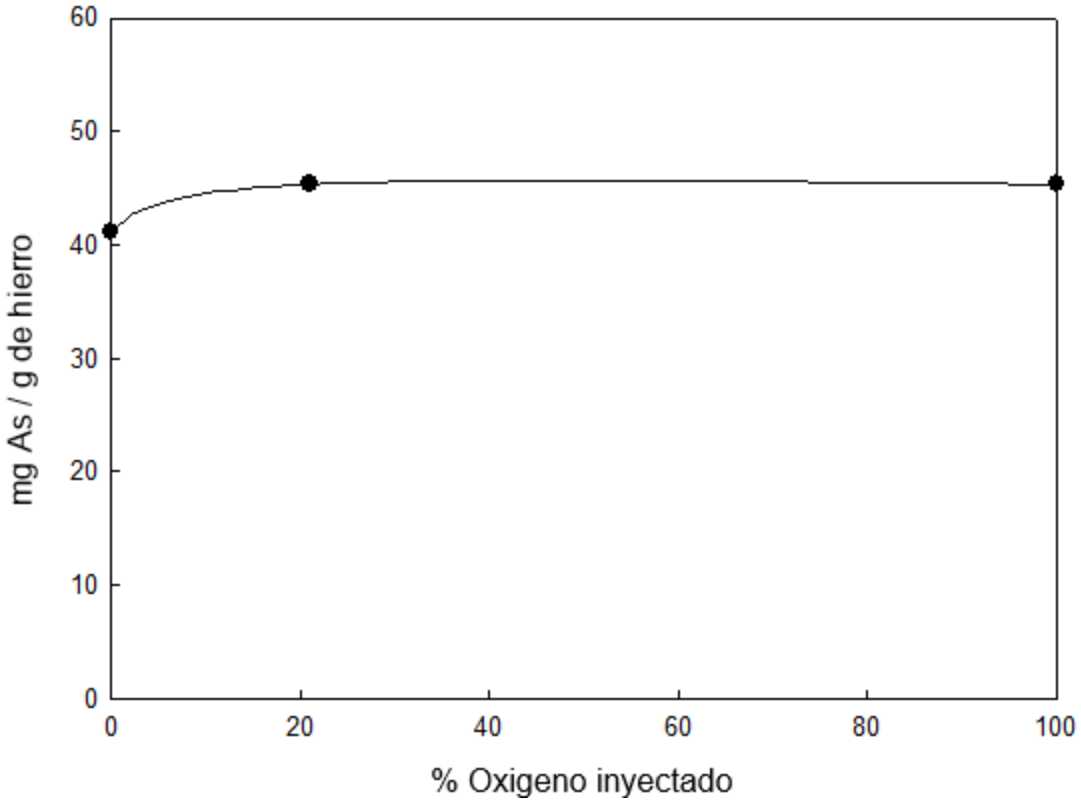


Figura 6.20 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función del porcentaje de oxígeno inyectado

Al aumentar el porcentaje de oxígeno inyectado a la solución la remoción de arsénico se incrementa, como se observa en la figura 6.20. Al inyectar solo nitrógeno se tiene una remoción de 41,1 mg/g de hierro (82,4%), teniéndose en la solución 2 mg/L de oxígeno

disuelto inicial y una concentración menor a 1 mg/L final. Por su parte, al inyectar 21% oxígeno se obtuvo una remoción de 45,4 mg/g (91,2%), con 5 mg/L de oxígeno inicial y 7 mg/L final. Al aumentar el porcentaje de oxígeno inyectado la concentración de arsénico en la solución se encuentra por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica (As < 0,44 mg/L), por ende se presenta el valor máximo detectable que se traduce en una remoción de 45,4 mg de As por gramo de hierro.

Se observa en la figura 6.21 que el incremento en el oxígeno del sistema aumentaría solo en una pequeña cantidad el arsénico removido, al comparar lo obtenido al inyectar solo nitrógeno al sistema, siendo una diferencia de 8,4 mg de As/g de hierro o 16,6 puntos porcentuales. Lo anterior indicaría que la especie predominante en la remoción de arsénico es el hierro metálico en vez de los óxidos de hierro (Fe_xO_y). El tener oxígeno disuelto en el sistema ayudaría en la remoción de As, pues solo con nitrógeno inyectado los resultados obtenidos fueron los menores.

El agregar oxígeno al sistema favorecería la remoción de As por parte del hierro, como se observa en las ecuaciones 6.23, 6.24 y 6.25, las cuales tienen una energía libre de Gibbs de -654, -662 y -725 kJ, respectivamente. Lo anterior indica que las reacciones tienen una alta tendencia a ocurrir, la cual es varías veces mayor que para las reacciones que no tienen oxígeno, es decir, el O_2 ayuda a la remoción de arsénico.

$$6Fe^0 + 2H_3AsO_{4\,(ac)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow 6FeO + 2As^0 + 3H_2O \qquad (6.23)$$

$$4Fe^0 + 2H_3AsO_{4\,(ac)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2As^0 + 3H_2O \qquad (6.24)$$

$$2Fe^0 + 2H_3AsO_{4\,(ac)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow 2FeAsO_4 + 3H_2O \qquad (6.25)$$

Por lo presentado en el mecanismo de remoción de arsénico, la reacción que predominaría sería la 6.24 con la formación del Fe_2O_3. Cabe destacar que esta reacción requeriría menos oxigeno que la reacción para formar arseniato férrico.

La inyección de O_2 favorecería la formación de óxidos de hierro, lo que permitiría una mayor adsorción y por consiguiente mayor remoción de As.

Por su parte, la figura 6.21 presenta la remoción de cobre en mg/g de alginato en función del porcentaje de oxígeno inyectado.

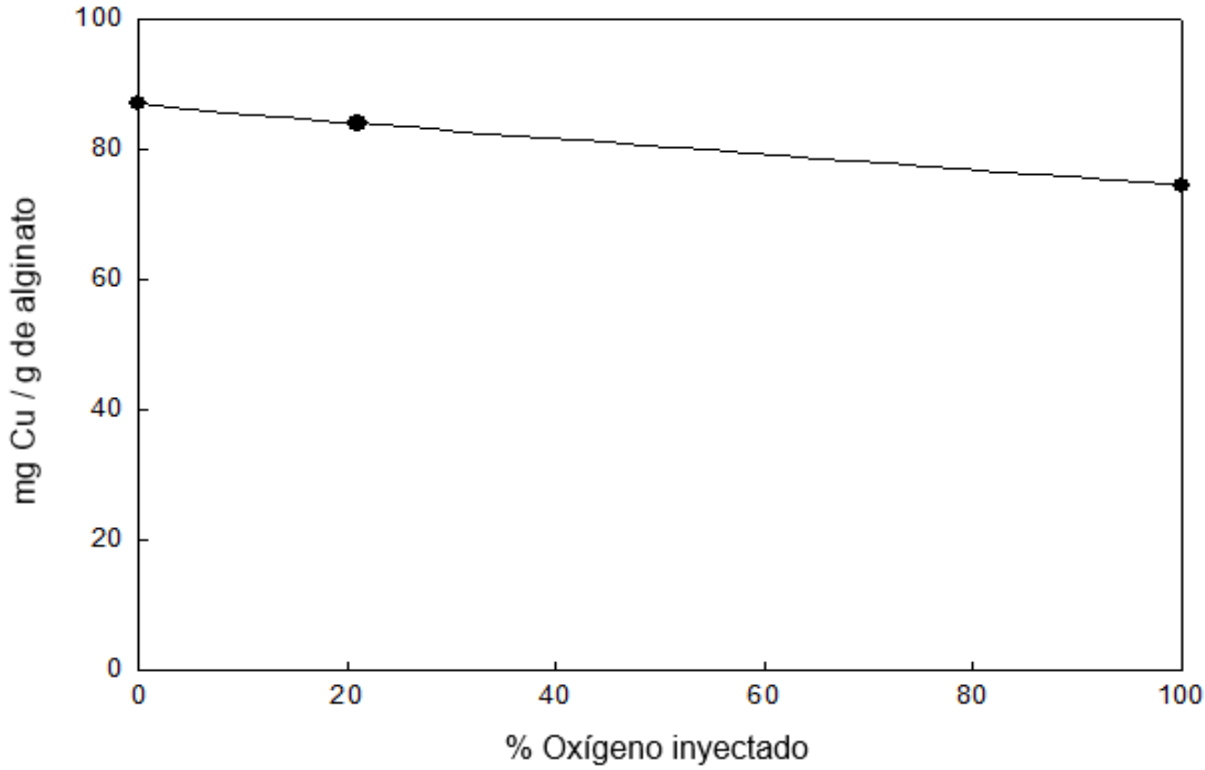


Figura 6.21 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función del porcentaje de oxígeno inyectado

Al incrementar el porcentaje de oxígeno inyectado la remoción de cobre disminuye, como se observa en la figura 6.21. Al inyectar solo nitrógeno se tiene una remoción de 87,1 mg/g de hierro (74,2%), teniéndose en la solución 2 mg/L de oxígeno disuelto inicial y una concentración menor a 1 mg/L final. Por su parte, al inyectar 21% oxígeno se obtuvo una remoción de cobre de 83,9 mg/g (71,8%), con 5 mg/L de oxígeno inicial y 7 mg/L final. Finalmente, al inyectar 100% oxígeno se alcanzó una remoción de Cu de 74,4 mg/g (63,3%), con una concentración de oxígeno de 5 mg/L inicial y 10 mg/L final.

La tendencia observada en la figura 6.21 corroboraría lo presentado en el mecanismo de remoción de cobre, al disminuir la remoción de cobre al incrementar la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema. Lo anterior debido a que, el cobre para cementarse y pasar del ion cúprico al cobre metálico requeriría que el hierro esté en su estado de valencia cero, es decir, como hierro metálico y no como óxido. Al incrementar el oxígeno en el sistema se favorece la formación de óxidos de hierro, disminuyendo la cantidad de hierro disponible para la cementación de cobre.

6.6 Efecto concentración de arsénico y cobre en la remoción

Se realizaron experimentos de remoción de arsénico y cobre con una concentración inicial de 5 y 23 mg/L, respectivamente. Además de una temperatura de 20 ºC y 6 horas de tiempo experimental. Se mantuvo un pH constante igual a 5.5. Se analizó la remoción de arsénico en función de la concentración de cobre en solución y viceversa.

Para el caso de la variación de la concentración de cobre en la solución inicial, en la figura 6.22 se presenta la remoción de arsénico en mg/g de hierro en función de la concentración inicial de cobre en mg/L.

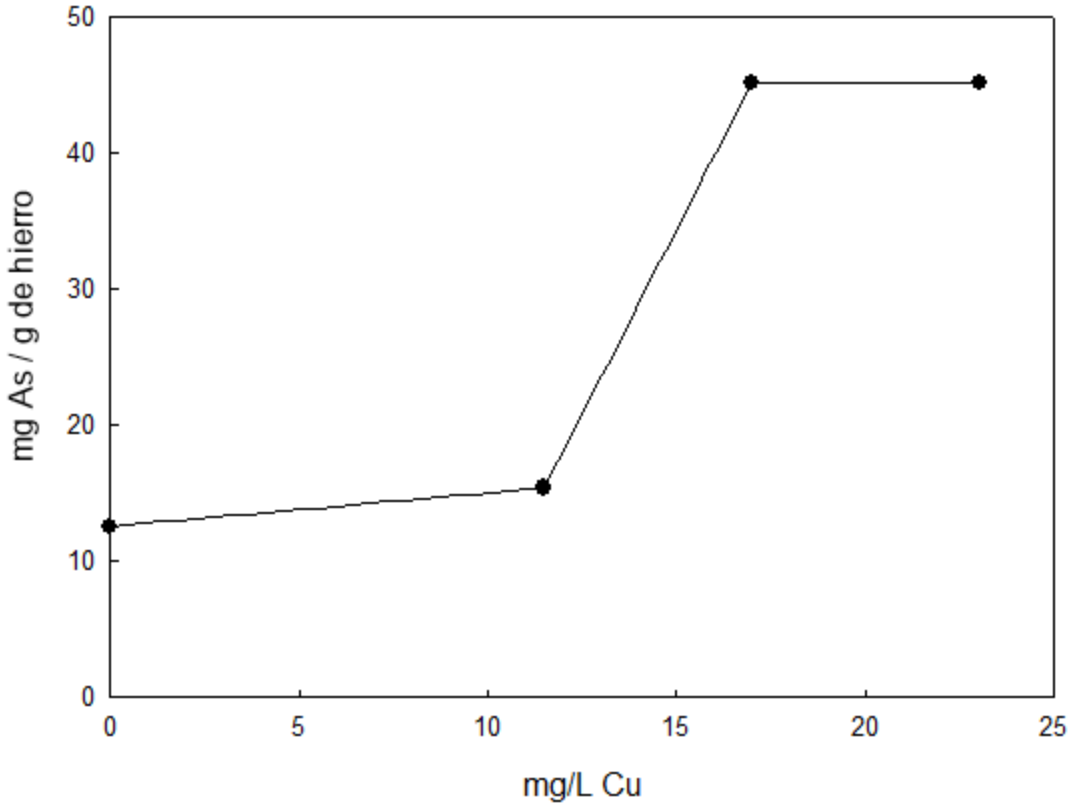


Figura 6.22 : Remoción de arsénico (mg/g de hierro) en función de la concentración inicial de cobre (mg/L)

El incremento en la concentración inicial de cobre tiene un impacto positivo en la remoción de arsénico como se observa en la figura 6.22. Se obtuvo a 0 mg/L de cobre una remoción de 12,1 mg As/g de hierro (25,2%), aumentando a 15,4 mg As/g de hierro (31,1%) con 11,5 mg/L de Cu y alcanzando con 17 mg/L de cobre una remoción de 45,3 mg As/g de hierro (91,2%). Para concentraciones de cobre mayores a 17 mg/L los resultados se encontrarían bajo el límite de detección de As del equipo de absorción atómica.

El cambio en la remoción de arsénico al variar la concentración de cobre de 17 a 23 mg/L es prácticamente nula, lo que indica que a mayores valores que estos la concentración de cobre no afecta a la de arsénico, como se observa en la figura 6.22. Sin embargo, para valores menores a 17 mg/L de cobre, la remoción de As bajó drásticamente debido principalmente a que las esferas se destruyeron a las pocas horas como se observa en la figura 6.23-A para el caso de 0 mg/L de cobre y 6.23-B para 11,5 mg/L. Por su parte, las esferas intactas se presentan en la figura 6.24. Las esferas destruidas liberan de vuelta el arsénico a la solución, reflejándose en una baja remoción final.

