



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE**

**Evaluación de dos resinas aniónicas en el proceso de
electrodesionización para la remoción de arsénico en
aguas sintéticas**

**Tesis que presenta
Adriana Nahúm Gutiérrez López**

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**

Asesores:

**Dra. Judith Ma. De Lourdes Cardoso Martínez
Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas**

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL DE 2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

**Evaluación de dos resinas aniónicas en el proceso de
electrodesionización para la remoción de arsénico en
aguas sintéticas**

Tesis que presenta
Adriana Nahúm Gutiérrez López

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**

Asesores:

**Dra. Judith Ma. De Lourdes Cardoso Martínez
Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas**

Rosa Ma. Luna S.

Issis C. Romero Ibarra

Jorge J. Arriba Peredo

Issis C. Romero Ibarra

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL DE 2018



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

Nº 0004

Metropol: 235180104

EVALUACIÓN DE DOS RESINAS ANIÓNICAS EN EL PROCESO DE ELECTRODESIGNIZACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SINTÉTICAS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 30 del mes de abril del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ROSA MARIA LUNA SANCHEZ
DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA
DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES



ADRIANA NAHUM GUTIERREZ LOPEZ
ALUMNA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: ADRIANA NAHUM GUTIERREZ LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. ROSA MARIA LUNA SANCHEZ

VOCAL

DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA

SECRETARIO

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo de beca para cursar mis estudios de posgrado, así como por el apoyo financiero a través del proyecto “Diseño de resinas macroporosas para eliminar oximetales de efluentes industriales por electrodesionización” con No. CB2013/220232.

Esta tesis también fue desarrollada gracias al apoyo recibido del proyecto SECITI-CDMX México (No. 071-2016) titulado “Planta piloto sustentable operada con energía solar para el tratamiento de agua pluvial de la CDMX”.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana y al Posgrado en Energía y Medio Ambiente por permitirme cursar mis estudios de maestría.

A la Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente (CAPEMA) por todo el apoyo recibido durante mi formación educativa.

A mis asesores de tesis, la Dra. Judith Cardoso Martínez y el Dr. Jorge Vázquez Arenas, por depositar su confianza en mí y aceptarme en su grupo de investigación, por brindarme el conocimiento, el apoyo y los recursos necesarios para la realización de este proyecto.

Al M. en C. Francisco Javier Almazán Ruiz, por su orientación y sus consejos, su paciencia, y sus valiosas enseñanzas.

A la Dra. Nadia Martínez Villegas, por permitirme participar en sus valiosos y enriquecedores cursos.

Al Dr. Alberto Rojas por su apoyo en el uso del espectrofómetro de absorción atómica.

A mis sinodales, la Dra. Rosa María Luna Sánchez, Dra. Issis Claudette Romero Ibarra, y el Dr. Hugo Ávila Paredes, por su tiempo para la revisión de esta tesis y sus valiosos comentarios que han ayudado a mejorarla.

Agradecimientos personales

A mi madre, Angélica López Bahena, eres una mujer que me llena de orgullo y no encuentro la manera de devolvarte todo lo que me has dado. Gracias por estar al pie del cañón conmigo. Siempre te dedicaré mis logros profesionales y académicos.

A mis hermanas Ana Karina y Arely. Son el motor de mi vida y me dan las fuerzas para seguir adelante pese a la adversidad.

A Ricardo Iván Rodríguez Ramírez. Tu apoyo ha sido invaluable. Gracias por la amistad, el cariño, la confianza y la motivación para salir siempre adelante.

A mis amigos, Laura y Erick, por emprender juntos esta nueva etapa de nuestras vidas y apoyarnos a lo largo de todos los cambios que atravesamos.

A mis amigas Bety, Diana, Karen e Ita por su apoyo y las buenas experiencias.

Resumen

El arsénico es un semimetal que puede estar presente en cuerpos de agua superficial y subterránea debido principalmente a la disolución de minerales que lo contienen. Si esta agua se destina al consumo humano, se generan efectos adversos a la salud, como daño a los riñones, hígado, vejiga, pulmones y al sistema nervioso central. El envenenamiento por arsénico provoca también lesiones en la piel y, en casos más severos, distintos tipos de cáncer, coma, ataques al corazón e incluso la muerte. Por lo cual es necesario desarrollar tecnologías eficientes y de bajo costo para removerlo del agua. En esta dirección, la transformación química o biológica del arsénico se dificulta en gran medida debido a su estructura, por lo cual sólo algunas técnicas son competentes para su tratamiento. La electrodesionización (EDI) es una tecnología híbrida que combina sinérgicamente resinas y membranas de intercambio iónico en una celda electrolítica que promueve la migración de iones mediante la aplicación de corriente eléctrica. La principal ventaja de esta tecnología es la continua regeneración del lecho de resinas, debido a la reacción de hidrólisis del agua, en la que los iones H^+ y OH^- desplazan a los iones remanentes. Sin embargo, esta tecnología ha sido escasamente explorada para la remoción de especies arsenicales.

En el presente trabajo, se eligieron dos resinas aniónicas disponibles comercialmente: Amberlite IRA-900 de Sigma Aldrich y ASM-10-HP de Resintech. Se efectuaron isotermas y cinéticas de adsorción y se ajustaron los datos experimentales a modelos de isotermas y a modelos cinéticos no lineales para determinar la capacidad de adsorción de las resinas en ausencia del campo eléctrico. Las soluciones sintéticas ($50 \text{ mg mL}^{-1} \text{ As}$) que se emplearon para cada prueba de adsorción y de electrodesionización fueron preparadas usando arseniato de sodio heptahidratado y agua desionizada. Posteriormente, se construyó una celda de 3 compartimientos. Se usó una placa de acero inoxidable como cátodo y una placa de titanio dopada con óxidos de iridio y rutenio (Ti/RuO_2-IrO_2) como ánodo.

Cada resina aniónica fue empacada en el compartimiento central de la celda junto con la resina catiónica (Amberlite IR-120 de Sigma Aldrich) en proporción 1:1 de la capacidad máxima de adsorción (mEq mL^{-1}).

El área efectiva de la celda fue de 24 cm² y el caudal fue ajustado a 10 mLmin⁻¹ en el compartimiento de diluido. Para conocer la densidad de corriente que debe ser aplicada al sistema, se efectuaron cronoamperometrías en celda con ausencia del lecho de resina. Los datos experimentales obtenidos de estos ensayos se introdujeron en un gráfico de potencial contra corriente, en donde, el punto de inflexión determina un cambio en el mecanismo de transporte iónico, y, por lo tanto, la magnitud de la densidad de corriente límite (j_L).

Las pruebas de remoción de arsénico fueron hechas a la densidad de corriente límite, y a un 10 % por arriba y por debajo de este valor durante 12 horas. La cuantificación del arsénico se efectuó por espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito con un espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 700. El pH, la conductividad y el potencial de óxido reducción fueron determinados durante todo el experimento.

Bajo las condiciones experimentales planteadas, para la resina Amberlite IRA-900, las concentraciones de arsénico en el efluente del compartimiento del diluido fueron de 1.25 ± 0.04 mgL⁻¹, 0.68 ± 0.02 mgL⁻¹ y 0.75 ± 0.02 mgL⁻¹ en las pruebas a la densidad de corriente límite (j_L), a $0.9 j_L$ y a $1.1 j_L$ respectivamente, que corresponden a porcentajes de remoción de 97.5 ± 0.1 %, 98.6 ± 0.1 % y 98.5 ± 0.1 %. Mientras que para la resina ASM-10-HP las concentraciones finales fueron de 0.015 ± 0.002 mgL⁻¹, 0.053 ± 0.003 mgL⁻¹ y 0.039 ± 0.002 mgL⁻¹ en las pruebas a la densidad de corriente límite (j_L), a $0.9 j_L$ y a $1.1 j_L$, respectivamente, obteniéndose porcentajes de remoción de 99.970 ± 0.004 %, 99.809 ± 0.005 % y 99.920 ± 0.004 %. Sin embargo, la concentración final es más alta a los niveles establecidos en la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 (0.025 mgL⁻¹) y a la concentración máxima recomendada por la organización mundial de la salud (WHO: 0.010 mgL⁻¹). La eficiencia de corriente y el consumo energético fue de 16.7 % y 6.36 kWh/mol As (V) para Amberlite IRA-900 y de 18.99 % y 5.99 kWh/mol As (V) para ASM-10-HP en las pruebas con el mejor resultado en remoción de arsénico.

A pesar de que la resina ASM-10-HP logra adsorber mayor cantidad de arsénico, la resina Amberlite IRA-900 demostró ser la mejor opción para su uso en electrodesionización debido a que esta se regenera electroquímicamente de manera continua.

Abstract

Arsenic is a semimetal that can be present in surface and underground water bodies mainly due to dissolution of minerals that contain it. If this water is used for human consumption, adverse effects on health are generated, such as damage to the kidneys, liver, bladder, lungs and the central nervous system. Arsenic poisoning also causes skin lesions and, in more severe cases, different types of cancer, coma, heart attacks and even death. Whence it is necessary to develop efficient and low-cost technologies to remove it from water. In this direction, just a few techniques are competent for its treatment as a result of its structure which constrains its chemical or biological transformation. Electrodeionization (EDI) is a hybrid technology that synergistically combines ion exchange membranes and resins in an electrolytic cell, thus promoting the migration of ionic species through the application of an electric current. The main advantage of this technology is the continuous regeneration of the resin bed due to the water hydrolysis reaction: The H^+ and OH^- displace the remaining ions. However, it has been scarcely explored for the removal of arsenic species.

In the present work, two commercial anionic resins (Ambertlite IRA-900 from Sigma Aldrich and ASM-10-HP from Resintech) were selected. Adsorption isotherms and kinetics were carried out and the experimental data was fitted to nonlinear isotherms and kinetic models. The synthetic solutions (50 mg mL^{-1}) that were used in each adsorption and electrodeionization test were prepared using sodium arsenate heptahydrate and deionized water. Then, a three-compartment cell was built. A stainless steel plate was used as a cathode and a titanium plate doped with iridium and ruthenium oxides (Ti/RuO_2-IrO_2) as anode.

Each anionic resin was packed into the central compartment with the cationic resin (Amberlite IR-120 from Sigma Aldrich) in proportion 1:1 as the maximum adsorption capacity (mEq/mL).