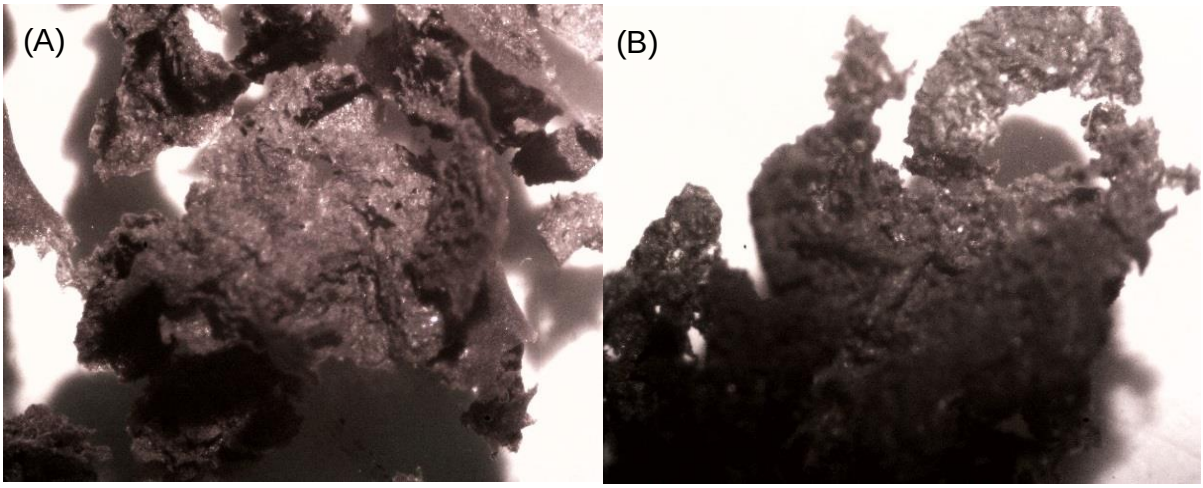


Figura 6.23 : Esferas destruidas de alginato dopado con hierro para 0 mg/L de cobre (A) y 11,5 mg/L de cobre (B)

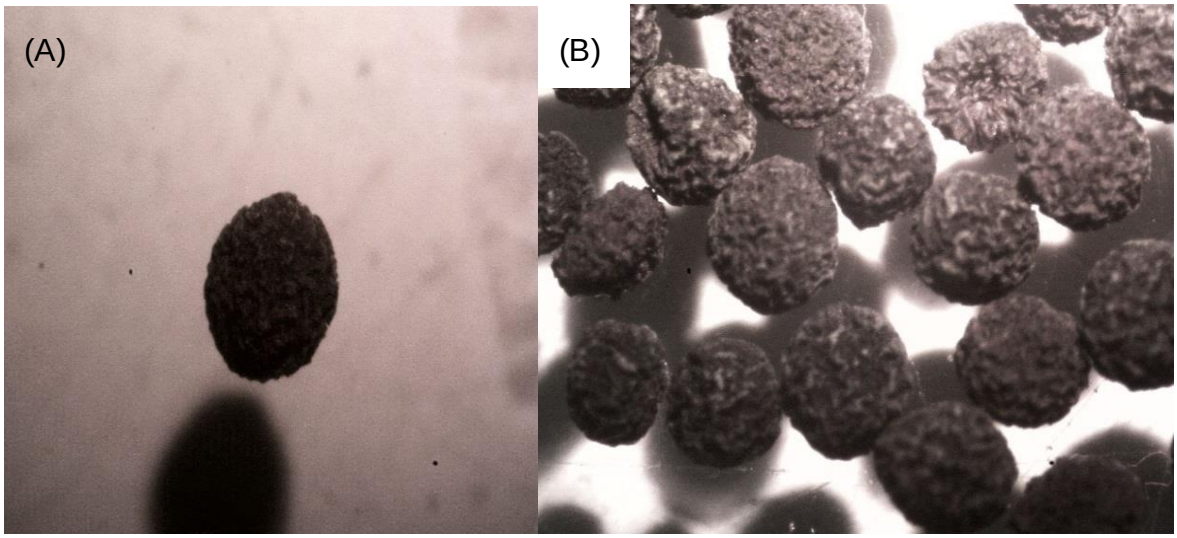


Figura 6.24 : Esferas de alginato dopado con hierro. (A) una esfera, (B) múltiples esferas

La destrucción de las esferas no es inmediata, sino que ocurre al trascurrir entre 3 a 4 horas, mostrando leves indicios de destrucción antes de esto. Se ha observado que las esferas comienzan a aumentar su volumen al pasar el tiempo, llegando un punto donde ya no resisten más las tensiones generadas por el aumento de su tamaño y se abren partiéndose por la mitad. La destrucción de las esferas se vería incrementada substancialmente cuando estas se agitan utilizando un agitador mecánico en vez de un agitador magnético, porque el hierro en las esferas es atraído por el campo magnético y tratan de salir de la esfera eventualmente destruyéndola. Por lo anterior, que los experimentos fueron realizados con agitación mecánica en vez de magnética.

El aumento del volumen de las esferas se debería a la hidratación del alginato en presencia de agua, esta hidratación sería mayor mientras menor fuera la concentración de los iones intercambiables en la solución, en el caso del experimento sería el ion cúprico (Cu^{+2}). El volumen de las esferas de alginato aumentaría hasta cierto límite donde los esfuerzos internos sobrepasarían lo que puede aguantar la esfera y esta se rompería. Se observa lo anterior para concentraciones de cobre bajo los 17 mg/L, mientras que para valores mayores las esferas mantendrían su estabilidad física sin destruirse.

Por otro lado, para la variación de la concentración de As, en la figura 6.25 se presenta la remoción de cobre en mg/g de alginato en función de la concentración inicial de arsénico en mg/L.

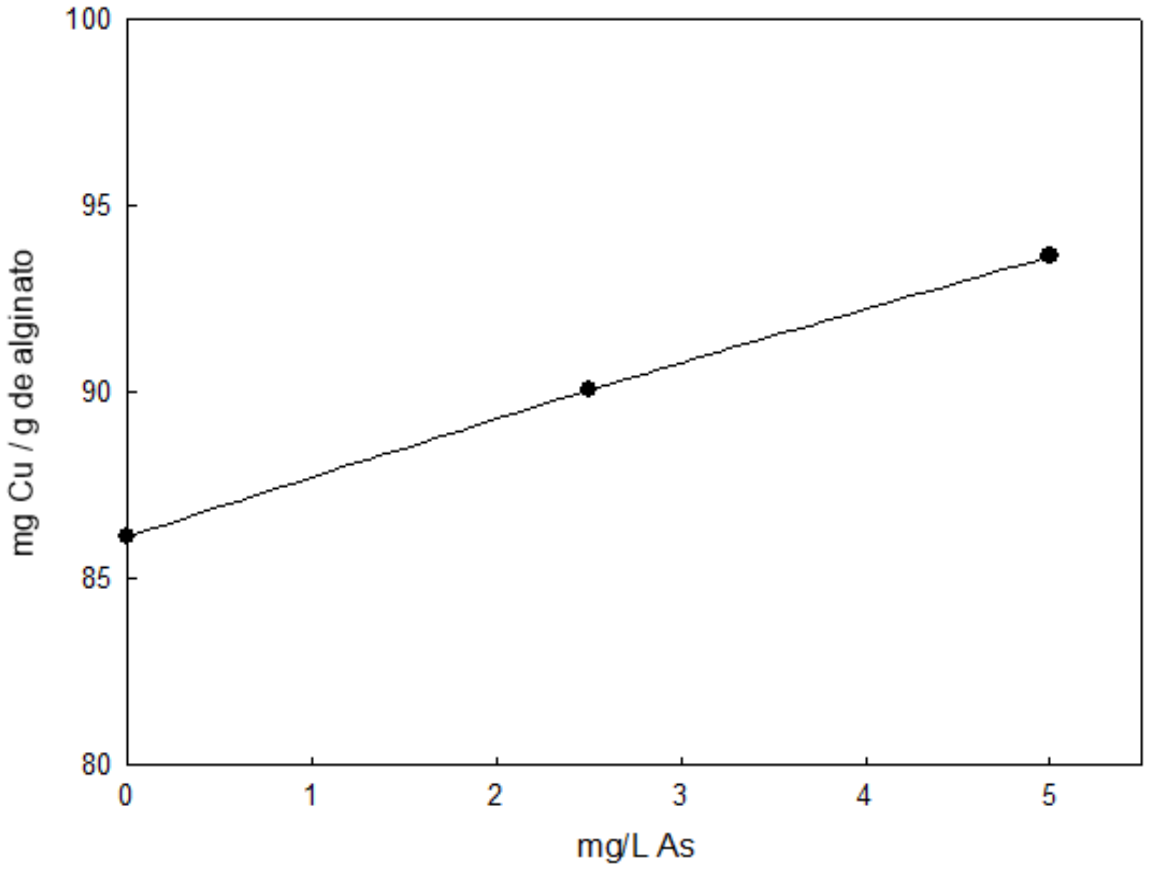


Figura 6.25 : Remoción de cobre (mg/g de alginato) en función de la concentración inicial de arsénico (mg/L)

Un incremento en la concentración de arsénico provocó un pequeño aumento en la remoción de cobre, obteniéndose 86,1 mg de cobre por gramo de alginato (73,5%) al utilizar una concentración de arsénico de 0 mg/L, mientras que al incrementar a 2,5 mg/L el arsénico la remoción de cobre aumentó a 90,1 mg/g (78,5%) y finalmente alcanza 93,7 mg/g (79,95) con una concentración inicial de As de 5 mg/L.

El efecto positivo del arsénico sobre la remoción del cobre podría deberse a la formación del arseniato cuproso (Cu_3AsO_4) o arseniato cúprico ($Cu_3(AsO_4)_2$). Las semireacciones 6.26, 6.27 y 6.28 presentan la formación del compuesto mencionado.

$$3Cu^{+2} + H_3AsO_4 + 3e^- \rightarrow Cu_3AsO_{4\,(s)} + 3H^+ \qquad (6.26)$$

$$3Cu^{+2} + H_2AsO_4^- + 3e^- \rightarrow Cu_3AsO_{4\,(s)} + 2H^+ \qquad (6.27)$$

$$3Cu^{+2} + HAsO_4^{-2} + 3e^- \rightarrow Cu_3AsO_{4\,(s)} + H^+ \qquad (6.28)$$

Las semireacciones 6.26, 6.27, 6.28 tienen un ΔG de -52.4, -64.9 y -102.9 kJ/mol. Lo anterior indica que todas las reacciones tienen la posibilidad de ocurrir, además que el arsénico en la solución se encontraría como las especies H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{-2}$ a pH 5,5 e inferior. A medida que la carga de las especies de arsénico se vuelve más negativa, la reacción es más espontanea. Al considerar la especie de arsénico predominante al pH de trabajo (5,5), la semireacción que modelaría la remoción de cobre con el arsénico sería la 6.29.

Cabe destacar que los otros compuestos de cobre presentados en el marco teórico no se formarían, ya que fue calculada la energía libre de Gibbs para obtener los compuestos $Cu_3(AsO_4)_2$ y $Cu_2(AsO_4)OH$ al reaccionar iones cúpricos y las especies de arsénico (H_xAsO_4), dando resultados muy positivos.

La formación del compuesto Cu_3AsO_4 permitiría explicar los leves aumentos en la remoción de arsénico al incrementar la concentración de cobre de 0 a 11,5 mg/L y de 17 a 23 mg/L, como se observa en la figura 6.26. Lo anterior debido al aumento de cobre en solución favorecería la formación de los compuestos mencionados.

6.6.1 Mecanismo global de remoción de arsénico y cobre

Ya explicada en capítulos anteriores la remoción de arsénico y cobre se procede a plantear una ecuación global que incluya al As y al Cu.

Considerando que la semireacción 6.10 que explicaría la remoción de arsénico libera un electrón, mientras que la semireacción 6.27 que representa la reacción entre el ion cúprico y el arsénico requiere 3 electrones, se podrían combinar ambas semireacciones para formar una reacción completa. La reacción mencionada se presenta en la ecuación 6.29.

$$6Fe^{0} + 4H_2AsO_4^{-}{}_{(ac)} + 3Cu^{+2} \rightarrow 3Fe_2O_3 + 3As^{0} + Cu_3AsO_{4\,(s)} + 3H_2O_{(l)} + 2H^{+} \qquad (6.29)$$

Fue calculada la energía libre de Gibbs para la reacción anterior dando como resultado un valor de -739,0 kJ/mol, indicando que la reacción tiene una muy alta tendencia a ocurrir.

La reacción presentada debe ser corroborada con análisis de sólidos para determinar la presencia de estos elementos y compuestos en las esferas de alginato con incrustaciones de hierro en polvo.

Cabe destacar que los protones liberados eran neutralizados con hidróxido de sodio en la mayoría de los experimentos para mantener un pH constante

6.7 Efecto del tiempo en la remoción de As y Cu

Se realizaron experimentos de remoción de arsénico y cobre con una concentración inicial de 5 y 23 mg/L, respectivamente. Un tiempo de 6 horas, con un pH constante de 5.5 y una temperatura de 20 ºC. La masa de las esferas fue de 0,12 gramos.

En la figura 6.26 se presenta la remoción de arsénico expresada en mg de As por gramo de hierro en función del tiempo en minutos.

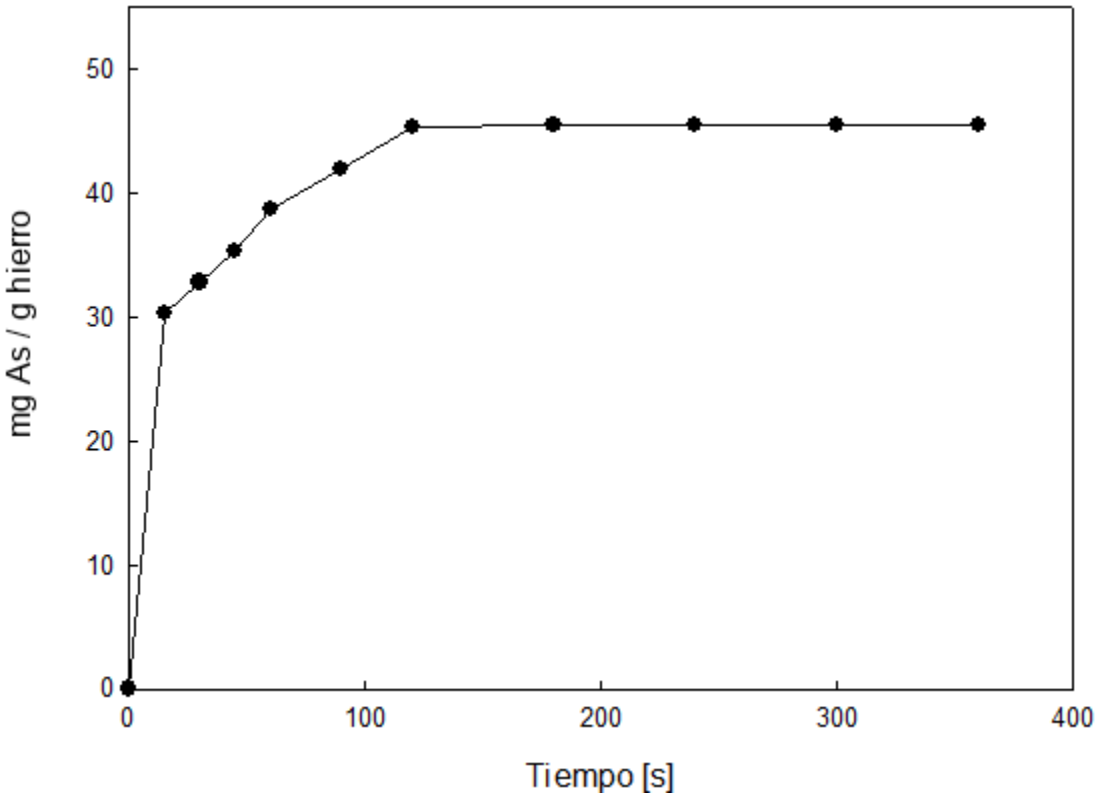


Figura 6.26 : Remoción de arsénico en mg As / g de hierro en función del tiempo (min)

La remoción de As aumenta al incrementar el tiempo, como se observa en la figura 6.26. Se tiene una remoción de arsénico de 30,3 mg de As/g de hierro (60,6%) a los 15 minutos, incrementándose a 38,9 mg de As/g de hierro (77,8%) al transcurrir 60 minutos, llegando a 45,6 mg de As/g de hierro (91,2%) a los 180 minutos. A tiempos mayores a los mencionados la concentración de arsénico en la solución se encuentra por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica (<0,44 mg/L), por lo que se presenta el máximo valor detectable (45,6 mg/g) entre los 180 y los 360 minutos.

Se observa en la figura 6.26 que en los primeros 15 minutos la velocidad de remoción es alta, siendo esta de aproximadamente 2 mg As/ g de hierro por minuto y luego va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo del experimento lo que se observa en el cambio de pendiente. Esta variación en la velocidad de remoción de arsénico por parte del hierro se debería a que inicialmente se tendría una alta concentración de arsénico en solución y de hierro en las esferas, por ende reaccionaría más arsénico con el hierro y los óxidos de hierro, pero mientras transcurre el experimento se tendría menor cantidad de arsénico y hierro disponibles para reaccionar, sobre todo el As que es el que se encuentra en menor cantidad (2 mg de arsénico versus los 40 mg de hierro), existiendo menos posibilidades de interacción entre los reactantes y limitando lo rápido que ocurren las reacciones presentadas en el mecanismo de remoción de arsénico, siendo muy lentas cuando la concentración de As en solución es mínima.

Por su parte, el hecho de que se siga removiendo arsénico con el tiempo indicaría que la capa de óxidos de hierro presentada en el mecanismo de remoción de arsénico sería porosa, pues permitiría que las reacciones de las especies de arsénico con el hierro siguiesen ocurriendo.

Para el caso de la remoción de cobre (mg Cu/g de alginato) en función del tiempo (minutos) se presenta en la figura 6.27.

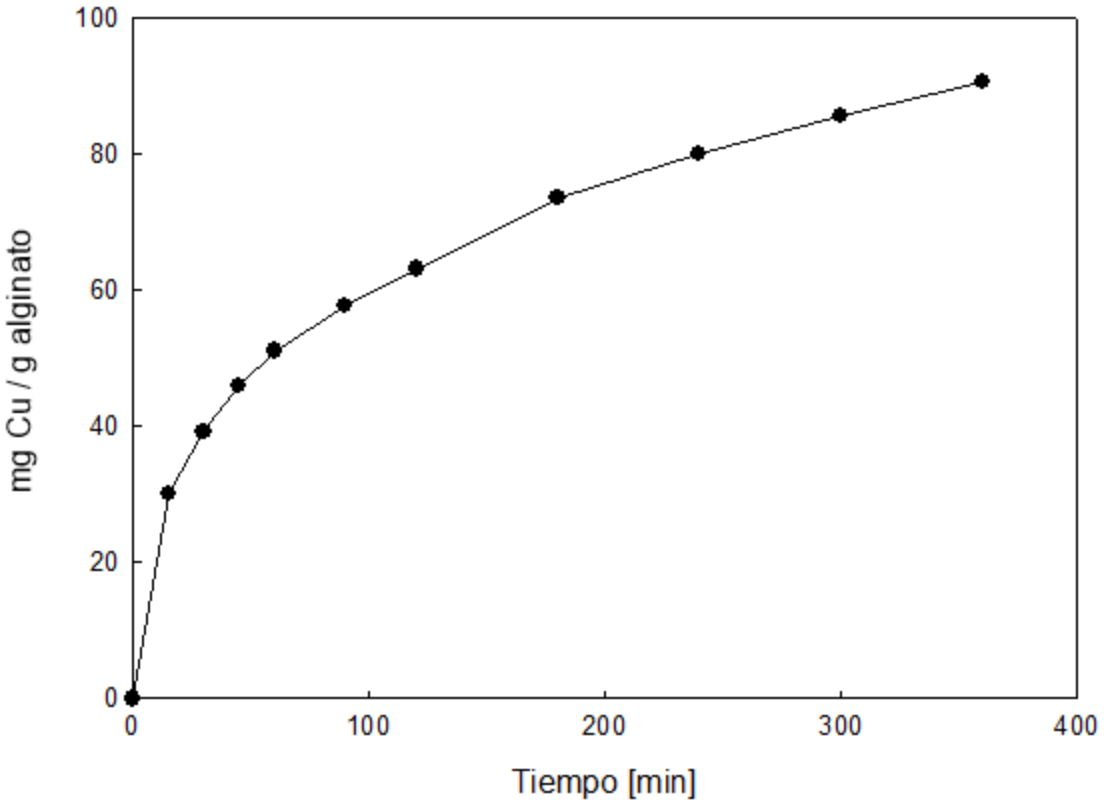


Figura 6.27: Remoción de cobre en mg Cu / g de alginato en función del tiempo (min)

Se observa en la figura 6.27 que la remoción de cobre se incrementa con el tiempo. Esta remoción fue de 30,0 mg Cu/g de alginato (26,0%) a los 15 minutos del experimento, aumentando a 51,1 mg Cu/g de alginato (44,4%) transcurridos 60 minutos, mientras que a los 180 minutos se alcanzaron 73,6 mg Cu/g de alginato (63,9%). Finalmente, a los 360 minutos del experimento se obtuvo una remoción de 90,8 mg Cu/g de alginato (78,8%).

El aumento en la remoción de cobre en el tiempo se debería a que los iones cúpricos deben difundir desde la solución hasta el alginato para ser intercambiados por los protones, lo que tomaría tiempo y por ende una mayor cantidad de este daría como resultado que existiera una mayor cantidad de iones cúpricos intercambiados. Por su parte, que la pendiente de la curva disminuya con el tiempo se debería a que cada vez hay menos iones cúpricos para ser intercambiados por lo que la velocidad de intercambio es cada vez menor, además que al transcurrir el tiempo del experimento la cantidad de sitios activos para el intercambio iónico del cobre sería cada vez menores y por ende la velocidad de remoción se volvería cada vez más lenta. Cabe destacar que se observa que la curva se iría estabilizando en un periodo posterior a las 6 horas del cual no se

tendrían datos, sin embargo, a temperaturas mayores se esperaría una estabilización a los 360 minutos.

Por su parte, el efecto del tiempo en la liberación de hierro se presenta en la figura 6.28, donde la liberación de hierro se encuentra expresada como porcentaje y el tiempo en minutos.

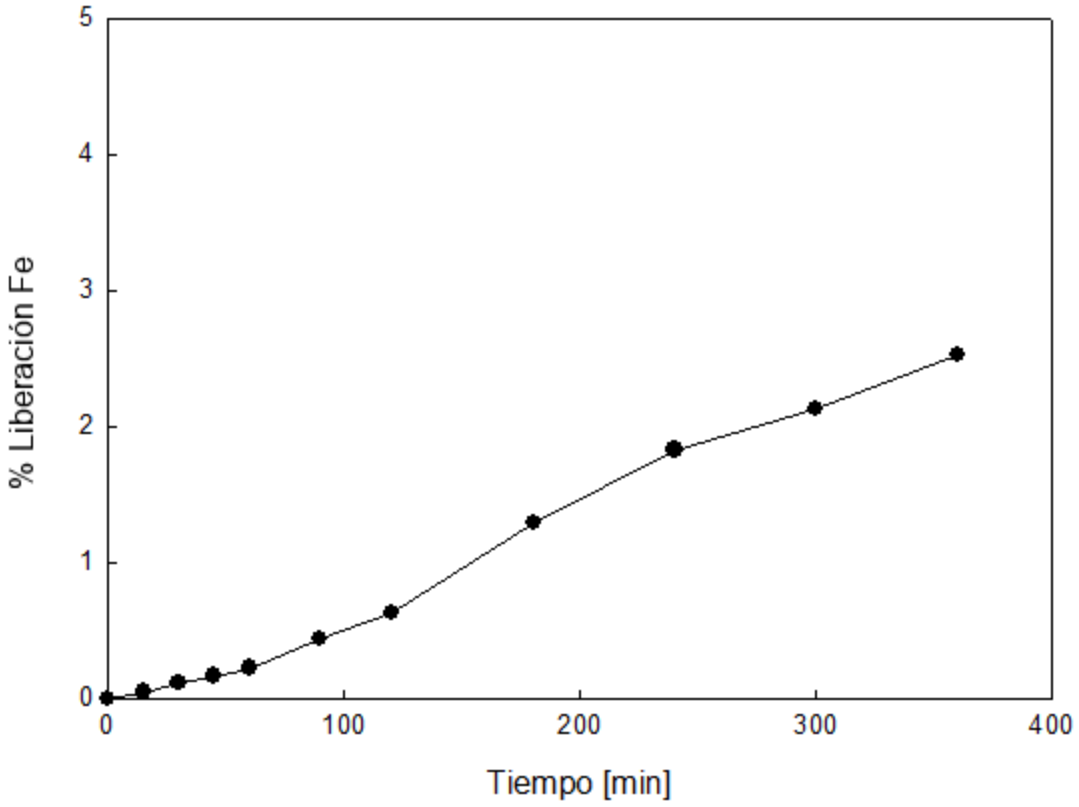


Figura 6.28: Liberación de hierro (%) en función del tiempo (min)

Se observa en la figura 6.28 que el porcentaje de liberación de hierro aumenta al incrementarse el tiempo del experimento. Se obtuvo un 0,05% de hierro liberado en los primeros 15 minutos, mientras que a los 90 minutos se alcanzó una liberación de Fe de 0,4%. Por su parte, a los 180 minutos se llegó a liberarse 1,3% de hierro. Finalmente, se logró 2,5% de hierro liberado a los 360 minutos.

El aumento del hierro liberado al incrementar el tiempo se debería a que existe un mayor tiempo para cementar el cobre con el Fe y por ende se formaría mayor cantidad de Fe^{+2}. Por otro lado, también a cuando transcurrió más tiempo hubo mayor lixiviación del hierro y, por lo tanto, se alcanzó una mayor liberación de hierro al sistema.

6.8 Efecto de la temperatura en la remoción de As y Cu

Fueron realizados experimentos de remoción de arsénico y cobre, con el fin de analizar el efecto de la temperatura en la remoción de estos elementos. Para lo anterior, las condiciones de trabajo fueron una concentración inicial de As de 5 mg/L y de Cu de 23 mg/L, un tiempo experimental de 6 horas, un pH constante de 5,5 y una masa de alginato dopado de 0,12 gramos. Por su parte, las temperaturas utilizadas fueron de 10, 20, 40 y 60 ºC.

Para el caso de la remoción de arsénico en mg As/ g de hierro a las distintas temperaturas en función del tiempo en minutos, se presenta en la figura 6.29.