The effective area of the cell was 24 cm^2 , and the flow rate was 10 ml min^{-1} in the diluted compartment. To know the current density that must be applied to the system,

chronoamperometries were carry out in cell without resin bed. The experimental data obtained was introduced in a potencial-current graph, where the inflection point determines a change in the ionic transport mechanism, and therefore, the magnitude of the limiting current density (j_L)

The arsenic removal tests were carried out at limiting current density and 10% above and below this value for 12 hours. The arsenic quantification was performed by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GFAAS) using a Perkin Elmer AAnalyst 700 spectrometer. The pH, conductivity and redox potential were determined during the experiment.

Under the experimental conditions, for the Amberlite IRA-900 resin, the arsenic concentrations in the diluted compartment outlet were $1.25 \pm 0.04 \text{ mgL}^{-1}$, $0.68 \pm 0.02 \text{ mgL}^{-1}$ and $0.75 \pm 0.02 \text{ mgL}^{-1}$ for the tests at the limiting current density (j_L), $0.9 j_L$ and $1.1 j_L$ respectively, that corresponds to removal percentages of $97.5 \pm 0.1 \%$, $98.6 \pm 0.1 \%$ and $98.5 \pm 0.1 \%$. Whilst, for the ASM-10-HP resin, the final concentrations were $0.015 \pm 0.002 \text{ mgL}^{-1}$, $0.053 \pm 0.003 \text{ mgL}^{-1}$ and $0.039 \pm 0.002 \text{ mgL}^{-1}$ for the tests at the limiting current density (j_L), $0.9 j_L$ and $1.1 j_L$ respectively. The removal percentages obtained were $99.970 \pm 0.004 \%$, $99.890 \pm 0.005 \%$ and $99.920 \pm 0.004 \%$ However, the final concentration is higher than the levels established in the official Mexican standard NOM-127-SSA1-1994 (0.025 mgL^{-1}) and the maximum concentration recommended by the world health organization (WHO: 0.010 mgL^{-1}).

The current efficiency and the energy consumption of the Amberlite IRA-900 resin were 16.7 % and 6.36 kWh/mol As V, and for ASM-10-HP resin, were 18.99 % and 5.99 kWh/mol As V respectively for the best results in the arsenic removal tests.

Although the ASM-10-HP resin manages to adsorb a greater amount of arsenic, the AmberliteIRA-900 resin is the best option in an electrodeionization process due to its continuous regeneration.

Contenido

Resumen.....	I
Abstract	III
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Nomenclatura.....	X
Introducción	XI
Capítulo 1	1
Antecedentes	1
1.1 Características fisicoquímicas del arsénico	1
1.2 Toxicología del arsénico	3
1.3 Casos de estudio de presencia de arsénico en aguas de México.....	5
1.4 Tecnologías para remover arsénico en aguas	8
1.4.1 Oxidación y reducción	8
1.4.2 Precipitación.....	8
1.4.3 Coagulación y filtración	9
1.4.4 Ablandamiento con cal.....	9
1.4.5 Alúmina activada	10
1.4.6 Procesos de membrana.....	10
1.4.7 Resinas de intercambio iónico	12
1.4.8 Hidroxiapatita.....	12
1.4.9 Fitorremediación	12
1.5 Electrodesionización y sus tecnologías base	13
1.5.1 Electrodialisis.....	14
1.5.2 Intercambio iónico	15
1.5.2.1 Cinética de adsorción	16
1.5.2.2 Isotermas de adsorción	18
1.5.3 Electrodesionización	19
1.5.4 Estudios de remoción de contaminantes mediante electrodesionización	22
1.5.5 Estudios de remoción de arsénico mediante electrodesionización.....	23
Capítulo 2	24
Pregunta de investigación	24
Capítulo 3	25

Objetivos	25
Objetivo general	25
Objetivos específicos.....	25
Capítulo 4	26
Metodología experimental.....	26
4.1 Intercambio iónico	26
4.1.1 Selección de resinas de intercambio iónico	26
4.1.2 Activación de resinas.....	26
4.1.3 Cinéticas de adsorción.....	27
4.1.4 Isotermas de adsorción	27
4.2 Electrodesionización	28
4.2.1 Construcción de celda de electrodesionización en continuo.....	28
4.2.2 Síntesis de ánodo dimensionalmente estable (DSA).....	30
4.3.3 Activación de membranas	31
4.3.4 Determinación de densidad de corriente límite	31
4.3.5 Pruebas de remoción de As(V) en la celda de electrodesionización	32
Capítulo 5	33
Resultados y discusión	33
5.1 Cinética de adsorción de Amberlite IRA-900	33
5.2 Cinética de adsorción de ASM-10-HP.....	35
5.3 Isotherma de adsorción de Amberlite IRA-900.....	36
5.4 Isotherma de adsorción de ASM-10-HP	38
Densidad de corriente límite.....	40
5.5 Pruebas de electrodesionización con Amberlite IRA-900.....	43
5.6 Pruebas de electrodesionización con ASM-10-HP	54
5.7 Comparación de resinas	63
5.8 Consumo energético y eficiencia energética	66
Conclusiones	70
Recomendaciones	72
Fuentes consultadas.....	73
Anexos.....	79
Técnica de cuantificación de arsénico.....	79
Espectrofotometría de absorción atómica.....	79
Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS)	79

Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Diagrama de especiación de arsénico en función del pH: A) Arsénico III, B) Arsénico V... 2	2
Figura 1.2 Regiones en México con alta concentración de arsénico en agua. Cortés et al., 2014 6	6
Figura 1.3 Esquema de electrodiálisis 14	14
Figura 1.4 Representación del proceso de intercambio iónico..... 16	16
Figura 1.5 Esquema de proceso de electrodesionización 20	20

Capítulo 4

Figura 4.1 Esquema de celda de electrodesionización 28	28
Figura 4.2 Esquema del sistema de EDI, celda, contenedores y líneas de recirculación 29	29
Figura 4.3 Fotografía de: a) Celda ensamblada y b) Sistema completo de electrodesionización..... 29	29
Figura 4.4 Electrodo de titanio a) antes y b) después del decapado físico 30	30
Figura 4.5 Electrodo de titanio a) antes y b) después del decapado químico 30	30
Figura 4.6 Electrodo de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ 31	31

Capítulo 5

Figura 5.1 Ajuste de modelos cinéticos no lineales de adsorción con resina Amberlite IRA-900 33	33
Figura 5.2 Ajuste a modelos cinéticos no lineales de adsorción con resina ASM-10-HP..... 35	35
Figura 5.3 Isotherma de adsorción y ajustes de modelos no lineales de resina Amberlite IRA-900 .. 37	37
Figura 5.4 Isotherma de adsorción y ajustes de modelos no lineales de resina ASM-10-HP 39	39
Figura 5.5 Voltamperometría cíclica de DSA y ánodo de acero 41	41
Figura 5.6 Curva de densidad de corriente muestreada a 30 seg. en intervalo de 0.9 a 2 V para determinación de la densidad de corriente límite..... 42	42
Figura 5.7 pH en CA con resina Amberlite IRA-900..... 43	43
Figura 5.8 pH en CD con resina Amberlite IRA-900..... 44	44
Figura 5.9 pH en CC con resina Amberlite IRA-900..... 45	45
Figura 5.10 Conductividad en CA con resina Amberlite IRA-900 46	46
Figura 5.11 Conductividad en CD con resina Amberlite IRA-900..... 47	47
Figura 5.12 Conductividad en CC con resina Amberlite IRA-900 48	48

Figura 5.13 Potencial REDOX en CA con resina Amberlite IRA-900	49
Figura 5.14 Potencial REDOX en CD con resina Amberlite IRA-900	50
Figura 5.15 Potencial REDOX en CC con resina Amberlite IRA-900	50
Figura 5.16 Concentración de arsénico en CA y CD con resina Amberlite IRA-900	53
Figura 5.17 pH en CA con resina ASM-10-HP	54
Figura 5.18 pH en CD con resina ASM-10-HP	55
Figura 5.19 pH en CC con resina ASM-10-HP	56
Figura 5.20 Conductividad en CA con resina ASM-10-HP	57
Figura 5.21 Conductividad en CD con resina ASM-10-HP	58
Figura 5.22 Conductividad en CC con resina ASM-10-HP	58
Figura 5.23 Potencial REDOX en CA con resina ASM-10-HP	59
Figura 5.24 Potencial REDOX en CD con resina ASM-10-HP	60
Figura 5.25 Potencial REDOX en CC con resina ASM-10-HP	61
Figura 5.26 Concentración de arsénico en CA y CD con resina ASM-10-HP	63
Figura 5.27 Comparación de pruebas con Amberlite IRA-900 y ASM-10 HP a 90% j _L	65
Figura 5.28 Comparación de pruebas con Amberlite IRA-900 y ASM-10 HP a j _L	65

Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 Estabilidad y predominio de las especies arsenicales en función del pH.....	1
Tabla 1.2 Efectos del arsénico a la salud humana.....	4
Tabla 1.3 Concentraciones de arsénico en agua reportadas en México	7

Capítulo 4

Tabla 4.1 Características de resinas de intercambio iónico	26
--	----

Capítulo 5

Tabla 5.1 Valores de χ^2 , R^2 y constantes de cada modelo cinético no lineal de adsorción con resina Amberlite-IRA-900.....	34
Tabla 5.2 Valores de χ^2 , R^2 y constantes de cada modelo cinético no lineal de adsorción de resina ASM-10-HP	36
Tabla 5.3 Valores de χ^2 y R^2 de cada modelo no lineal de isoterma de adsorción para la resina Amberlite IRA-900.....	38
Tabla 5.4 Valores de χ^2 y R^2 de cada modelo no lineal de isoterma de adsorción para la resina ASM-10-HP	40
Tabla 5.5 Concentración inicial y final de As y porcentaje de remoción en cada prueba	51
Tabla 5.6 Concentración inicial y final de As y porcentaje de remoción en cada prueba	61
Tabla 5.7 Comparación de porcentaje de remoción de resinas Amberlite IRA-900 y ASM-10-HP... ..	64
Tabla 5.8 Consumo energético y eficiencia de corriente: Amberlite IRA-900	67
Tabla 5.9 Consumo energético y eficiencia de corriente: ASM-10-HP	67

Nomenclatura

a_R	Constante de Redlich-Peterson ($L^g \text{ mg}^{-g}$)
b	Constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)
CA	Compartimiento anódico de concentrado
CC	Compartimiento catódico de concentrado
CD	Compartimiento de diluido
C_e	Concentración en el equilibrio (mg L^{-1})
C_o	Concentración inicial de adsorbato (mg L^{-1})
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
EDI	Electrodesionización
ED	Electrodiálisis
GFAAS	Absorción atómica con Horno de Grafito
g	Exponente de Redlich Peterson
HFO	Óxido de hierro (III) hidratado (Hydrated Fe(III) Oxide)
K_{Dif}	Constante de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$)
K_F	Constante de Freundlich (mg g^{-1}) ($L \text{ mg}^{-1}$) ^{1/n} relacionado a la capacidad de adsorción
K_L	Constante de isoterma de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)
K_R	Constante de isoterma de Redlich Peterson ($L \text{ g}^{-1}$)
K_1	Constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1})
K_2	Constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
n	Constante de intensidad de adsorción en la isoterma de Freundlich
q_e	Cantidad de adsorbato en el adsorbente al equilibrio (mg g^{-1})
Q_o	Capacidad máxima de cobertura en monocapa (mg g^{-1})
SCE	Electrodo saturado de calomel
α	Constante cinética de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
β	Constante cinética de Elovich (g mg^{-1})

Introducción

De la diversidad de contaminantes naturales que existen en aguas subterráneas y superficiales, uno muy importante por los efectos nocivos a la salud humana corresponde al arsénico (As) (Aragón-Sulik *et al.*, 2015).