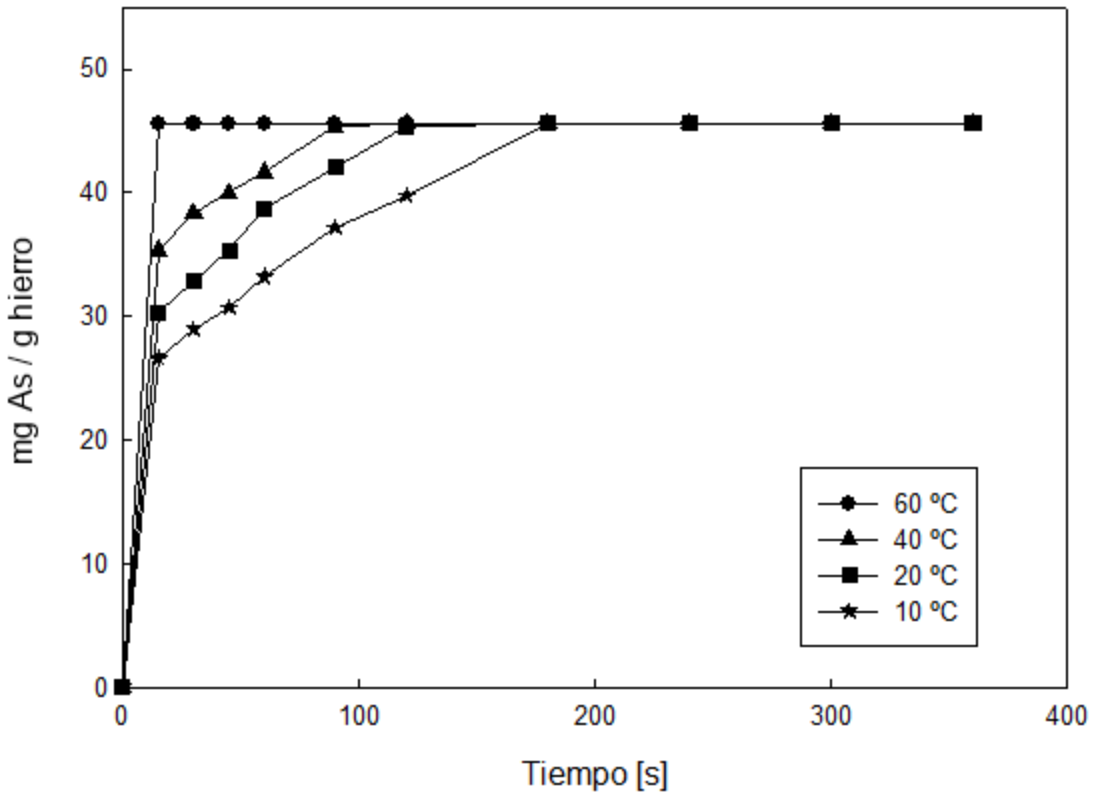


Figura 6.29 : Efecto de la temperatura en la remoción de arsénico

Se observa en la figura 6.29 que la remoción de arsénico aumenta al incrementar la temperatura, así como también la velocidad de remoción de As, lo que se puede apreciar en el alta pendiente que tienen las curvas dentro de los primeros 15 minutos. Se obtuvieron a los 15 minutos unas remociones de arsénico de 26,6 mg As/g de hierro (53,3%), 30,3 mg As/g de hierro (60,6%), 35,3 mg As/g de hierro (70,6%) y 45,6 mg As/g de hierro (91,2%), para 10, 20, 40 y 60 ºC, respectivamente. Por su parte, cuando

transcurrieron 120 minutos la remoción de arsénico alcanzó un valor de 39,7 mg As/g de hierro (78,1%), 45,4 mg As/g de hierro (90,6%), 45,6 mg As/g de hierro (91,2%) y 45,6 mg As/g de hierro (91,2%), para las mismas temperaturas. Para tiempos mayores a 180 minutos la concentración de arsénico sería menor al límite de detección del equipo de absorción atómica y por ende para todas las temperaturas se presenta el mayor valor detectable de remoción de arsénico que corresponde a 45,6 mg As/g de hierro (91,2%), ocurriendo lo anterior a partir de los 15 minutos para una temperatura de 60 ºC.

El aumento de la remoción de arsénico al incrementar la temperatura se debe a que una mayor temperatura implica una mayor energía para los átomos y moléculas y por ende favorecería el aumento de colisiones entre los reactantes para formar productos, aumentando así la cinética de la reacción, traduciéndose en una mayor velocidad de remoción del arsénico como se observa en el aumento progresivo de la pendiente de la curva de la figura 6.29 para los primeros 15 minutos del experimento.

Por su parte, en la figura 6.30 se presenta la remoción de cobre en mg/g de alginato para distintas temperaturas en función del tiempo en minutos.

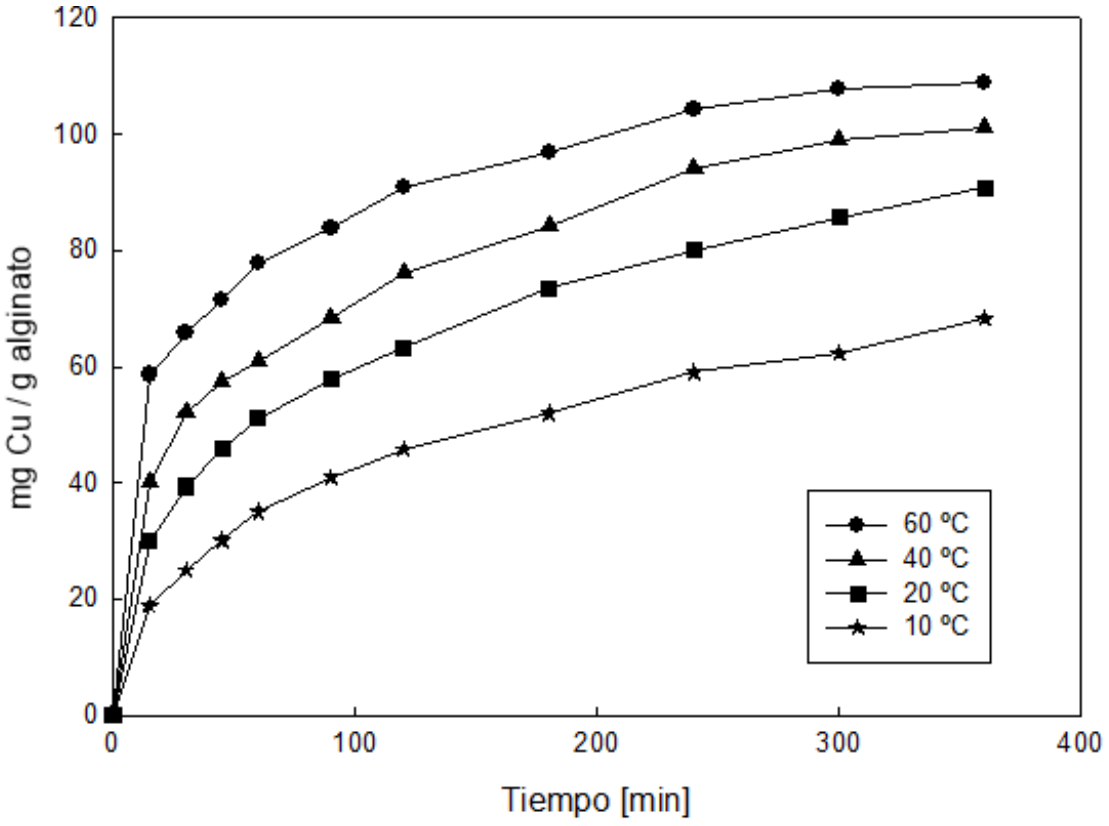


Figura 6.30: Efecto de la temperatura en la remoción de cobre

La remoción de cobre se incrementa cuando la temperatura va aumentando, como se observa en la figura 6.30. Se alcanzaron remociones de Cu de 18,9 mg Cu/g de alginato (16,8%), 30,0 mg Cu/g de alginato (26,0%), 35,3 mg Cu/g de alginato (33,6%) y 58,6 mg Cu/g de alginato (49,9%), para 10, 20, 40 y 60 ºC, respectivamente, cuando transcurrieron 15 minutos del experimento. Por su parte, a los 360 minutos fue obtenida una remoción de cobre de 68,3 mg Cu/g de alginato (60,7%), 90,8 mg Cu/g de alginato (78,8%), 101,3 mg Cu/g de alginato (84,4%) y 108,8 mg Cu/g de alginato (92,7%), para 10, 20, 40 y 60 ºC, respectivamente.

El incremento de la remoción de cobre con la temperatura se debería en parte a una mayor difusión de los iones cúpricos y protones y con ello una mayor velocidad de intercambio iónico. Sin embargo, lo anterior no justificaría el gran aumento en la remoción de Cu que fue observado en la figura 6.30, a menos que la adsorción de cobre por el alginato sea de tipo química y por ende se vería favorecida al incrementar la temperatura del sistema. Es por lo anterior que se debe realizó un análisis cinético de los datos obtenidos el cual será presentado en el subcapítulo siguiente y en donde se discutirá en mayor detalle el efecto de la temperatura en la remoción de cobre.

6.8.1 Análisis cinético de intercambio iónico

Para analizar los aspectos cinéticos de los experimentos realizados se procedió a evaluar los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich, para las distintas temperaturas. Estos modelos fueron mencionados en el marco teórico.

Con el fin de elegir el modelo cinético que mejor se ajuste a los datos experimentales, se procedió a trabajar con las formas linealizadas de los modelos descritos en el párrafo anterior, graficándolos y obteniendo la pendiente y el intercepto. Para ver los cálculos realizados se debe ver el anexo modelos cinéticos.

En la tabla 6.1 se presentan los coeficientes de determinación que se obtuvieron para las distintas temperaturas y con los 3 modelos mencionados.

Tabla 6.1: Coeficientes de determinación para los modelos cinéticos

T [ºC]	T [K]	R^2 pseudo primer orden	R^2 pseudo segundo orden	R^2 Elovich
10	283	0,979	0,983	0,977
20	293	0,978	0,988	0,966
40	313	0,951	0,990	0,978
60	333	0,961	0,997	0,989

Se observa en la tabla 6.1 que el modelo que mejor ajustaría los datos sería el de pseudo segundo orden, porque el valor del coeficiente de determinación para este modelo sería el más alto en comparación al modelo de pseudo primer orden y Elovich, para cada temperatura. Los datos experimentales para el modelo de pseudo segundo orden se ven graficados en la figura 6.31.

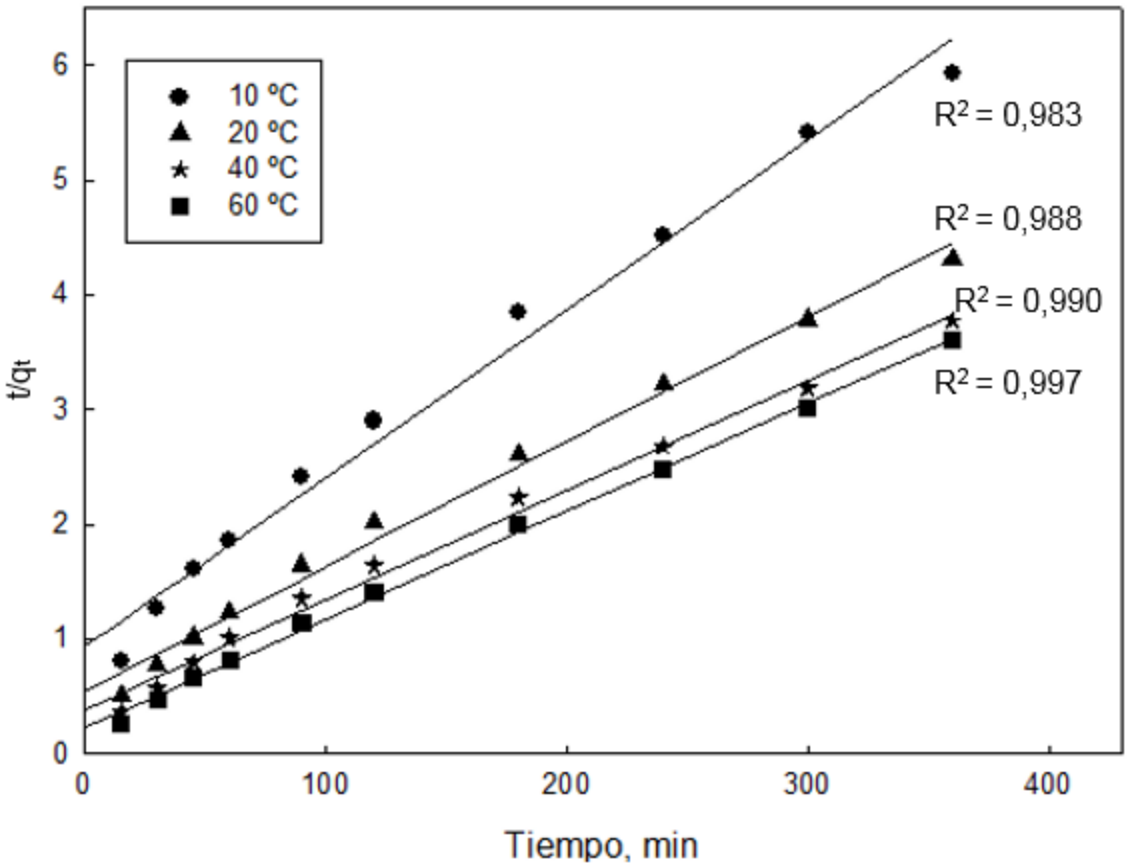


Figura 6.31: Modelo cinético de pseudo segundo orden para temperaturas de 10, 20, 40 y 60 ºC

Que el modelo que mejor ajustara los datos fuera el de pseudo segundo orden indicaría que la etapa controlante del intercambio iónico vendría siendo la reacción de IX presentada en la ecuación 6.4, es decir, que la cinética de adsorción de cobre por parte del alginato se vería más afectada por el intercambio de los iones cúpricos y los protones, que por la difusión de estos iones por la solución y por el alginato.

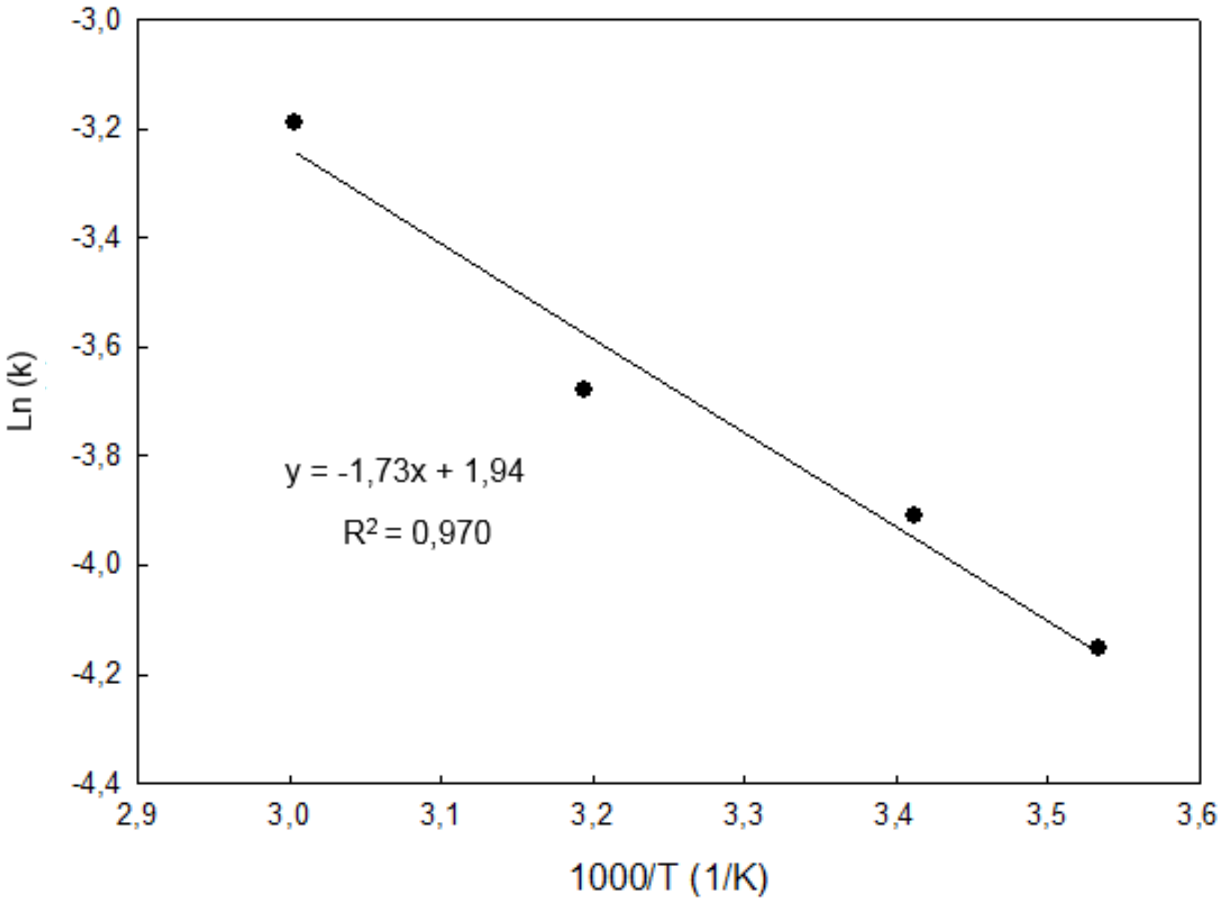
Por lo presentado anteriormente se escoge el modelo de pseudo segundo orden para calcular la capacidad de adsorción de equilibrio (q_{eq} en mg/g) y las constantes cinéticas (k_{ad} en g/mg/min), para los 10, 20, 40 y 60 ºC. Estos resultados se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 : Parámetros cinéticos remoción de cobre para distintas temperaturas

T [ºC]	T [K]	q_{eq} mg/g	k_{Ad} g/mg/min	k 1/min
10	283	68,0	$2{,}31\cdot10^{-4}$	$1{,}57\cdot10^{-2}$
20	293	91,8	$2{,}18\cdot10^{-4}$	$2{,}00\cdot10^{-2}$
40	313	104,3	$2{,}42\cdot10^{-4}$	$2{,}52\cdot10^{-2}$
60	333	106,0	$3{,}90\cdot10^{-4}$	$4{,}13\cdot10^{-2}$

Se observa en la tabla 6.2 que la capacidad de adsorción de equilibrio aumentaría al incrementar la temperatura del sistema, mientras que la constante cinética en min^{-1}, mostraría el mismo comportamiento.

Con las constantes de velocidad calculadas a las distintas temperaturas se procedió a calcular la energía de activación del sistema, mediante la linealización de la ecuación de Arrhenius. Estos datos se presentan en la figura 6.32.



En la figura 6.32 se observa que el coeficiente de determinación es bastante alto, lo que indica un buen ajuste de los datos experimentales. Con la ecuación de la recta se calculó la energía de activación, que resultó 14,4 kJ/mol. Los cálculos realizados se encuentran en el anexo energía de activación.

Los resultados obtenidos del análisis cinético pueden compararse con lo estudiado por A. Aracena et al [55], donde se trabajó con esferas de alginato sin dopar con Fe para la remoción de cobre obteniéndose que el modelo cinético que mejor ajustó los datos experimentales fue el de Lagragen o pseudo primer orden, obteniéndose una energía de activación de 9,3 kJ/mol.

Se obtuvo una mayor energía de activación (14,4 kJ/mol) que lo calculado por Aracena et al (9,3 kJ/mol), lo cual se debería a que se trabajó con esferas de alginato dopadas con hierro y además con arsénico en solución junto con el cobre. La energía de activación aumentaría al considerar la cementación de cobre y la reacción entre los iones cúpricos y las especies de arsénico, lo que fue visto anteriormente en este trabajo. Por su parte,

el modelo que mejor ajusta los datos de este trabajo sería el de pseudo segundo orden, el cual indicaría que en la remoción de cobre sería determinante la reacción de intercambio iónico. Por otro lado, el modelo que mejor ajustó los datos para Aracena et al, sería el de pseudo primer orden que implicaría que la cinética de remoción de cobre por parte del alginato, sería controlada por la difusión de los iones cúpricos y protones desde el seno de la solución hasta el interior del alginato y viceversa.

6.8.2 Análisis termodinámico de intercambio iónico

Ya analizados los aspectos cinéticos del intercambio iónico se procedió a analizar los aspectos termodinámicos de este proceso. Lo anterior con el fin de explicar de mejor manera el efecto que tendría la temperatura en IX.

Para lo mencionado en el párrafo anterior se calculó las constantes de equilibrio, la energía libre de Gibbs, la entalpia y la entropía a 10, 20, 40 y 60 ºC. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.3, mientras que los cálculos se encuentran en el anexo.

Tabla 6.3 : Parámetros termodinámicos del proceso de intercambio iónico

T (K)	K	Ln K	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
283	1,37	0,31	-0,74	32,3	0,12
293	3,42	1,23	-3,00	14,1	0,06
313	5,00	1,61	-4,19	18,5	0,07
333	11,79	2,47	-6,83		

Se observa en la tabla 6.3 que la energía libre de Gibbs es negativa para todas las temperaturas indicando que la reacción de intercambio iónico, así como la cementación y precipitación de cobre con el arsénico serían espontaneas. Por su parte, que la entalpia fuera positiva para los casos analizados indicaría que la adsorción de cobre sería de tipo químico, indicando que el proceso sería endotérmico y se vería favorecido a altas temperaturas. Mientras que la entropía positiva indicaría una mayor concentración de iones cúpricos dentro la esfera de alginato que en la solución.

6.9 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la elución de As y Cu

Ya analizados los efectos que tienen en la remoción de As y Cu las distintas variables como el pH, la velocidad de agitación, la temperatura, entre otros, se debe analizar la posibilidad de recuperar el cobre por medio de la elución, pues este es un recurso valioso, además de esto se debe observar la liberación tanto de arsénico como de hierro desde las esferas de alginato dopadas, pues el As es nocivo y el hierro contaminaría la solución de cobre.

Para analizar el efecto de la concentración de H_2SO_4 en la elución de As y Cu desde esferas de alginato dopado con hierro. Se trabajó a una temperatura de 20 ºC y a concentraciones de ácido sulfúrico de 0.0005, 0.0036 y 0.0153 M, con una velocidad de agitación de 250 RPM, para un tiempo de 2 horas.

En forma preliminar, los resultados obtenidos de elución de As desde las esferas de alginato fueron insignificantes, es decir, que este elemento no se encontraría en la solución en una cantidad apreciable, por ende, no se presentan estos resultados en forma gráfica para este capítulo.

El hecho de que no habría prácticamente nada de arsénico eluido indica que el As removido por las esferas de alginato dopadas se encontraría en una forma en la que no sería lixiviada con facilidad y por ende se podría decir que es estable. Como se observó en el mecanismo de remoción de arsénico el producto final sería arsénico de valencia cero y este no sería liberado a la solución en presencia de una baja concentración de H_2SO_4. Lo anterior permitiría recuperar el cobre con una mínima liberación de arsénico al sistema.

Por su parte, el cobre si presentó liberación a la solución, por ello se presenta en la figura 6.31 el porcentaje de cobre liberado de las esferas de alginato dopadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.

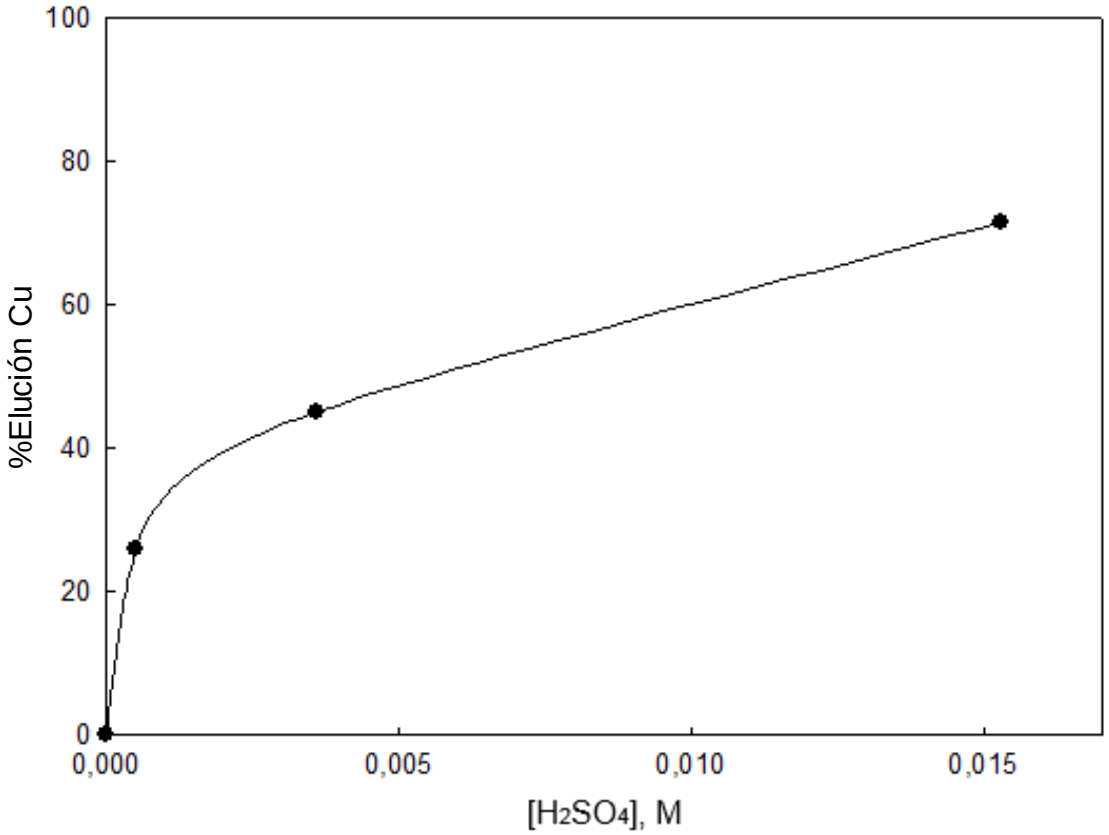


Figura 6.32: Elución de cobre en porcentaje en función de la concentración de ácido sulfúrico (M)

Se observa en la figura 6.31 que la elución de cobre va aumentando cada vez más mientras mayor sea la concentración de ácido sulfúrico. Se obtiene una liberación de cobre de 25,9% para 0,0005 M de H_2SO_4, mientras que para una concentración de ácido sulfúrico de 0,0036 M se alcanza una elución de cobre de 45,2%. Finalmente, la liberación de cobre llega a un valor de 71,6% con 0,0153 M H_2SO_4.

El aumento de la cantidad liberada de cobre con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico se debería a que al haber una alta cantidad de protones (H^+) en la solución, que aumentaría con la concentración de H_2SO_4, se generaría un alto gradiente entre la cantidad de protones dentro de la esfera de alginato y los que están en solución y por ende el alginato empezaría a intercambiar los iones cúpricos en su interior por los protones en solución y con ello liberaría el cobre.

Lo presentado en el párrafo anterior se debería a lo mencionado en el mecanismo de remoción de cobre y a la ecuación 6.4 que indica cómo se remueve el ion cúprico por intercambio iónico, junto con lo analizado en el efecto del pH en la remoción de cobre.

Para el caso de la liberación de hierro en porcentaje en función de la molaridad de H_2SO_4, se presenta en la figura 6.32.

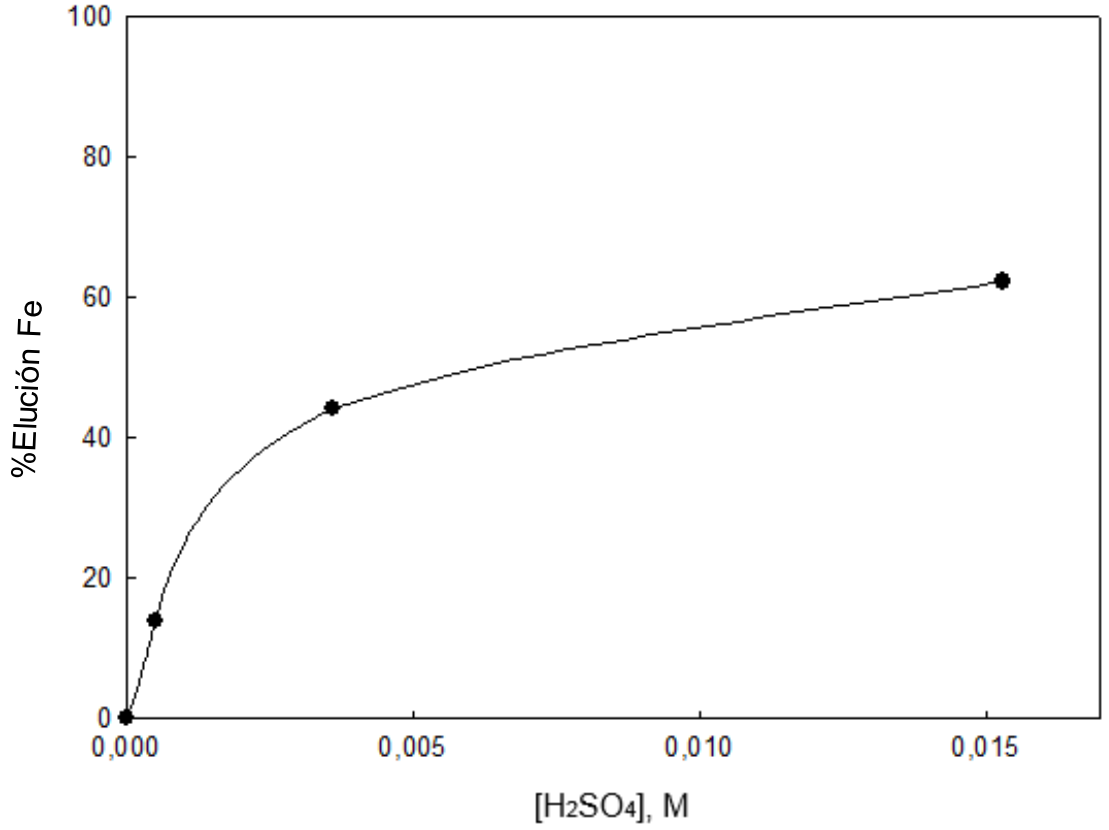


Figura 6.33: Liberación de hierro (%) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M)

Se observa en la figura 6.32 que la liberación de hierro aumenta al incrementar la concentración de H_2SO_4. Inicialmente a una molaridad de ácido sulfúrico de 0,0005 se obtuvo una elución de hierro de 14,0%, mientras que a una concentración de H_2SO_4 de 0,0036 M se alcanza una liberación de Fe de 44,1%. Finalmente, se llega a una elución de hierro de 62,3% para una concentración de ácido sulfúrico de 0,0153 M.