El arsénico presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales, generalmente asociadas a procesos geológicos, como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas; también puede originarse de actividades antropogénicas como la minería, fundición de metales, o su uso en fórmulas de pesticidas y conservadores de la madera. (Bundschuh *et al.*, 2008)

Las especies arsenicales se acumulan en órganos muy irrigados como son hígado, riñón, pulmón y vejiga; en menor proporción se acumula en tejidos ricos en lípidos como el adiposo y el cerebro (Hughes *et al.*, 2000). La intoxicación aguda con As por vía digestiva se manifiesta con un cuadro gastrointestinal de tipo coleriforme: dolores abdominales, vómitos, diarreas profusas y deshidratación (Suárez *et al.*, 2004). En intoxicaciones graves puede desencadenar un cuadro de choque secundario a la vasodilatación y depresión miocárdica. Las alteraciones al sistema nervioso central aparecen en forma de letargia, delirio, convulsiones y coma (Heck *et al.*, 2007).

Se ha estimado que más de 100 millones de individuos en el mundo están expuestos a concentraciones de arsénico inorgánico superiores al valor máximo permisible recomendado por la organización mundial de la salud (0.01 mgL^{-1}) a través de la ingesta de agua proveniente de pozos profundos (Mukherjee *et al.*, 2007), por lo que la reducción de los niveles de arsénico en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial (Thirunavukkarasu *et al.*, 2002). Se han desarrollado diversas tecnologías para lograr este propósito; sin embargo, muchas de éstas no logran remover el arsénico a concentraciones inferiores a 0.025 mg L^{-1} (límite máximo permisible en México, según la NOM-127-SSA1-1994) y conllevan distintas desventajas asociadas a costos, requerimientos energéticos y generación de residuos peligrosos.

La electrodesionización es un proceso híbrido que combina resinas y membranas de intercambio iónico en una sola unidad (Wang *et al.*, 2000), el cual, logra remover especies iónicas en solución por migración al aplicar corriente eléctrica en los electrodos del sistema. Esta tecnología se ofrece como una opción viable como tratamiento terciario para aguas contaminadas con arsénico.

El presente trabajo de tesis se encuentra estructurado por cinco capítulos. El capítulo 1, abarca antecedentes sobre las características físico químicas y la toxicología del arsénico, la presencia de arsénico en México, y las tecnologías convencionales para removerlo del agua. También se incluye el marco teórico de la electrodesionización y sus tecnologías base. En el capítulo 2 se formula la pregunta de investigación, en el capítulo 3 se enuncian los objetivos generales y específicos. En el capítulo 4 se desarrolla la parte experimental y en el capítulo 5, se muestran los resultados de las pruebas experimentales. Como secciones siguientes, se tienen las conclusiones, las recomendaciones y, por último, se hallan las fuentes consultadas.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Características fisicoquímicas del arsénico

El arsénico forma parte de más de 245 minerales en forma de arseniatos (60 %), sulfuros y sulfosales (20 %) y otras formas como arseniuros, arsenitos, óxidos y silicatos (20 %) (Onishi, H. 1969). En fase acuosa, el arsénico se encuentra principalmente en forma inorgánica (ATSDR, 2007; Regmi *et al.*, 2007). Todos sus compuestos solubles son altamente tóxicos. Las formas orgánicas de este elemento son usualmente menos tóxicas que las inorgánicas. El arsénico se halla en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxianiones con arsénico en dos estados de oxidación: arsénico trivalente [As (III)] y arsénico pentavalente [As (V)], y con menos frecuencia como As (0), As (-I) y As (-II).

- El As (V) aparece como arseniato de hidrógeno (H_3AsO_4) y sus correspondientes productos de disociación: ion dihidrógeno-arseniato: ($H_2AsO_4^-$), ion hidrógeno-arseniato ($HAsO_4^{2-}$) e ion arseniato (AsO_4^{3-}).
- El As (III) aparece como ácido arsenioso (H_3AsO_3) y sus correspondientes productos de disociación ($H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). Aunque tanto As (V) como As (III) son móviles en el medio, es precisamente el As (III) el estado más lábil y biotóxico. (Lillo, J., 2008)

El estado de oxidación del arsénico depende de las características fisicoquímicas del medio, del pH y de su potencial redox (Pontius *et al.*, 1994). En la tabla 1.1 se pueden apreciar las especies dominantes acorde al intervalo de pH en el agua.

Tabla 1.1 Estabilidad y predominio de las especies arsenicales en función del pH

pH	0-9	10-12	13	14
As ⁺³	H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	$H_3AsO_3^{-2}$	AsO_3^{-3}
pH	0-2	3-6	7-11	12-14
As ⁺⁵	H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$H_3AsO_4^{-2}$	AsO_4^{-3}

Fuente: Miliarium, 2001.

En condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6.9), mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4^0 , mientras que, en condiciones altamente alcalinas, la especie dominante será AsO_4^{3-}) (Lillo, J., 2008). En la figura 1.1, se observan los diagramas de distribución de especies para el ion arsenito (a) y el ion arseniato (b) en función del pH.

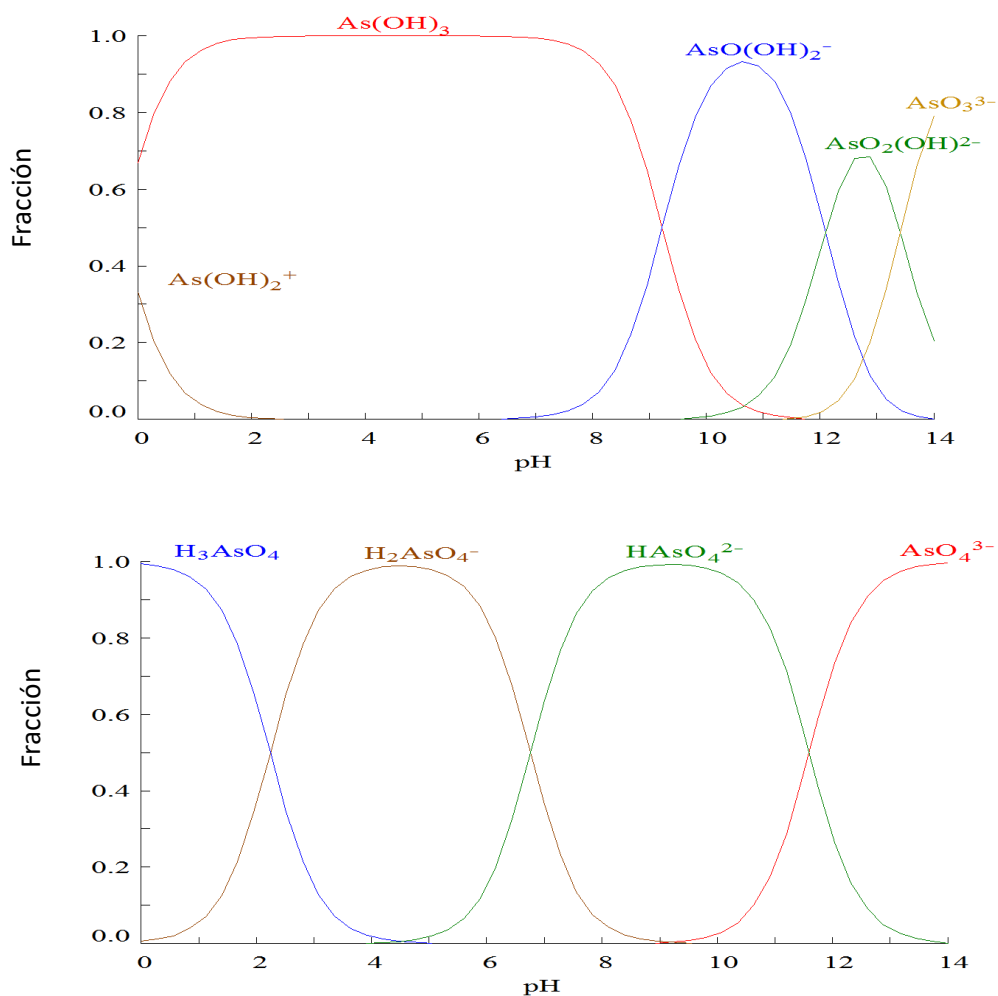


Figura 1.1 Diagrama de especiación de arsénico en función del pH: A) Arsénico III, B) Arsénico V.

1.2 Toxicología del arsénico

El arsénico es un componente normal del cuerpo humano, aunque aparentemente no tiene ninguna función fisiológica puede actuar como un requerimiento nutricional en el cuerpo, pero esto no ha sido comprobado. Con excepción del arsénico elemental, la absorción de los compuestos de arsénico se realiza con facilidad a través de la piel, pulmones y el tracto gastrointestinal. Este último registra la mayor tasa de absorción (80 % en promedio). (Galvão *et al.*, 1987)

La toxicidad de este elemento está relacionada a su forma química y estados de oxidación. Biológicamente el As (III) es considerado 60 veces más tóxico que el As(V), y a su vez, los compuestos inorgánicos son 100 veces más tóxicos que los compuestos orgánicos (Jain y Ali, 2000). Esto se debe a que el arseniato (AsO_4^{3-}) actúa como un análogo del fosfato (PO_4^{3-}) y puede desacoplar, a nivel de sustrato, la fosforilación en la vía de la glucólisis; mientras que el arsenito (AsO_3^{3-}) posee una alta afinidad por los grupos sulfhídrico de los aminoácidos como la cisteína, inactivando enzimas en el metabolismo intermedio (Hughes, 2002). La ingestión de arsénico inorgánico en dosis que excedan los 60mg/L es letal (Han *et al.*, 2002).