La liberación de hierro desde las esferas de alginato tendría directa relación con la cantidad de protones presentes, pues los H^+ lixivian el hierro en las esferas, lo cual se ve acentuado al aumentar la cantidad de protones como se mencionó en el efecto del pH sobre la liberación de hierro. El incrementar la concentración de ácido sulfúrico aumentaría la cantidad de protones en la solución y por ende una mayor lixiviación y consecuente liberación de hierro desde las esferas de alginato.

6.10 Comparación con otros sorbentes en la remoción de As y Cu

Una comparación fue hecha para la remoción de arsénico y cobre usando diferentes materiales biosorbentes encontrados en la literatura. La tabla 6.4 y 6.5 muestran un resumen de las investigaciones llevadas a cabo desde 2010, para arsénico y cobre, respectivamente.

Tabla 6.4 : Remoción de arsénico por algunos sorbentes desde 2010

Material sorbente	Remoción, mg g^{-1}	pH	Referencia
TiO_2 nanoparticles anchored on Fe_3O_4 magnetic nanosheets	36.4	6.0	Deng et al., 2019 [56]
Mn/Fe composites	3.3	7.0	Álvarez et al., 2019 [57]
Manganese ferrite nanoparticles	101	3.0	Yenial et al., 2019 [58]
Fe-Ti-Mn composite oxide	74.4	4.0	Zhang et al., 2019 [59]
Aluminium-Zirconium bimetal oxide	34.9	7.0	Wu et al., 2018 [60]
Fe/Cu nanoparticles	21.3	7.0	Babaee et al., 2018 [61]
Graphene oxide/$CuFe_2O_4$ foam	124.7	5.0	Wu et al., 2018 [62]
Nano-iron ion enrich material	123	2.5	Kalel et al., 2017 [63]
Mesoporous aluminium magnesium oxide composites	912	3.0	Li et al., 2016 [64]

Zirconium metal-organic framework UiO-66	303	2.0	Wang et al., 2015 [65]
Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide	82.7	7.0	Zhang et al., 2013 [66]
Ultrafine α-Fe_2O_3 nanoparticles	47.0	7.0	Tang et al., 2011 [67]
Este trabajo	45.6	5.5	

Tabla 6.5 : Remoción de cobre por algunos biosorbentes desde 2010

Material sorbente	Remoción, mg g^{-1}	pH	Referencia
Magnetic silica coated iron carbide/alginate beads	37.7	4.0	Ahmadpoor et al., 2019 [68]
Saccharomyces cerevisiae yeast	4.0	5.0	Do Nascimento et al., 2019 [69]
Lates niloticus fish bones	10.3	6.6	Rezk et al., 2018 [70]
Pseudomonas stutzeri	167.8	5.0	Manirethan et al., 2018 [71]
Protonate dry alginate beads	270.3	5.0	Aracena et al., 2018 [55]
Muskmelon peel biochar	79.36	7.0	Khan et al., 2017 [72]
Ulva lactuca activated carbón	84.7	5.0	Ibrahim et al., 2016 [73]
Lignocellulosic waste biomass	15,48	5.0	Lopičić et al., 2016 [74]

Tomato waste	46.0	8.0	Yargic et al., 2015 [75]
Saccharomyces cerevisiae biomasses	28.8	6.0	Di Caprio et al., 2014 [76]
Dried activated sludge	62.5	5.0	Benaïssa and Elouchdi, 2011 [77]
Lyngbya putealis	7.8	6.0	Kiran and Thanasekaran, 2011 [78]
Caustic baker's yeast	5.7	5.0	Zhang et al., 2010 [79]
Ethanol baker's yeast	3.3	5.0	Zhang et al., 2010 [79]
Pristine baker's yeast	2.4	5.0	Zhang et al., 2010 [79]
Este trabajo	108.8	5.5	

Se obtuvieron buenos resultados para la remoción de arsénico y cobre en comparación a los otros sorbentes de la literatura, se debe considerar también que algunos sorbentes requieren técnicas sofisticadas y un alto costo para su fabricación.

CAPITULO 7. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las principales conclusiones sobre el estudio de la remoción de arsénico y cobre mediante el uso de esferas de alginato secas dopadas con hierro.

Utilizando esferas de alginato dopadas con polvo de hierro se removió, luego de 6 horas de trabajo experimental, 91,2% (45,6 mg As/g de hierro) del arsénico y 78,8% (90,8 mg Cu/g de alginato) del cobre presente en la solución a 20 ºC. Mientras que al trabajar a 60 ºC la remoción de arsénico fue la misma que a temperatura ambiente y la de cobre se incrementó a 92,7% (108,8 mg Cu/g de alginato). Siendo las remociones obtenidas de arsénico y de cobre mayores al 75%.

Las mejores condiciones de pH para la remoción de arsénico y cobre fueron sobre pH 5, en específico a un pH de 5,5. A esta condición las remociones alcanzadas de arsénico y cobre fueron de 91,2% (45,5 mg As/g de hierro) y 79,9% (93,7 mg Cu/g de alginato). Cabe destacar que al pH mencionado la liberación de hierro desde las esferas de alginato dopadas es mínimo, siendo este valor de 2,7% (0,0108 mg). Se observó que tanto la remoción de arsénico como la de cobre aumentan al incrementar el pH del sistema.

El aumento en la velocidad de agitación aumenta tanto la remoción de arsénico como la de cobre, llegando hasta un punto en el ya no incrementa más, siendo este 250 RPM.

El incremento en la cantidad de hierro contenido en las esferas de alginato aumenta la remoción de arsénico desde 3,8% a 91,2%, con 1% y 33% de hierro, respectivamente. Por su parte, la remoción de cobre disminuye desde 99,4% a 79,9%, con 1% y 33% de hierro respectivamente. Cabe destacar que al aumentar la cantidad de hierro disminuye la cantidad de alginato contenida en las esferas.

El mecanismo de remoción del arsénico es por medio del hierro, sin embargo al agregar la remoción por parte de cobre se obtiene la ecuación siguiente, que tiene una energía libre de Gibbs de -739,0 kJ/mol, indicando que posee una muy alta tendencia a ocurrir.

$$6Fe^{0} + 4H_2AsO_4^{-}{}_{(ac)} + 3Cu^{+2} \rightarrow 3Fe_2O_3 + 3As^{0} + Cu_3AsO_{4\,(s)} + 3H_2O_{(l)} + 2H^{+}$$

El mecanismo principal de remoción de cobre es el intercambio iónico por parte del alginato.

Al incrementar la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema la remoción de arsénico aumenta, es decir, la inyección de oxigeno favorece la remoción de As, aumentando de 41,1 mg de As/g de hierro al trabajar con nitrógeno hasta 45,4 mg de As/g de hierro al inyectar oxígeno. Por su parte, la remoción de cobre se ve afectada al incrementar el O_2 disuelto, pues el hierro se oxida y la cementación de Cu disminuye, provocando que la remoción de cobre disminuya desde 87,1 mg de Cu/g de alginato al usar N_2, hasta 74,4 mg de Cu/g de alginato al inyectar O_2.

A concentraciones de cobre menores a 17 mg/L en la solución las esferas de alginato dopadas de hierro no mantienen su estabilidad física, liberando la mayor parte del arsénico removido durante el experimento. Mientras que a concentraciones de cobre mayores a 17 mg/L las esferas mantienen su integridad física y remueven arsénico bajo el límite de detección del equipo de absorción atómica.

Por su parte, al aumentar la concentración de arsénico la remoción de cobre es mayor, pues el ion cúprico reacciona con las especies de arsénico en solución y es removido, incrementándose de 86,1 a 93,7 mg de Cu/g de alginato, al aumentar la concentración de arsénico desde 0 a 5 mg/L.

La remoción de arsénico como la de cobre aumenta a mayor tiempo, siendo más rápida la de As. Mientras que a mayor temperatura se obtienen mayores remociones tanto de arsénico como de cobre, siendo a 60 ºC de 45,6 mg As/g de hierro y 108,8 mg Cu/g de alginato, respectivamente. Se alcanza la máxima remoción de arsénico en menor tiempo.

Del análisis cinético se obtuvo que el modelo que mejor representa la cinética de remoción del cobre es el modelo de pseudo segundo orden y una contante de velocidad de 0,02 min^{-1} a temperatura ambiente. Lo anterior indicaría que la velocidad de remoción de cobre se vería afectada mayormente por el intercambio entre los iones cúpricos y los protones en vez de la difusión de estos por el interior de la esfera de alginato y por la solución. La energía de activación para el intercambio iónico del cobre fue calculada dando un valor de 14,4 kJ/mol.

Un incremento en la concentración de ácido sulfúrico favorece la liberación de cobre y hierro desde las esferas, alcanzándose una elución de Cu de 71,6% y de Fe de 62,3%, con una concentración de H_2AsO_4 de 0.0153 M, mientras que la liberación de arsénico es insignificante.

REFERENCIAS

[1] P. Harikumar y L. Joseph, «Kinetic And Thermodynamics Studies Of As (III) Adsorption Onto Iron Nanoparticles Entrapped Ca-Alginate Beads,» *IJPAES,* vol. 2, nº 1, (2012), 159-166.

[2] M. Chiban, M. Zerbet y G. Carja, «Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review,» *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology,* vol. 4, (2012), 91-102.

[3] A. Bezbaruah, H. Kalita, T. Almeelbi y C. Capecchi, «Ca-alginate-entrapped nanoscale iron: arsenic treatability and mechanism studies,» *Journal of Nanoparticle Research,* vol. 16, (2014), 1-10.

[4] W. Davis y K. Mertz, «Copper,» de *Trace Elements in Human and animal nutrition*, New York, Academic Press, 1986, pp. 301-364.

[5] Codelco, «Cobre, Medio Ambiente y Salud, Aportes de la Ciencia,» 2005.

[6] K. Thomas, R. Harper y W. Neville, «Removal of Arsenic from Wastewater Using Chemical Precipitation Methods,» *Water Environment Research,* vol. 64, (1992), 200-203.

[7] M. Emett y G. Khoe, «Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions,» *Water Research,* vol. 35, (2001), 649-656.

[8] C. Kan, R. Mendoza y S. Chuang, «Feasibility studies on arsenic removal from aqueous solutions by electrodialysis,» *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering,* vol. 49, (2014), 545-554.

[9] E. Mohora, S. Rončević y B. Dalmacija, «Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor,» *Journal of Hazardous Materials,* vol. 235, (2012), 257-264.

[10] S. Kundu y A. Gupta, «Sorption kinetics of As(V) with iron-oxide-coated cement-a new adsorbent and its application in the removal of arsenic from real-life groundwater samples,» *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering,* vol. 40, (2005), 2227-2246.

[11] P. Xu, M. Capito y T. Cath, «Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate,» *Journal of Hazardous Materials,* vol. 260, (2013), 885-891.

[12] S. Tiwari y V. Pandey, «Removal of arsenic from drinking water by precipitation and adsorption or cementation: An enviromental prospective,» *Recent Research in Science and Technology,* vol. 5, (2013), 88-91.

[13] A. Mahmoud, «An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater,» *Water Research,* vol. 46, (2012), 3364-3376.

[14] J. Landaburu, E. Pongrácz y R. Keiski, «Separation of cadmium and copper from phosphorous rich synthetic waters by micellar-enhanced ultrafiltration,» *Separation and Purification Technology,* vol. 81, (2011), 41-48.

[15] A. Chahar y A. Singh, «Synthesis of novel tamarind 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (THQSA) resin and their application in industrial effluent treatment,» *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences,* vol. 6, (2014), 340-344.

[16] F. Bouhamed, Z. Elouear y J. Bouzid, «Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones,»

de *International Conference on Integrated Management of the Environment - ICIME*, Hammamet, 2014.

[17] K. Mandel, F. Hutter y C. Gellermann, «Reusable superparamagnetic nanocomposite particles for magnetic separation of iron hydroxide precipitates to remove and recover heavy metal ions from aqueous soluitions,» *Separation and Purification Technology,* vol. 109, (2013), 144-147.

[18] C. Dingwang y R. Ajay, «Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis,» *Chemical Engineering Science,* vol. 56, (2001), 1561-1570.

[19] D. Caviedes, R. Muñoz y A. Perdomo, «Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión,» *Revista Ingeniería y Región,* vol. 13, (2015), 73-90.

[20] J. Ibañez y Y. Umetsu, «Uptake of Cd^{2+} from aqueous solutions using protonated dry alginate beads,» *Canadian Metallurgical Quarterly,* vol. 47, (2008), 45-50.

[21] J. P. Ibañez y A. Aracena, «Uptake of Zn^{2+} from dilute aqueous solutions using protonated dry alginate beads,» *Canadian Metallurgical Quarterly,* vol. 53, p. 53, (2014), 82-87.

[22] A. Aracena, J. Ibañez y N. Guajardo, «Uptake of nickel ions from aqueous solutions using protonated dry alginate beads,» *Canadian Metallurgical Quarterly,* vol. 54, (2015), 58-65.

[23] C. Álvarez, «Estudio de pre-factibilidad técnica de remoción y elución de cobre con esferas de alginato,» Tesis de Ingeniería Mención Metalurgia Extractiva, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2015, 39-66.

[24] F. Rubilar, «Selectividad del alginato algal en un medio bifasico Co-Cu,» Tesis de Ingeniería Mención Metalurgia Extractiva, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2018.

[25] P. Navarro, C. Vargas y E. Araya, «Precipitación de arsénico desde efluentes metalúrgicos,» *Revista de metalurgia de Madrid,* vol. 40, (2004), 409-412.

[26] A. Zouboulis y L. Katsoyiannis, «Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads,» *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 41, (2002), 6149-6155.

[27] C. Álvarez, «Estudio de pre-factibilidad técnica de remoción y elución de cobre con esferas de alginato,» Valparaiso, 2015.

[28] Foundation of Computational Thermodynamics, «Educational material : Pourbaix diagrams,» Suecia, 2014.

[29] D. Gaskell, «Auxiliary Functions,» de *Introduccion to the thermodynamics of materials*, New York, Tailor & Francis, 2009, pp. 99-107.

[30] M. Muñoz, «Construcción de los diagramas de Pourbaix para los sistemas metal-agua,» Valencia, 2011.

[31] F. Borgogno, «Compendio de Propiedades Tabla de Entalpía de Formación, Energía Libre de Gibbs y Entropía de Formación de Compuestos Inorgánicos,» Neuquén, 2010.

[32] G. Christian, «Equilibrio Ácido-Base,» de *Química Analítica*, México, McGraw-Hill, 2009, pp. 241-250.

[33] M. Magalhães y J. Pedrosa, «The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II),» *Mineralogical Magazine,* vol. 52, nº 368, (1988) 679-690.

[34] R. Robins, T. Nishimura y P. Singh, «Removal of Arsenic from Drinking Water by Precipitation, Adsorption or Cementation,» de *International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*, Dhaka, 2001.

[35] S. Tiwari y V. Pandey, «International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water cementation: An environmental prospective,» *Recent Research in Science and Technology,* vol. 5, nº 5, (2013) 88-91.

[36] F. Alguacil, L. Magne y P. Navarro, «Tratamiento hidrometalúrgico de los polvos de fundición de cobre. Desarsenifícación de las disoluciones de lixiviación,» *Revista de metalurgia,* vol. 32, nº 6, (1996) 400-407.

[37] R. Wheaton y L. Lefevre, «DOWEX Ion Exchange Resins - Fundamentals of Ion Exchange,» Midland, 2016.

[38] C. Luca, «Organic Ion Exchangers,» Lasi, Academic Press, 2000, pp. 1617-1618.

[39] A. Dyer, «Ion Exchange,» de *Progress in Ion Exchange Advances and Applications*, Salford, Academic Press, 1997, p. 157.

[40] K. Dorfner, «Ion exchangers,» de *Ion Exchangers*, Berlin, W. der Gruyter Publisher, 1991, pp. 1-6.

[41] G. Sandoval, «Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos,» *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia,* vol. 1, nº 1, (2006) 77-99.

[42] R. Cañizares, «Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana,» *Revista Latinoamericana de Microbiología,* vol. 42, (2000) 131-143.

[43] C. Tejada, A. Villabona y L. Garcés, «Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico,» *Tecno Lógicas,* vol. 18, nº 34, (2015) 109-123.

[44] M. Fernández, «Factores de mayor influencia en la adsorción de metales pesados por biomasa seca de Kluyveromyces Marxianus CCEBI 2011,» *Revista cubana de química,* vol. 38, nº 2, (2018) 390-405.

[45] A. Navarro, H. Maldonado y K. Campos, «Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas,» *Revista Iberoamericana de Polímeros,* vol. 7, nº 2, (2006) 113-126.

[46] J. Walter y J. Weber, «Intercambio iónico,» de *Control de calidad de agua: Procesos fisicoquímicos*, Editorial Reverté, 2003, pp. 257-259.

[47] P. Jin-Fen, L. Rong-gen y M. Li, «A review of heavy metal adsorption by marine,» *Chinese Journal of Oceanology and Limnology,* vol. 18, (2000) 260-264.

[48] T. Davis, B. Volesky y A. Mucci, «A review of heavy metal adsorption by marine,» *Water research,* vol. 37, (2003) 4311-4330.

[49] G. Avendaño, A. López y E. Palou, «Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos,» *Temas selectos de ingeniería de alimentos,* vol. 7, nº 1, (2013) 87-96.

[50] Y. Murillo, L. Giraldo y J. Moreno, «Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis,» *Revista Colombiana de Química,* vol. 40, nº 1, (2011) 91-104.

[51] W. Plazinski, W. Rudzinski y A. Plazinska, «Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review,» *Advances in Colloid and Interface Science,* vol. 152, nº 1, (2009) 2-13.

[52] D. Figueroa, A. Moreno y A. Hormaza, «Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz,» *Revista Ingenierías Universidad de Medellín,* vol. 14, nº 26, (2015) 105-120.

[53] C. Cheung y J. Porter, «Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char,» *Water Research,* vol. 35, nº 3, (2001) 605-612.

[54] W. Sánchez, J. Cortez y M. Solano, «Cinética de degradación térmica de betacianinas, betaxantinas y vitamina C en una bebida a base de jugo de remolacha (Beta vulgaris L.) y miel de abeja,» *Scientia Agropecuaria,* vol. 6, nº 2, (2015), 111-118.

[55] A. Aracena, C. Alvárez y O. Jérez, «Uptake of copper ion using protonated dry alginate beads from dilute aqueous solutions,» *Physicochemical Problems of Mineral Processing,* 2018.

[56] M. Deng, X. Wu, A. Zhu, Q. Zhang y Q. Liu, «Well-dispersed TiO_2 nanoparticles anchored on Fe_3O_4 magnetic nanosheets for efficient arsenic removal,» *Journal of Environmental Management,* vol. 237, (2019), 63-74.

[57] J. Álvarez y S. Garrido, «Effect of the mole ratio of Mn/Fe composites on arsenic (V) adsorption,» *Science of The Total Environment,* 2019.

[58] Ü. Yenial, G. Bulut y F. Pagnanelli, «Manganese ferrite nanoparticle production from industrial wastes as sorbent material for arsenic removal from aqueous solutions,» *Particulate Science and Technology,* 2019.

[59] W. Zhang et al, «A novel nanostructured Fe-Ti-Mn composite oxide for highly efficient arsenic removal: Preparation and performance evaluation,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 561, (2019), 364-372.

[60] K. Wu, Q. Huang, X. Yang y T. Liu, «Arsenic Removal from Aqueous Solution by Using Aluminum-Zirconium Bimetal Oxide: Adsorption Characteristics and Mechanisms,» *Journal of Water Sustainability,* vol. 8, (2018), 99-110.

[61] Y. Babaee, C. Mulligan y M. Saifur, «Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions through adsorption by Fe/Cu nanoparticles,» *Journal of chemical technology and biotechnology,* vol. 93, (2018), 63-71.

[62] L. Wu et al, «Graphene oxide/$CuFe_2O_4$ foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water,» *Chemical Engineering Journal,* vol. 334, (2018), 1808-1819.

[63] N. Kalel et al, «High concentration arsenic removal from aqueous solution using nano-iron ion enrich material (NIIEM) super adsorbent,» *Chemical Engineering Journal,* vol. 317, (2017), 343-355.

[64] W. Li et al, «Extremely high arsenic removal capacity for mesoporous aluminium magnesium oxide composites,» *Environmental Science: Nano,* vol. 3, (2016), 94-106.

[65] C. Wang, X. Liu, J. Chen y K. Li, «Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66,» *Scientific Reports,* 2015.

[66] G. Zhang, Z. Ren, X. Zhang y J. Chen, «Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions,» *Water Research,* vol. 47, (2013), 4022-4031.

[67] W. Tang, Q. Li, S. Gao y J. Shang, «Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α-Fe2O3 nanoparticles synthesized from solvent thermal method,» *Journal of Hazardous Materials,* vol. 192, (2011), 131-138.

[68] F. Ahmadpoor, S. Shojaisadati y S. Mousavi, «Magnetic silica coated iron carbide/alginate beads: Synthesis and application for adsorption of Cu (II) from aqueous solutions,» *International Journal of Biological Macromolecules,* vol. 128, (2019), 941-947.

[69] J. Oliveira, J. do Nascimento, A. Rizzo y S. Leite, «Biosorption Cu (II) by the yeast Saccharomyces cerevisiae,» *Biotechnology Reports,* vol. 21, 2019.

[70] R. Rezk, A. Galmed y M. Abdelkreem, «Detachment of Cu (II) and Co (II) ions from synthetic wastewater via adsorption on Lates niloticus fish bones using LIBS and XRF,» *Journal of Advanced Research,* vol. 14, (2018), 1-9.

[71] V. Manirethan, K. Raval y R. Rajan, «Data on the removal of heavy metals from aqueous solution by adsorption using melanin nanopigment obtained from marine source: Pseudomonas stutzeri,» *Data in Brief,* vol. 20, (2018), 178-189.

[72] T. Khan, A. Mukhlif y E. Khan, «Uptake of Cu^{2+} and Zn^{2+} from simulated wastewater using muskmelon peel biochar: Isotherm and kinetic studies,» *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences,* vol. 4, (2017), 236-248.

[73] W. Ibrahim, A. Hassan y Y. Azab, «Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by Ulva lactuca activated carbon,» *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences,* vol. 3, (2016), 241-249.

[74] Z. Lopičić et al., «Effects of different mechanical treatments on structural changes of lignocellulosic waste biomass and subsequent Cu(II) removal kinetics,» *Arabian Journal of Chemistry,* 2016.

[75] A. Yargic, R. Yarbay, N. Özbay y E. Önal, «Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 88, (2015), 152-159.

[76] F. Di Caprio, P. Altimari, D. Uccelletti y F. Pagnanelli, «Mechanistic modelling of copper biosorption by wild type and engineered Saccharomyces cerevisiase biomasses,» *Chemical Engineering Journal,* vol. 244, (2014), 561-568.

[77] H. Benaïssa y M. Elouchdi, «Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge,» *Journal of Hazardous Materials,* vol. 194, (2011), 69-78.

[78] B. Kiran y K. Thanasekaran, «Copper biosorption on Lyngbya putealis: Application of response surface methodology (RSM),» *International Biodeterioration & Biodegradation,* vol. 65, (2011), 840-845.

[79] Y. Zhang, W. Liu, M. Xu, F. Zheng y M. Zhao, «Study of the mechanism of Cu^{2+} biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass,» *Journal of Hazardous Materials,* vol. 178, (2010), 1085-1093.

CAPITULO 8. ANEXOS

A1. Diagrama de predominancia As-H_2O

Ejemplos de cálculo para obtener el diagrama de estabilidad de As-H_2O a 20°C, para una concentración de 5 mg/L ($6{,}67 \cdot 10^{-5}$ M) de arsénico en solución.

Tabla 8.6 : Energía libre estándar y estado oxidación para especies de arsénico

Especie	*Energía libre Kcal/mol*	*Estado de oxidación del arsénico*
H_3AsO_4	-183,9	+5
$H_2AsO_4^-$	-178,9	+5
$HAsO_4^{-2}$	-169,0	+5
AsO_4^{-3}	-154,9	+5
H_3AsO_3	-153,0	+3
$H_2AsO_3^-$	-140,4	+3
$HAsO_3^{-2}$	-124,2	+3
AsO_3^{-3}	-107,0	+3
H^+	0	

- Reacción que depende solo del pH

$$H_3AsO_{4\ (ac)} = H_2AsO_4^-{}_{\ (ac)} + H^+{}_{\ (ac)}$$

$$\Delta G_r = -R \cdot T \cdot Log(K)$$

$$3002\ [cal] = -1{,}987 \cdot 293{,}15 \cdot Log\left(\frac{[H_2AsO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_3AsO_4]}\right)$$

$$pH = 2{,}24$$

- Reacción que depende del pH y el potencial eléctrico.

$$H_3AsO_{4\ (ac)} + 2H^+{}_{\ (ac)} + 2e^- = H_3AsO_{3\ (ac)} + H_2O_{\ (l)}$$

$$E_h^0 = -\frac{-26535\ [cal]}{2 \cdot 23060} = 0{,}5753$$

$$E_h = E_h^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot Log\left(\frac{[H_3AsO_3] \cdot [H_2O]}{[H_3AsO_4] \cdot [H^+]}\right)$$

$$E_h = -0{,}0583 \cdot pH + 0{,}5757$$

A2. Diagrama de predominancia Cu-H_2O

Ejemplos de cálculo para obtener el diagrama de estabilidad de Cu-H_2O a 20°C, para una concentración de 23 mg/L ($3{,}6 \cdot 10^{-4}$ M) de cobre en solución.

Tabla 8.7 : Energía libre estándar y estado de oxidación especies de cobre

Especie	*Energía libre Kcal/mol*	*Estado de oxidación del cobre*
Cu	0	0
Cu^{+2}	15,53	+2
Cu_2O	-34,98	+1
$Cu(OH)_2$	-85,5	+2

- Reacción que depende solo del pH

$$Cu^{+2}{}_{(ac)} + 2H_2O_{(l)} = \mathrm{Cu(OH)}_{2\ (s)} + 2H^+{}_{(ac)}$$

$$\Delta G_r = -R \cdot T \cdot Log(K)$$

$$8812\ [cal] = -1{,}987 \cdot 293{,}15 \cdot Log\left(\frac{[\mathrm{Cu(OH)}_2] \cdot [H^+]^2}{[Cu^{+2}] \cdot [H_2O]^2}\right)$$

$$pH = 6{,}57$$

- Reacción que depende solo del potencial eléctrico.

$$Cu^{+2}{}_{(ac)} + 2e^- = Cu^0$$

$$E_h^0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

$$E_h^0 = -\frac{-15545\ [cal]}{2 \cdot 23060} = 0{,}337$$

$$E_h = E_h^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot Log\left(\frac{[Cu^0]}{[Cu^{+2}]}\right)$$

$$E_h = 0{,}2369$$

A3. Diagrama de predominancia Fe-H_2O

Ejemplos de cálculo para obtener el diagrama de estabilidad de Fe-H_2O a 20°C, para una concentración ($7{,}2 \cdot 10^{-4}$ M) de hierro en solución.