El arsénico una vez absorbido, se distribuye a través de la sangre por todo el cuerpo y sufre en el organismo un proceso de metilación, cambiando a una forma orgánica; puede ser eliminado en la forma de ácido dimetilarsénico ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$), ácido monometilarsénico y arsénico inorgánico. La eliminación biológica del arsénico por el organismo alcanza de un 50 a un 90 % en un periodo de dos a cuatro días; el resto se elimina lentamente y se puede acumular principalmente en las uñas y el pelo. El periodo de la vida media del arsénico en el hombre se ha calculado en 10 horas para las formas inorgánicas y en treinta para las orgánicas. (Galvão *et al.*, 1987; Albert, 1995).

En la tabla 1.2 se indican las principales afectaciones del arsénico a la salud humana.

Tabla 1.2 Efectos del arsénico a la salud humana

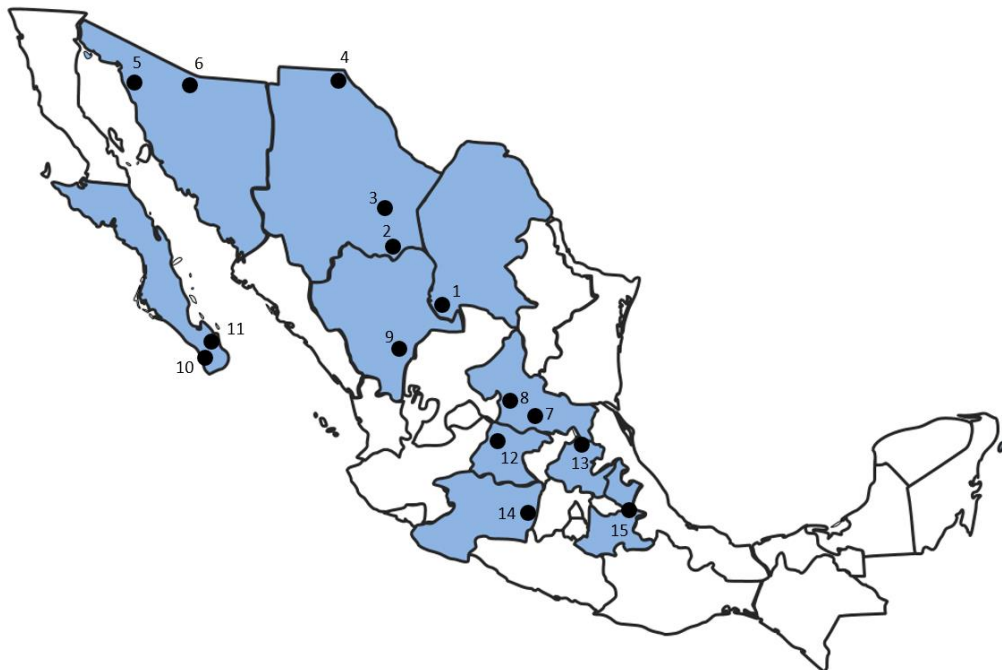
Efectos	
Respiratorios	Laringitis, bronquitis traqueal, rinitis, faringitis, falta de aire, sonidos torácicos (crepitaciones), congestión nasal y perforación del tabique nasal. (Nagvi <i>et al.</i> , 1994)
Cardiovasculares	Anomalías cardiovasculares, infarto, despolarización miocárdica, arritmias cardiacas, engrosamiento de los vasos sanguíneos. Pérdida progresiva de la circulación en las manos y los pies, que conduce a formación de gangrena en las extremidades. (Nagvi <i>et al.</i> , 1994)
Gastrointestinales	Sequedad en boca y garganta, acidez estomacal, náuseas, dolores y calambres abdominales y diarrea. Esofagitis, gastritis, colitis leve. (Nagvi <i>et al.</i> , 1994). Gastroenteritis hemorrágica, olor a ajo en el aliento. Las heces se tornan sanguinolentas. (Suárez <i>et al.</i> , 2004)
Hematológicos	Afectación a la médula ósea y alteran la composición celular de la sangre. En la evaluación hematológica suele advertirse anemia y leucopenia, así como eosinofilia. (Suárez <i>et al.</i> , 2004)
Hepáticos	Varices esofágicas hemorrágicas, ascitis, ictericia. (Nagvi <i>et al.</i> , 1994)
Renales	Los riñones son la mayor ruta de la excreción de arsénico. Sufren hematuria, proteinuria, oliguria, necrosis. (Suárez <i>et al.</i> , 2004)
Dérmicos	Melanosis, leucomelanosis, queratosis, hiperqueratosis, papilomatosis, urticaria pruriginosa, cáncer. (UN, 2001)
Neurológicos	Encefalopatía, dolor de cabeza, desorientación, letargo, confusión mental, delirio, convulsiones, coma, entumecimiento, parálisis, pérdida de reflejos, debilidad muscular, insuficiencia respiratoria neuromuscular. (Suárez <i>et al.</i> , 2004)
Reproductivos	Aumento en mortalidad fetal, neonatal, postnatal. Bajo peso al nacer, abortos espontáneos, preeclampsia, malformaciones congénitas. (Squibb y Fowler, 1983)
Mutagénicos y carcinogénicos	Daño en el ADN con una extensa variedad de alteraciones genéticas. El cáncer de piel ocurre en manifestaciones dermatológicas de arsenicosis, además, hay alto riesgo de cáncer en sitios múltiples (pulmones, vejiga, riñón e hígado). (WHO, 2001)

1.3 Casos de estudio de presencia de arsénico en aguas de México

En el agua del subsuelo, la contaminación por arsénico puede deberse a tres fuentes: una natural, por la disolución de minerales en los diferentes estratos geológicos del suelo, una de origen antropogénico a través de lixiviados generados por residuos tanto domésticos como industriales, que al estar mal dispuestos pueden llegar a contaminar los acuíferos y la tercera causa de contaminación es el uso en la agricultura de pesticidas y herbicidas que contienen arsénico. Se ha detectado que la concentración natural de arsénico en aguas subterráneas es alta, tanto en lugares donde se tiene presencia de acuíferos alcalinos donde la composición geológica es de tipo volcánico, como en sitios donde se tiene la presencia de minerales con contenidos de azufre y óxidos de hierro. (Alarcón *et al.*, 2001)

En México, principalmente en la parte norte y centro del país, existen altas concentraciones de arsénico, ya sea por la propia geología, actividades mineras o yacimientos hidrotermales, favorecidos por factores como altas temperaturas ambientales que incrementan la evaporación, además del aprovechamiento intensivo de los acuíferos (Leal y Gelover, 2002). En la figura 1.2 se resaltan regiones en el país que presentan altas concentraciones de arsénico. Una de estas regiones es la Comarca Lagunera, conformada por 5 municipios pertenecientes a Coahuila y 10 a Durango, donde el valor promedio de arsénico encontrado en el agua, de acuerdo a los estudios realizados en los años ochenta, fue 8 veces superior al límite establecido (0.01 mg L^{-1}) por la organización mundial de la salud (WHO por sus siglas en inglés) y 60 veces más alto que el valor encontrado en las zonas no afectadas. (Vega, 2002)

En Valle de la Guadiana y en Durango se ha detectado la presencia de arsénico y fluoruros en el agua subterránea proveniente del acuífero principal del Valle, presencia que se atribuye a la composición geológica de los estratos subterráneos del acuífero, derivados de magmas originados por la fusión parcial de la corteza terrestre, tal como sucede en San Luis Potosí. (Vega, 2002)



- | | | | |
|---|------------------|----|------------------------------|
| 1 | Comarca Lagunera | 9 | Valle de Guadiana |
| 2 | Jiménez-Camargo | 10 | El carrizal |
| 3 | Meoqui-Delicias | 11 | Los Planes |
| 4 | Valle de Juárez | 12 | Guanajuato-Distritos Mineros |
| 5 | Caborca | 13 | Zimapán |
| 6 | Magdalena | 14 | Los azufres |
| 7 | Río Verde | 15 | Los Humeros |
| 8 | San Luis Potosí | | |

Figura 1.2 Regiones en México con alta concentración de arsénico en agua. Cortés et al., 2014

En 1958 se reconoció que en la Comarca Lagunera se encontraba una zona de hidroarsenicismo crónico. En las poblaciones rurales de los municipios de Francisco I. Madero y San Pedro de las Colonias en Coahuila y Tlahualilo, Durango, se realizaron entre los años setenta y ochenta, algunos estudios epidemiológicos que mostraron una alta incidencia de estados patológicos atribuibles al arsénico: lesiones en la piel y enfermedades vasculares periféricas. En el año de 1986, la Universidad Autónoma de Coahuila evaluó el estado de salud de una muestra de 5,903 habitantes de la Comarca Lagunera, de los cuales 204 (3.4%) presentaron lesiones relacionadas con el arsénico y 15 (0.2 %) presentaron lesiones cancerosas, todos ellos del municipio de Francisco I. Madero. (Vega, 2002)

En la tabla 1.3 se muestran los intervalos de concentraciones de arsénico en algunas regiones reportadas.

Tabla 1.3 Concentraciones de arsénico en agua reportadas en México

Región	Concentración (mg L ⁻¹)	Fuente
Sonora: municipios de Magdalena, Caborca, Etchoja y Hermosillo	0.117, 0.067, 0.051 y 0.305 respectivamente	Wyatt <i>et al.</i> , 1998
Hidalgo	Entre 0.009 y 0.378	Valenzuela <i>et al.</i> , 2007
Hidalgo: Valle de Zimapán	Entre 0.014 a 1.097	Armienta <i>et al.</i> , 1997
Comarca lagunera	Entre 0.007 a 0.740	Rosas <i>et al.</i> , 1999
San Luis Potosí: Sistema de pozos y canales de Cerrito Blanco	4.80 y 7.00	Monroy <i>et al.</i> , 2002
Durango: Valle de Guadiana	0.005 hasta 0.167	Alarcón <i>et al.</i> , 2001
San Luis Potosí	53.230	Mendoza, 2016
San Luis Potosí	158.00	Martínez <i>et al.</i> , 2012

Todas estas concentraciones rebasan la concentración máxima establecida por la WHO, además del límite máximo permisible (0.025 mg L⁻¹) establecido en la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Esto representa un serio problema a la salud pública, por lo que es necesaria la continua investigación, generación y desarrollo de tecnologías que permitan remover este contaminante de manera más eficiente.