Tabla 8.8 : Energía libre estándar y estado de oxidación especies de hierro

Especie	*Energía libre Kcal/mol*	*Estado de oxidación del hierro*
Fe^{+2}	-14,5	+2
$Fe(OH)^{+}$	-75,1	+2
Fe^{+3}	7,9	+3
$Fe(OH)^{+2}$	-62,4	+3
$Fe(OH)_2^{+}$	-129,3	+3
$Fe(OH)_3^{0}$	-206,5	+3

- Reacción que depende solo del pH

$$Fe^{+2}{}_{(ac)} + H_2O_{(l)} = \mathrm{Fe}OH^{+}{}_{(ac)} + H^{+}{}_{(ac)}$$

$$\Delta G_r = -R \cdot T \cdot Log(K)$$

$$12710\ [cal] = -1{,}987 \cdot 293{,}15 \cdot Log\left(\frac{[\mathrm{Fe}OH^{+}] \cdot [H^{+}]}{[Fe^{+2}] \cdot [H_2O]}\right)$$

$$pH = 9{,}47$$

- Reacción que depende solo del potencial

$$Fe^{+3}{}_{(ac)} + e^{-} = Fe^{+2}{}_{(ac)}$$

$$E_h^0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

$$E_h^0 = -\frac{-17641}{1 \cdot 23060} = 0{,}766$$

$$E_h = E_h^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot Log\left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}\right)$$

$$E_h = 0{,}765$$

A4. Calculo masa de alginato y de hierro esferas dopadas

Para preparar una solución al 2% p/p de alginato:

$$\%\frac{p}{p} = \frac{masa\ de\ alginato}{masa\ de\ agua\ desionizada + masa\ de\ alginato} \cdot 100\%$$

$$2\% = \frac{masa\ de\ alginato}{100\ [g]} \cdot 100\%$$

$$Masa\ alginato = \frac{2\% \cdot 100\ [g]}{100\%}$$

$$Masa\ alginato = 2\ [g]$$

Como la masa de alginato son 2 [g].

$$masa\ total = masa\ de\ agua + masa\ de\ alginato$$

$$100\ [g] = masa\ de\ agua + 2\ [g]$$

$$masa\ de\ agua\ desionizada = 98\ [g]$$

Como la densidad del agua a las condiciones de la formación de esferas es de 1[g/mL]

$$volumen\ agua\ desionizada = \frac{98\ [g]}{1\ \left[\frac{g}{mL}\right]}$$

$$volumen\ agua\ desionizada = 98\ [mL]$$

Finalmente, como la razón de alginato con hierro es de 2:1, por los papers investigados.

$$Masa\ hierro = Masa\ alginato \cdot \frac{1}{2}$$

$$Masa\ hierro = 2\ [g] \cdot \frac{1}{2}$$

$$Masa\ hierro = 1\ [g]$$

A5. Calculo masa de cloruro de bario para entrecruzamiento

Para preparar un litro de solución de 50 mmol/L de $BaCl_2$.

$$50\left[\frac{mmol}{L}\right]\cdot 0{,}001\left[\frac{mol}{mmol}\right]\cdot 1[L] = 0{,}05\ mol\ BaCl_2$$

$$mol\ BaCl_2 = \frac{masa\ BaCl_2}{Masa\ Molar\ BaCl_2}$$

$$0{,}05\ mol = \frac{masa\ BaCl_2}{208{,}246\left[\frac{g}{mol}\right]}$$

$$masa\ BaCl_2 = (0{,}05\ mol)\cdot 208{,}246\left[\frac{g}{mol}\right]$$

$$masa\ BaCl_2 = 10{,}4123\ [g]$$

A6. Calculo de volumen de ácido nítrico en protonación de esferas

Para preparar un litro de HNO_3 1 M, se debe calcular primero la molaridad del ácido que se encuentra en el laboratorio.

$$Molaridad = \frac{\%Pureza \cdot densidad}{Masa\ molar}$$

$$Molaridad = \frac{\frac{65}{100} \cdot 1{,}39\ \left[\frac{g}{mL}\right] \cdot 1000\ \left[\frac{mL}{L}\right]}{63{,}01\ \left[\frac{g}{mol}\right]}$$

$$Molaridad = 14{,}43\ [M]$$

Con ello se puede calcular el volumen a agregar de HNO_3 14,43 M, al matraz aforado con agua destilada, para formar la solución de un litro de HNO_3 1 M.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$14{,}43\ [M] \cdot V_1 = 1\ [M] \cdot 1[L]$$

$$V_1 = \frac{1\ [M] \cdot 1[L]}{14{,}43\ [M]}$$

$$V_1 = 0{,}0697\ [L]$$

$$V_1 = 69{,}7\ [mL]$$

A7. Calculo de masa de sulfato de cobre pentahidratado

Para hacer un litro de solución de cobre con concentración de 23 mg/L usando sulfato de cobre pentahidratado, se necesita una masa de:

$$m_{Cu_2SO_4*5H_2O} = \frac{[Cu^{+2}] \cdot Volumen \cdot \ Masa\ molar\ Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O}{Masa\ molar\ Cu \cdot pureza}$$

$$m_{Cu_2SO_4*5H_2O} = \frac{23\ \left[\frac{mg}{L}\right] \cdot \frac{1}{1000}\left[\frac{g}{mg}\right] \cdot 1\ [L] \cdot 249{,}69\ \left[\frac{g}{mol}\right]}{63{,}55\ \left[\frac{g}{mol}\right] \cdot 0{,}99}$$

$$m_{Cu_2SO_4*5H_2O} = 0{,}0913\ [g]$$

A8. Calculo volumen ácido arsénico en ácido nítrico 0,5 mol/L

Para calcular el volumen de ácido arsénico (1000 mg/L de As) necesario para formar un litro de solución de concentración 5 mg/L de arsénico, se tiene que:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$1000 \left[\frac{mg}{L}\right] \cdot V_1 = 5 \left[\frac{mg}{L}\right] \cdot 1 \, [L]$$

$$V_1 = \frac{5 \, [mg]}{1000 \left[\frac{mg}{L}\right]}$$

$$V_1 = 0{,}005 \, [L]$$

$$V_1 = 5 \, [mL]$$

A9. Calculo hierro agregado pruebas variación porcentaje de hierro

Para calcular la cantidad de hierro a agregar al alginato, manteniendo los 2 g de alginato.

1. Calculo $11,\overline{1}\%$ de Fe y $88,\overline{8}\%$ de alginato

$$\frac{masa\ Fe}{masa\ alginato + masa\ Fe} \cdot 100\% = \%Fe$$

$$\frac{masa\ Fe}{2\ [g] + masa\ Fe} = 0,\overline{11}$$

$$masa\ Fe = 0,\overline{11} \cdot (2 + masa\ Fe)$$

$$masa\ Fe = 0,\overline{22} + 0,\overline{11} \cdot masa\ Fe$$

$$masa\ Fe - 0,\overline{11} * masa\ Fe = 0,\overline{22}$$

$$0,\overline{88} \cdot masa\ Fe = 0,\overline{22}$$

$$masa\ Fe = \frac{0,\overline{22}}{0,\overline{88}}$$

$$masa\ Fe = 0{,}2500\ [g]$$

2. Calculo $22,\overline{2}\%$ de Fe y $77,\overline{7}\%$ de alginato

$$\frac{masa\ Fe}{2\ [g] + masa\ Fe} = 0,\overline{22}$$

$$masa\ Fe = 0,\overline{22} \cdot (2 + masa\ Fe)$$

$$masa\ Fe = 0,\overline{44} + 0,\overline{22} \cdot masa\ Fe$$

$$masa\ Fe - 0,\overline{22} \cdot masa\ Fe = 0,\overline{44}$$

$$0,\overline{77} * masa\ Fe = 0,\overline{44}$$

$$masa\ Fe = \frac{0,\overline{44}}{0,\overline{77}}$$

$$masa\ Fe = 0{,}5714\ [g]$$

3. Calculo $33,\overline{3}$ % de Fe y $66,\overline{6}\%$ de alginato

$$\frac{masa\ Fe}{2\ [g] + masa\ Fe} = 0,\overline{33}$$

$$masa\ Fe = 0,\overline{66} + 0,\overline{66} \cdot masa\ Fe$$

$$masa\ Fe = 0,\overline{66}/0,\overline{66}$$

$$masa\ Fe = 1\ [g]$$

A10. Concentración de ácido sulfúrico para elución

El cálculo del volumen de ácido sulfúrico para formar una solución de 0,0153 M es como sigue:

$$Normalidad = equivalentes \cdot Molaridad$$

$$Molaridad = \frac{0{,}1}{2}$$

$$Molaridad = 0{,}05\ [M]$$

Se calcula la molaridad del ácido sulfúrico en el laboratorio como sigue:

$$Molaridad = \frac{\%Pureza \cdot densidad}{Masa\ molar}$$

$$Molaridad = \frac{\frac{98}{100} \cdot 1{,}84\ \left[\frac{g}{mL}\right] \cdot 1000\ \left[\frac{mL}{L}\right]}{98{,}08\ \left[\frac{g}{mol}\right]}$$

$$Molaridad = 18{,}39\ [M]$$

Con ello se puede calcular el volumen a agregar de H_2SO_4 18,39 M, al matraz aforado con agua destilada, para formar la solución de un litro de H_2SO_4 0,0153 M.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$18{,}39\ [M] * V_1 = 0{,}0153\ [M] \cdot 1[L]$$

$$V_1 = \frac{0{,}0153\ [M] \cdot 1[L]}{18{,}39\ [M]}$$

$$V_1 = 0{,}0008\ [L] = 0{,}8\ [mL]$$

A11. Calculo volumen ácido sulfúrico para controlar pH

El cálculo del volumen de ácido sulfúrico para formar una solución de 0,1 N es como sigue:

$$Normalidad = equivalentes \cdot Molaridad$$

$$Molaridad = \frac{0{,}1}{2}$$

$$Molaridad = 0{,}05\ [M]$$

Se calcula la molaridad del ácido sulfúrico en el laboratorio como sigue:

$$Molaridad = \frac{\%Pureza \cdot densidad}{Masa\ molar}$$

$$Molaridad = \frac{\frac{98}{100} \cdot 1{,}84\ \left[\frac{g}{mL}\right] \cdot 1000\ \left[\frac{mL}{L}\right]}{98{,}08\ \left[\frac{g}{mol}\right]}$$

$$Molaridad = 18{,}39\ [M]$$

Con ello se puede calcular el volumen a agregar de H_2SO_4 18,39 M, al matraz aforado con agua destilada, para formar la solución de un litro de H_2SO_4 0,05 M.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$18{,}39\ [M] * V_1 = 0{,}05\ [M] \cdot 1[L]$$

$$V_1 = \frac{0{,}05\ [M] \cdot 1[L]}{18{,}39\ [M]}$$

$$V_1 = 0{,}003\ [L]$$

$$V_1 = 3\ [mL]$$

A12. Calculo masa hidróxido de sodio para controlar pH

El cálculo de la masa de hidróxido de sodio para formar una solución de 0,1 N es como sigue.

$$Normalidad = equivalentes * Molaridad$$

$$Molaridad = \frac{0{,}1}{1}$$

$$Molaridad = 0{,}1\ [M]$$

La molaridad para el NaOH sólido se calcula como sigue.

$$Molaridad = \frac{\%Pureza \cdot masa}{Masa\ molar \cdot Volumen}$$

$$0{,}1\ [M] = \frac{\frac{98}{100} \cdot masa}{40{,}00\ \left[\frac{g}{mol}\right] \cdot 1\ [L]}$$

$$masa\ NaOH = \frac{0{,}1 \cdot 40 \cdot 1}{0{,}98} = 4{,}0816\ [g]$$

Para el caso de NaOH 0,05 N, se prosigue igual.

$$0{,}05\ [M] = \frac{\frac{98}{100} \cdot masa}{40{,}00\ \left[\frac{g}{mol}\right] \cdot 1\ [L]}$$

$$masa\ NaOH = \frac{0{,}05 \cdot 40 \cdot 1}{0{,}98} = 2{,}0408\ [g]$$

Finalmente, para NaOH 0,8 N y 0,0125 N.

$$masa\ NaOH\ 0{,}8\ N = \frac{0{,}8 \cdot 40 \cdot 1}{0{,}98} = 32{,}6531\ [g]$$

$$masa\ NaOH\ 0{,}0125\ N = \frac{0{,}0125 \cdot 40 \cdot 1}{0{,}98} = 0{,}5102\ [g]$$

A13. Análisis cinético As y Cu

Los cálculos de las rectas y los coeficientes de determinación se hicieron graficando el logaritmo de la diferencia entre la capacidad de adsorción de equilibrio y la adsorción en el tiempo en mg/g de sorbente, para el pseudo primer orden. Mientras que para el casó de pseudo segundo orden se graficó el tiempo dividido en la adsorción en función del tiempo. Finalmente, para Elovich se graficó la adsorción vs el logaritmo natural del tiempo.

A continuación, se presentan los cálculos de la capacidad de adsorción de equilibrio y de la constante de velocidad para el cobre a 60 ºC. Utilizando el modelo cinético de pseudo segundo orden que fue el que mejor ajustaba los datos.

La recta obtenida fue y = 0,0198x + 0,076, siendo m = 0,0198 y n =0,076.

$$q_e = \frac{1}{m} = \frac{1}{0{,}0198} = 106{,}0\ \frac{mg}{g}$$

$$h = \frac{1}{n} = \frac{1}{0{,}076} = 4{,}38\ \frac{mg}{g \cdot min}$$

$$k_{ad} = \frac{h}{q_e^2} = \frac{4{,}38}{106^2} = 3{,}9 \cdot 10^{-4}\ \frac{g}{mg \cdot min}$$

$$k = k_{ad} \cdot q_e = 3{,}9 \cdot 10^{-4} \frac{g}{mg \cdot min} \cdot 106{,}0\ \frac{mg}{g} = 4{,}1 \cdot 10^{-2} \frac{1}{min}$$

Para el caso de pseudo primer orden la recta fue y = -0,006x + 1,848, con m = -0,006 y n =1,848.

$$q_e = 10^n = 10^{1{,}848} = 70{,}42\ \frac{mg}{g}$$

$$k = -2{,}303 \cdot m = -2{,}303 \cdot -0{,}006 = 0{,}012\ \frac{1}{min}$$

A14. Calculo energía de activación As y Cu

La energía de activación fue calculada graficando el logaritmo natural de las constantes cinéticas en función del reciproco de la temperatura en kelvin. Con esto se obtuvo una ecuación de la recta igual a y = -1,73x + 1,94 con m = -1,73 y n = 1,94.

$$\ln(k) = n \ / \ e^{()}$$

$$k = e^{n} = e^{1,94} = 7,0 \ \frac{1}{min}$$

$$-\frac{E_a}{R} = m$$

$$E_a \ = \ -m \cdot R = 1,73 \cdot 8,314 = 14,4 \frac{kJ}{mol}$$

A15. Calculo análisis termodinámico IX

Para una temperatura de 20 ºC, equivalente a 293 K. La constante de equilibrio se calcula como sigue.

$$K = \frac{Concentración\ de\ cobre\ en\ resina}{Concentración\ de\ cobre\ en\ la\ solución}$$

$$K = \frac{17{,}8}{5{,}2} = 3{,}42$$

$$Ln(K) = Ln(3{,}42) = 1{,}23$$

La energía libre de Gibbs se obtiene como se muestra a continuación.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot Ln(K)$$

$$\Delta G = \frac{-8{,}314 \cdot 293 \cdot 1{,}23}{1000} = -3{,}0 \left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

Para el caso de la entalpia se calcula como sigue, tomando una temperatura de 60 ºC y calculando la constante de equilibrio.

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot Ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \cdot \frac{1}{1000}$$

$$\Delta H = \frac{8{,}314 \cdot 293 \cdot 333}{333 - 293} \cdot Ln\left(\frac{11{,}5}{3{,}42}\right) \cdot \frac{1}{1000} = 24{,}6 \left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

Finalmente, para el cálculo de la entropía se tiene:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta S = \frac{24{,}6 + 3}{293} = 0{,}06 \left[\frac{kJ}{mol \cdot K}\right]$$