A continuación, en el apartado 1.4 se mencionan las tecnologías convencionales comúnmente usadas para abatir el arsénico en agua potable, así como las ventajas y desventajas asociadas a cada proceso.

1.4 Tecnologías para remover arsénico en aguas

Desde el punto de vista técnico, las características fisicoquímicas y microbiológicas del agua y los materiales disponibles en la región serán factores importantes para elegir el método de remoción más apropiado. La selección del método dependerá grandemente de la especiación del arsénico, la composición química del agua, el potencial de reducción, la dureza, la presencia de sílice, sulfatos, fosfatos, hierro y otras especies químicas, los volúmenes a ser tratados y el grado de sofisticación que pueda ser aplicado. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta la manipulación y disposición final de los residuos generados. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.1 Oxidación y reducción

La mayoría de las tecnologías de remoción de arsénico son eficientes cuando el elemento está presente en el estado pentavalente, porque la forma trivalente no está cargada a pH debajo de 9.2. Por ello, deben oxidarse previamente los componentes arsenicales. Sin embargo, debe notarse que la oxidación, sin ayuda de otros tratamientos físicos o químicos, no remueve el arsénico del agua. El arsenito puede oxidarse directamente por un número de agentes químicos como el cloro gaseoso, el hipoclorito, ozono, permanganato, peróxido de hidrógeno, óxidos de manganeso y el reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) (Litter *et al.*, 2010)

1.4.2 Precipitación

Algunos métodos aprovechan la insolubilidad de ciertos compuestos arsenicales inorgánicos como: el sulfuro de As(III), arseniato de calcio y arseniato férrico. La solubilidad de distintos materiales es muy dependiente de la forma, pH y otras variables. El sólido obtenido después del tratamiento puede eliminarse por sedimentación y filtración. Sin embargo, todos estos materiales son inestables e inadecuados para la disposición directa y producirán residuos líquidos conteniendo arsénico. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.3 Coagulación y filtración

La tecnología más común para la remoción de arsénico es la coagulación y filtración, muy efectiva para As(V), que se adsorbe sobre los flóculos coagulados y puede removerse por filtración. Para que este proceso sea eficiente, el As debe estar en forma oxidada (As(V)). Por esta razón, cualquier arsenito (As(III)) presente en el agua a tratar, debe ser necesariamente oxidado a As(V) usando algún agente oxidante capaz de oxidar rápidamente el As(III). El cloro es uno de los oxidantes más usados para este pretratamiento por su simpleza y rapidez. Cabe destacar que el cloro, si bien es un eficaz agente oxidante, puede reaccionar con la materia orgánica presente en el agua bajo ciertas condiciones para producir trihalometanos tóxicos y cancerígenos. La oxidación previa de las formas de As(III) a formas de As(V) es una importante etapa en el tratamiento. La remoción de As(III) con cloruro férrico es menos eficiente (40-70 %) y está más fuertemente influenciada por la composición del agua que la remoción del As(V), cuya remoción oscila entre el 80 al 100 %. La remoción de As (III) con sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) es de 0 al 20%, mientras que el As (V) se remueve del 70 al 80 %. La precipitación de fases sólidas, con el arsénico como un ion constituyente de estas fases sólidas, sólo podría ocurrir si el producto de solubilidad del sólido se excediera, lo cual es poco probable a bajas concentraciones de arsénico. La remoción de arsénico por coagulación genera lodos cuya concentración de arsénico es directamente proporcional al volumen de agua tratada, al volumen de agua usada en lavado de filtros, la dosis de agente coagulante y la eficiencia alcanzada en la remoción del arsénico. Estos lodos requieren someterse a un ensayo de lixiviación cuyos resultados orientarán su manejo y disposición, operación que puede llegar a representar un problema importante, agregando costos significativos de este sistema de remoción de arsénico. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.4 Ablandamiento con cal

Es un proceso similar al previo, que consiste en la utilización de carbonato de calcio; este compuesto adsorbe el arsénico y el proceso continúa por coagulación. El método se emplea usualmente para tratar aguas muy duras y presenta alta eficiencia. Las desventajas son un

pH muy alto (10-12) en las aguas resultantes y que se requieren dosis muy altas de coagulante. Sin embargo, es difícil que se pueda llevar el arsénico a niveles bajos, particularmente por debajo de 1 mg L^{-1} , y puede necesitarse un tratamiento secundario. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.5 Alúmina activada

La alúmina activada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$), es el nombre común dado a un material mesoporoso, inorgánico y semicristalino, constituido principalmente por óxido de aluminio. Es un compuesto de carácter anfotérico, es decir, en soluciones ácidas se comporta como base y en soluciones básicas como ácido (Clifford, 1999). Se puede regenerar el material mediante soluciones de NaOH, seguidas de descargas con ácido para restablecer la carga superficial positiva. La regeneración es más difícil y menos efectiva comparada con intercambiadores de resinas iónicas y conduce a la remoción de solamente 50-80 % de las especies de arsénico. Además, puede producirse pérdida de material por la disolución de la alúmina activada en medios de alcalinidad alta. Las desventajas incluyen un intervalo de pH relativamente estrecho y las dificultades de regeneración. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.6 Procesos de membrana

Los procesos de membrana ofrecen posibilidades excelentes para la remoción de arsénico. La eliminación puede realizarse por: i) el filtrado de las partículas en suspensión conteniendo arsénico (por ejemplo, microfiltración); ii) la exclusión por el tamaño de los iones hidratados (nanofiltración, ósmosis inversa) y iii) repulsión eléctrica por las membranas. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.6.1 Nanofiltración

La nanofiltración (NF), también llamada ósmosis inversa a baja presión o ablandamiento por membranas, relaciona la OI y la UF en términos de selectividad de la membrana, la cual está diseñada para reducir la concentración de iones polivalentes (calcio y magnesio) en operaciones de ablandamiento. Más recientemente, la NF ha sido empleada para eliminar

o separar la materia orgánica. La nanofiltración usa elementos filtrantes con poros de tamaño entre 10 y 100 Å y las presiones de trabajo están entre 0 y 3 bar. Permite la remoción de sólidos en suspensión, iones polivalentes y sustancias orgánicas de alto peso molecular como los azúcares.

1.4.6.2 Ultrafiltración

En el tratamiento de aguas, la ultrafiltración (UF) puede definirse como una operación de clarificación y desinfección mediante el uso de una membrana. Las membranas empleadas en la UF son porosas, con diámetros de poro entre 30 a 100 Å, permiten sólo el rechazo de solutos gruesos (macromoléculas) y de todo tipo de microorganismos como virus y bacterias. Debido a que los solutos de bajo peso molecular no son retenidos por la UF, la contra presión osmótica puede ser despreciada y la presión de trabajo puede mantenerse baja (1 a 10 bar).

1.4.6.3 Microfiltración

Una diferencia fundamental entre un proceso de microfiltración (MF) y UF es el tamaño del poro de la membrana, los de las membranas de MF son de 103 y 104 Å. Este tipo de operación se aplica primariamente a la remoción de partículas (clarificación). Las presiones son similares a las empleadas en UF. La microfiltración puede utilizarse en lugar de una filtración convencional con arena y puede utilizarse para remover arsénico con un tratamiento previo de coagulación.

1.4.6.4 Ósmosis inversa

Las membranas empleadas poseen poros cuyos diámetros suelen variar entre 5 y 20 Å. La presión a ser aplicada deberá superar la presión osmótica de la solución salina considerada. El rechazo de iones es provocado por los sitios activos de la membrana, el gradiente de concentración existente en la interfaz membrana-solución y sus consecuentes interacciones dieléctricas. Esta repulsión de sales, en la superficie de la membrana, origina una capa de

agua pura que se extiende a través de los poros. El rechazo salino logrado con las membranas de ósmosis inversa es superior al 99 %.

Para aplicar estas tecnologías de membrana, se deben tener en cuenta como principales factores: la presión, la temperatura de operación, la calidad del agua de alimentación (en cuanto a su contenido de sólidos, sales y As) y la presencia de oxidantes (como el cloro) que deterioran la membrana y obligan a un pretratamiento. Además debe considerarse el posterior tratamiento del agua que queda como solución concentrada (agua remanente del proceso) y que tiene altos contenidos de sales y de iones de As. (Echevarria y Rodriguez, 2010)

1.4.7 Resinas de intercambio iónico

Mediante las resinas de intercambio iónico, el arseniato puede ser eliminado efectivamente, produciendo efluentes con menos de $1 \mu\text{gL}^{-1}$ de arsénico. El arsenito, al no tener carga a pH inferior a 10 no se remueve eficientemente y se necesita un paso de oxidación previa. La presencia en la matriz de agua de iones que compitan con el arsénico por los sitios de intercambio contribuirá, al igual que en el caso de los procesos de adsorción, a limitar la eficiencia de este proceso de abatimiento. (Litter *et al.*, 2010)

1.4.8 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAP) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ es uno de los principales componentes del material óseo y uno de los pocos minerales generados por los sistemas biológicos. Posee la capacidad de estabilizar contaminantes como U, Co, Pu, Pb, Cd, Zn, Sb, As. La HAP, obtenida a partir de huesos de vaca, retiene As a partir de un mecanismo de complejación superficial, donde la especie HAsO_4^{2-} se adsorbe sobre los sitios superficiales del calcio. (Litter *et al.*, 2008)

1.4.9 Fitorremediación

Las fitotecnologías, que involucran el uso de plantas, han tenido un desarrollo creciente para la remoción de metales del agua, durante las dos últimas décadas. En particular, las

macrófitas acuáticas han sido utilizadas para la remoción de metales, compitiendo con otros tratamientos avanzados. (Litter *et al.*, 2008)

Uso de plantas vivas: El principal mecanismo de la remoción, es la sorción de metales a través de las raíces.

Uso de plantas muertas: Se refiere al uso de plantas acuáticas muertas y desecadas, como material biosorbente. Este método tiene varias ventajas, como la alta eficiencia en la detoxificación de efluentes diluidos, se minimiza el volumen de reactivos químicos y/o los lodos biológicos a ser dispuestos. Tiene bajo costo y es de fácil conservación, transporte y manejo.

Las tecnologías antes mencionadas involucran desventajas asociadas a los costos de operación, de uso de reactivos químicos, de generación de subproductos peligrosos o lodos que requieren un tratamiento adicional. Además, sólo los procesos de membrana mencionados son capaces de remover el arsénico a concentraciones dentro de valores normados.

Otra tecnología de reciente aplicación en la remoción de especies iónicas y, por lo tanto, de arsénico, es la electrodesionización. Esta tecnología es ahora ampliamente utilizada en la producción de agua de alta pureza para procesos industriales en varias aplicaciones, incluyendo la fabricación de productos farmacéuticos, generación de energía, manufactura de semiconductores, laboratorios académicos y clínicos, alimentos y bebidas, fabricación de productos químicos, acabado de superficies, etc. (Wood *et al.*, 2009).

1.5 Electrodesionización y sus tecnologías base

La Electrodesionización es una tecnología híbrida basada en la aplicación de electrodiálisis e intercambio iónico, que ha permitido disminuir las desventajas individuales de cada proceso. La combinación de ambas ha dado como resultado una tecnología capaz de tratar disoluciones de baja concentración iónica, de manera más eficiente que los procesos individuales. (Alvarado, 2009)

1.5.1 Electrodiálisis

La técnica de electrodiálisis permite separar iones de soluciones mediante el uso de membranas permeables a los aniones y cationes utilizando un gradiente de potencial eléctrico. Para ello las membranas se colocan de forma alterna, formando celdas. En los extremos de las celdas, se colocan los electrodos, ánodo y cátodo, que generan la diferencia de potencial eléctrico que permite el movimiento de los iones y su separación (Ávila, *et al.*, 2000).

Como respuesta a la presencia del campo eléctrico, los cationes migran hacia el cátodo y los aniones se dirigen al ánodo; sin embargo, en su trayectoria hacia los electrodos se interponen las membranas, las cuales actúan como una barrera permselectiva que permite o impide el paso de iones de acuerdo a su carga eléctrica. El grosor de las membranas varía de 0.1 a 0.2 mm.

En la figura 1.3 se esquematiza el proceso de electrodiálisis, en donde, las esferas verdes simbolizan a los aniones y las esferas azules a los cationes. Las barras en color verde y azul simulan las membranas de intercambio aniónico y catiónico respectivamente.

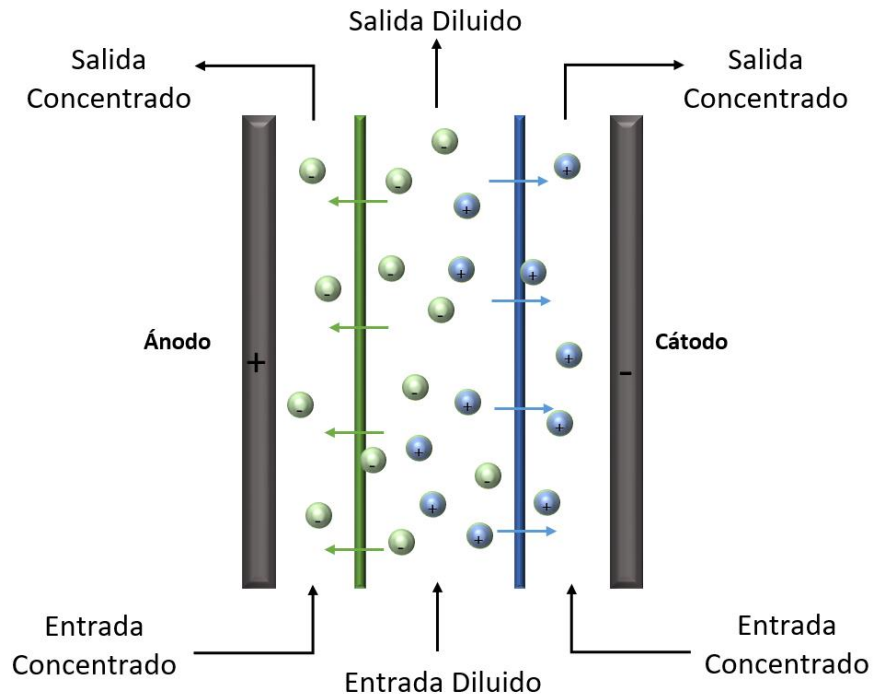


Figura 1.3 Esquema de electrodiálisis

A medida que transcurre el tiempo, uno de los compartimentos es despojado de iones (diluido), mientras que el otro adquiere una mayor concentración iónica (concentrado). En la zona de electrodos se hace circular un electrolito que permite establecer el campo eléctrico en el sistema (Alvarado, 2009).

1.5.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso difusivo de redistribución iónica que ocurre entre un material insoluble, capaz de intercambiar cationes o aniones, y una disolución conteniendo especies iónicas. Este proceso ocurre al existir una gradiente de potencial químico entre la disolución y el intercambiador iónico: el ion en la disolución se difunde hacia la superficie del intercambiador desplazando a las especies móviles de la resina, donde queda retenido como resultado de atracciones intermoleculares entre sitios fijos del intercambiador y el ion. (Alvarado, 2009)

Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son polímeros sintéticos que poseen una matriz, reticulada por acción de un agente entrecruzante y grupos funcionales fijos. (Alvarado, 2009). Como la concentración de grupos polares en la resina es un número finito, éstas tienen una capacidad definida de intercambio. La ventaja de las resinas de intercambio iónico es que tienen la habilidad para recuperar la capacidad original mediante el tratamiento con ácidos, bases o sales en solución (según la resina y el uso) que desplace los iones retenidos por la resina y los remplace por iones deseados. Este procedimiento se llama regeneración y se realiza cuando la resina agota su capacidad, permitiendo de esta manera utilizar la resina una y otra vez (Nevárez, 2009).

El grado de entrecruzamiento es un factor importante de controlar, ya que no sólo determina las propiedades mecánicas de la resina sino también su capacidad de hincharse (swelling) y de absorber agua. El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo la estructura.

El proceso de hinchamiento favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales (Grágeda y Grágeda, 2006).

La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH del fluido, la concentración de iones, la temperatura y la difusión; éste último factor está en función de la dimensión del ion, carga electrostática, temperatura, estructura y tamaño del poro de la resina (Grágeda y Grágeda, 2006).

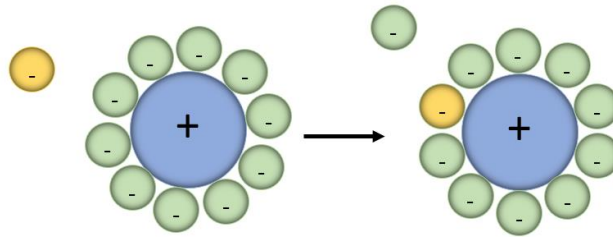


Figura 1.4 Representación del proceso de intercambio iónico

1.5.2.1 Cinética de adsorción

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio (Murillo *et al.*, 2011). Los modelos comúnmente empleados se describen a continuación e involucran la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y en un cierto tiempo (q_t), ambas se expresan en mg g^{-1} :

Pseudo primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado. (García, 2014). La ecuación no lineal del modelo se describe a continuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1.1)$$

Donde:

K_1 = Constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1})

t = Tiempo (min)

Pseudo segundo orden

Este representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie. (Pinzón-Bedoya *et al.*, 2009) La forma no lineal de este modelo se define mediante la ecuación:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (1.2)$$

Donde:

K_2 = Constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Elovich

El modelo de Elovich, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y, por ello, exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea (Cheung *et al.*, 2001). La ecuación no lineal que define este modelo es la que se presenta en la ecuación 1.3, donde q_t es la cantidad del metal extraído en el tiempo t , la constante α es la velocidad inicial de adsorción y la constante β está relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción. (Isern & Martínez, 2011)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\beta \alpha t) \quad (1.3)$$

Donde:

α = Velocidad inicial de adsorción ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

β = Constante de desorción (g mg^{-1})

Difusión intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que

conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. (Pinzón-Bedoya *et al.*, 2009). La forma no lineal se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{dif}\sqrt{t} \quad (1.4)$$

Donde:

k_{dif} = Constante de velocidad de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

1.5.2.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son la representación gráfica de la relación entre la cantidad adsorbida por una unidad de peso de adsorbente y la concentración de adsorbato restante en un medio de ensayo a una temperatura constante bajo condición de equilibrio. (Mittal *et al.*, 2007) Los modelos comúnmente empleados se describen a continuación:

Langmuir

Describe la superficie como homogénea asumiendo que todos los sitios de adsorción tienen igual afinidad con el adsorbato y que la adsorción en un punto no afecta la adsorción en el punto adyacente. (Mittal *et al.*, 2007) La ecuación no lineal para este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.5)$$

Donde:

C_e = Concentración en el equilibrio (mg L^{-1})

Q_o = Capacidad máxima de cobertura en monocapa (mg g^{-1})

b = Constante de Langmuir (L mg^{-1})

Freunlich

La ecuación de isoterma de equilibrio de Freundlich es una ecuación empírica utilizada para la descripción de la adsorción de múltiples capas con la interacción entre las moléculas adsorbidas. (Ramírez *et al.*, 2014) La forma no lineal de este modelo se define por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.6)$$

Donde:

K_F = Constante de Freunlich (mg g^{-1}) (L g^{-1})^{1/n} relacionado a la capacidad de adsorción

n = Constante de intensidad de adsorción en la isoterma de Freundlich (adimensional)

Redlich Peterson

Es un modelo híbrido que combina las isothermas de Langmuir y Freunlich, el cual incorpora 3 parámetros en una ecuación empírica. El modelo tiene una dependencia lineal sobre la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador para representar equilibrios de adsorción en un amplio intervalo de concentraciones que puede ser aplicado a sistemas homogéneos y heterogéneos. Se aproxima al modelo de Freunlich a altas concentraciones (cuando el exponente g tiende a cero) y está en concordancia con los límites bajos de concentración de la condición ideal de Langmuir (cuando el exponente g es cercano a 1). (Foo & Hammed, 2010)

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (1.7)$$

Donde:

K_R = Constante de isoterma de Redlich Peterson (L g^{-1})

a_R = Constante de Redlich-Peterson ($\text{L}^g \text{mg}^{-g}$)

g = Exponente de Redlich Peterson

1.5.3 Electrodesionización

La electrodesionización es un proceso continuo de producción de agua de alta pureza. En este proceso intervienen resinas de intercambio iónico, membranas semipermeables aniónicas y catiónicas alternadas y una corriente eléctrica continua entre dos electrodos (cátodo y ánodo) (Ruiz, 2014). El movimiento de iones es producido por un campo eléctrico creado por una fuente de energía externa, usando electrodos en los extremos del conjunto

de compartimientos. Cuando se aplica el campo eléctrico, los iones son atraídos a sus respectivos contra electrodos. (Figura 1.5)

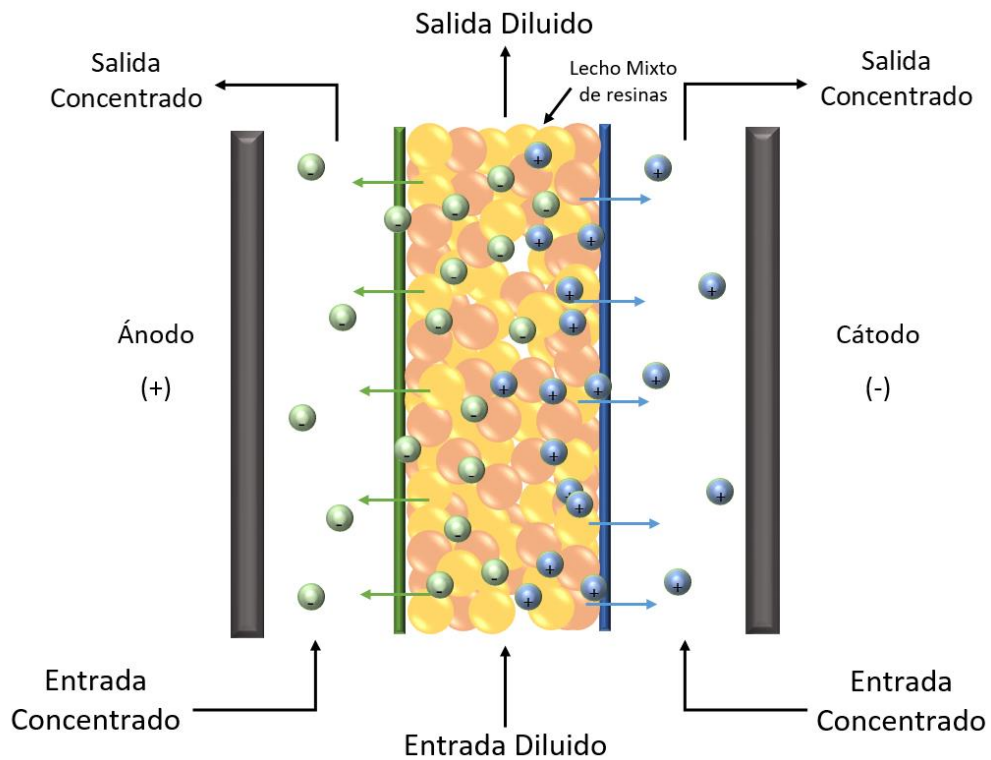


Figura 1.5 Esquema de proceso de electrodesionización

En el compartimiento de diluido, la membrana de intercambio catiónico está en dirección del cátodo (delimitando así, el compartimiento catódico) y la membrana de intercambio aniónico en dirección del ánodo, de modo que los aniones y cationes puedan atravesar las membranas respectivas en respuesta al potencial eléctrico. Los iones que atraviesan las membranas llegan a los compartimientos adyacentes. El resultado neto del proceso es la disminución de la concentración de iones en las celdas de diluido y el aumento de la concentración de iones en el compartimiento del concentrado (Jha y Grifford, 2004).

Las concentraciones de iones en el agua son bajas en la parte inferior del compartimiento del diluido o producto, por lo que el agua es ionizada en las zonas de alto voltaje y los protones e iones hidroxilo que se forman regeneran las resinas catiónicas y aniónicas,

respectivamente, haciendo que las resinas regeneradas “in situ” puedan continuar desionizando el agua. (Ruiz, 2014)

Actualmente, existen varios sistemas de electrodesionización en operación comercial para la producción de agua de alta pureza a capacidades que van desde menos que 0.1 hasta mayores a 1500 m³ h⁻¹. Probablemente la principal razón de su éxito comercial es que la electrodesionización es un proceso “verde” ya que sustituye los químicos peligrosos normalmente usados para regenerar las resinas de intercambio iónico por electricidad y de este modo elimina los residuos asociados a la regeneración de resinas. (Wood *et al.*, 2009) Los sistemas de electrodesionización generalmente son operados a corriente límite o a 10% arriba de este valor. El concepto de corriente límite se explica a continuación.

1.5.3.1 Corriente límite

Cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico a los electrodos de la celda de electrodesionización, se obtiene como respuesta una corriente eléctrica, que es el resultado de la velocidad a la que los iones están transportándose en el sistema. Al incrementar esta diferencia de potencial, la corriente también aumenta, como resultado de una mayor velocidad de transporte por parte de los iones que llegan a la membrana y cruzan a través de ella. Sin embargo, ya que la velocidad de transporte iónico es mucho mayor en la membrana con respecto a la disolución; este aumento de corriente alcanza un punto donde la concentración de los iones en la interfase membrana-solución decrece, al grado que un subsiguiente aumento del campo eléctrico produce una disociación de agua, debido a que los iones existentes en la interfase membrana solución son insuficientes para transportar la cantidad de corriente que circula, y es así, que los iones H⁺ y OH⁻, productos de la disociación del agua comienzan a conducir la corriente eléctrica. La corriente, en ese punto, recibe el nombre de corriente límite. (Alvarado, 2009)

Suele emplearse el término de densidad de corriente límite para referirse a la corriente límite por unidad de área y es un parámetro importante en el diseño de construcción y como parámetro de operación en las celdas de electrodiálisis, usualmente depende de las

propiedades de la membrana, construcción de la celda de electrodiálisis y varios parámetros operacionales como la velocidad de flujo y concentración de la solución diluida. La densidad de corriente límite es determinada experimentalmente a partir de una curva potencial vs. corriente (curva de polarización), obtenida en el proceso de electrodiálisis con la solución a tratar. (Medina, 2009). A pesar de que existe este tipo de equipos disponibles en el mercado, se limita la aplicación de las celdas de electrodesionización únicamente para purificar agua, esto se debe a una mala evaluación de los fenómenos de transporte aplicados a las celdas de electrodesionización como: la relación entre la intensidad de disociación de agua y el estado iónico de las resinas, la relación de la regeneración de las resinas en la electro-migración de los iones y la relación entre el estado iónico de las resinas y el porcentaje de remoción de contaminantes. (Martínez, 2016).

1.5.4 Estudios de remoción de contaminantes mediante electrodesionización

Los sistemas de electrodesionización comercialmente disponibles se han diseñado para remover iones Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} del agua principalmente, sin embargo, esta tecnología también ha sido aplicada para la remoción de iones como el cobre, en la que Özgür *et al.*, (2011) emplearon una celda de 3 compartimientos con un área efectiva de membranas de 10.2 cm^2 y una concentración inicial de Cu^{2+} de 25 mg L^{-1} reduciendo esta cantidad hasta 1.27 mg L^{-1} . También se han realizado estudios de remoción de cromo, en los que destaca el trabajo de Xing, *et al.*, (2009) donde se utilizaron concentraciones iniciales entre 40 y 100 mg L^{-1} de Cr(VI) . Las concentraciones finales en el efluente tratado fueron de 0.09 - 0.49 mg L^{-1} . La eficiencia de corriente estuvo entre el 16.1 y el 18.8% y el consumo energético varió de 4.1 - $7.3 \text{ kWh/mol Cr(VI)}$.

Dermentzis (2009), empleó una solución de 100 mg L^{-1} de Níquel simulando el efluente de una industria de galvanoplastia en una celda de electrodesionización. La concentración final en el compartimiento de diluido fue $<1 \text{ mg L}^{-1}$ empleando una densidad de corriente de 30 Am^{-2} .

1.5.5 Estudios de remoción de arsénico mediante electrodesionización

La remoción de arsénico mediante electrodesionización ha sido escasamente estudiada. Recientemente Lee *et al.*, (2017) llevó a cabo experimentos de remoción inyectando una solución de 10 mg L^{-1} de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en una celda de 3 compartimientos. El área efectiva de las membranas fue de 24 cm^2 . Se utilizó un lecho mixto de resina en proporción 1:1 como capacidad de intercambio total. Se comparó la eficiencia de dos celdas, una celda “envejecida”, que ha sido usada a diferentes potenciales por 200 horas y una celda “fresca” o recién preparada. En ambos casos se varió el potencial de 0.8 a 5.2 V, aumentando 0.2 V cada 3 horas (66 horas en total) para investigar el nivel de saturación de la celda. En cada valor de potencial se analizó la conductividad, la concentración de iones y el pH de cada compartimiento. El caudal de alimentación se mantuvo fijo y bajo esta condición, los tres parámetros principales que afectaron la eficiencia del proceso fueron el nivel de saturación de la resina, el voltaje de celda y la edad de la celda. Es decir, se mostró una mayor eficiencia a alto voltaje, baja edad de celda y bajo nivel de saturación. El consumo energético varió de 0.8 a 1.5 kWh/m^3 .

Unos meses después fue publicado un estudio por Ortega *et al.*, (2017), en el cual, se empleó una celda de 5 compartimientos. El compartimiento central fue delimitado con membranas aniónicas y empacado con lecho de resinas aniónicas. Los compartimientos de enjuague electrolítico fueron delimitados con membranas catiónicas. Se varió la concentración inicial de arsénico (2.1, 5.0, 6.9, 10, 13.5 y 15.0 mg L^{-1}) así como el potencial de celda (5, 10, 15 y 20 V). Se empleó un ánodo de Ti/Pt y un cátodo de acero inoxidable. La concentración final de estos experimentos fue $<10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ al cabo de 400 minutos. Se obtuvo una eficiencia de corriente entre 8.2 a 47.7 % y un consumo energético entre 7.5 y 63.9 kW h por kg de arsénico (V) removido.

Capítulo 2

Pregunta de investigación

¿Es posible remover el As (V) presente en aguas sintéticas a concentraciones por debajo de 0.025 mg L^{-1} empleando el proceso de electrodesionización?

Capítulo 3

Objetivos

Objetivo general

- Caracterizar e instrumentar la remoción de arsénico presente en aguas sintéticas mediante la técnica de electrodesionización empleando dos resinas aniónicas disponibles comercialmente: Amberlite IRA-900 y ASM-10-HP.

Objetivos específicos

- Establecer una técnica de análisis químico para cuantificar el decaimiento de la concentración de arsénico durante las pruebas de remoción.
- Sintetizar y caracterizar el ánodo del electrodesionizador
- Determinar las isotermas de adsorción en presencia de As(V) para las resinas aniónicas
- Construir la celda de electrodesionización, empleando componentes comerciales de resinas, membranas y electrodo catódico
- Determinar la densidad de corriente límite de operación del electrodesionizador
- Evaluar la cinética de remoción del electrodesionizador a diferentes condiciones experimentales (tipo de resina, corriente aplicada)
- Evaluar la eficiencia de remoción de arsénico del electrodesionizador a diferentes condiciones experimentales (tipo de resina, corriente aplicada)

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1 Intercambio iónico

4.1.1 Selección de resinas de intercambio iónico

Se eligieron las resinas Amberlite IRA-900 y Amberlite IR-120 (ambas de Sigma-Aldrich) en función de su amplia disponibilidad comercial y a que han sido utilizadas previamente en estudios de electrodesionización, mientras que la resina ASM-10-HP (de Resintech) se eligió por su alta selectividad con los iones arsenicales. En la tabla 4.1 se enlistan las principales características de las resinas de intercambio iónico. Se desconoce el grupo funcional de la resina ASM-10-HP pero se sabe que contiene óxidos de hierro disperso en el polímero.

Tabla 4.1 Características de resinas de intercambio iónico

Resina comercial	Tipo	Matriz	Grupo funcional	Ion móvil	Capacidad de intercambio (Eq L ⁻¹)	Tamaño de partícula (mm)
Amberlite IRA-900	Aniónica. Macroporosa	Estireno divinilbenceno	Trimetilamina [N(CH ₃) ₃]	Cl ⁻	≥ 1.00	0.6-0.8
Amberlite IR-120	Catiónica. Gel	Estireno divinilbenceno	Sulfonato (SO ₃ ⁻)	Na ⁺	≥ 2.00	0.65-0.82
ASM-10-HP	Aniónica. Gel	Estireno divinilbenceno	No especificado	Cl ⁻	≥ 1.00	0.6-0.8

4.1.2 Activación de resinas

Las resinas aniónicas fueron activadas sumergiéndolas en una solución 0.1M de hidróxido de sodio por 1 hora a agitación constante de 400rpm, posteriormente la resina se filtró y se enjuagó 2 veces en agua destilada, cada enjuague fue de 30 minutos con la agitación antes mencionada. Por último, la resina se filtró y se secó a 50°C. Para la resina catiónica se siguió el procedimiento anterior, pero empleando una solución 0.1M de ácido clorhídrico en vez de hidróxido de sodio.

4.1.3 Cinéticas de adsorción

Se colocaron 0.1 g de resina en 12 viales, a los que posteriormente se les agregaron 10mL de una solución de 50ppm de arsénico a cada uno. La solución de arsénico se preparó empleando arseniato de sodio (reactivo Meyer 98.0-102% de pureza) y agua desionizada. Estos viales fueron colocados y mantenidos en un agitador orbital Scientific CVP-2000P por 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos, pasado estos tiempos, se separó el líquido de la resina mediante filtración. El arsénico remanente fue cuantificado por espectroscopía de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS). Una vez teniendo estos datos, se ajustaron a modelos cinéticos Elovich, difusión intrapartícula, pseudo primer y pseudo segundo orden. El pH resultante de la solución fue de 7.8, el cual no se modificó para evitar agregar iones que generen incertidumbre en el proceso. Este valor de pH se mantuvo en todos los experimentos.

4.1.4 Isotermas de adsorción

Se agregaron 10mL de solución de arseniato de sodio con diez diferentes concentraciones: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 ppm de As a viales que contenían 0.1g de resina y se mantuvieron en un agitador orbital Scientific CVP-2000P por 72 h. Se ajustó el pH a 7.8 unidades utilizando un multiparámetro Oakton 510. Pasado este tiempo, el contenido fue filtrado y se cuantificó el arsénico remanente mediante espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito. Los datos obtenidos fueron ajustados a modelos lineales y no lineales de isotermas de adsorción.

4.2 Electrodesionización

4.2.1 Construcción de celda de electrodesionización en continuo

La celda consiste en dos placas de acero inoxidable a los extremos (13 x 8 x 1.9 cm), las cuales brindan soporte al resto de las piezas. De forma consecutiva a estas placas, le siguen dos placas de polipropileno, que soportan al ánodo (titanio) y al cátodo (acero inoxidable). Al centro de la celda se ubican 3 placas de polipropileno o distribuidores de flujo (3 x 8 x 0.48 cm). El espacio entre el ánodo y la membrana aniónica se designa como compartimiento anódico de concentrado (CA), mientras que el espacio entre el cátodo y la membrana catiónica, conforma el compartimiento catódico de concentrado (CC). En estos espacios es en donde se concentran los aniones y cationes respectivamente que han migrado por efecto de la imposición de la corriente eléctrica. El lecho mixto de resinas es empacado en el distribuidor de flujo central (compartimiento de diluido o CD).

La solución problema es alimentada por un orificio en la parte lateral inferior de la placa central (CD), inunda ascendentemente el lecho y emerge por la parte lateral superior., mientras que el electrolito soporte es alimentado en la parte inferior y recuperado en la parte superior de forma perpendicular a las placas. En la siguiente figura (4.1) se esquematiza la disposición de los componentes de celda:

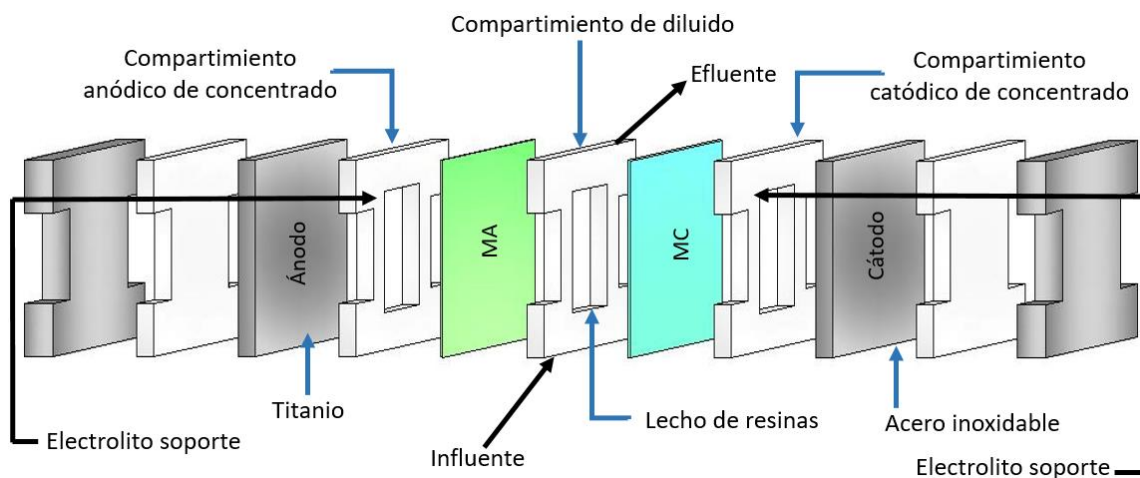


Figura 4.1 Esquema de celda de electrodesionización

Entre las placas, los electrodos y las membranas se colocaron empaques de silicon rojo para mejorar la compactación y evitar fugas del líquido. La celda ensamblada y sus respectivas conexiones se esquematiza en la Figura 4.2.

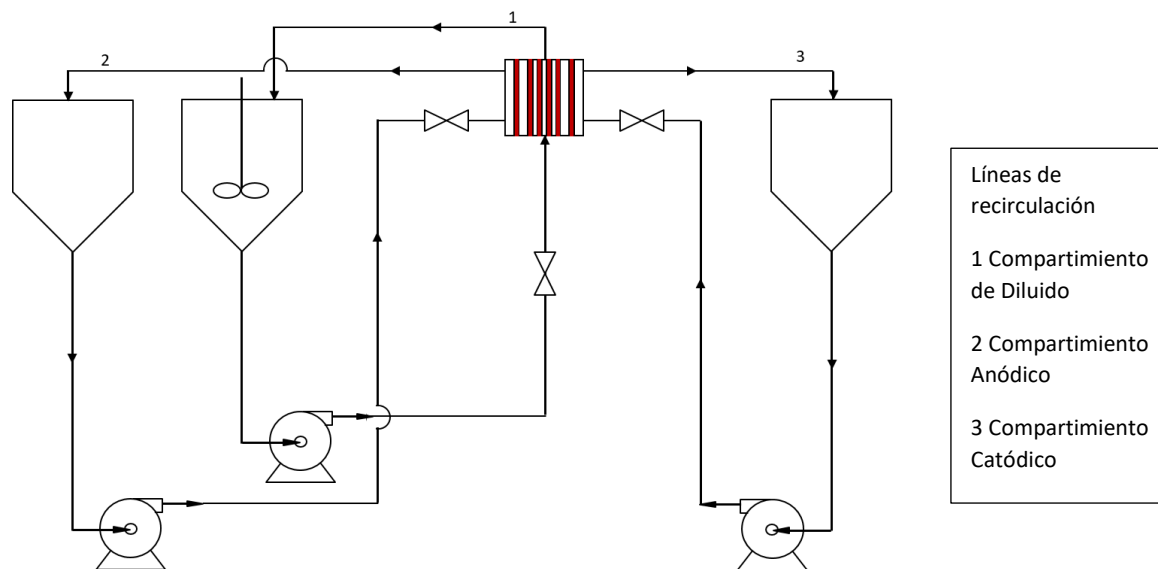


Figura 4.2 Esquema del sistema de EDI, celda, contenedores y líneas de recirculación

Las líneas de recirculación fueron montadas con tubería y conexiones de PVC de $\frac{1}{4}$ ". Se emplearon bombas centrífugas Little Giant 1-aa-md para impulsar el fluido. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel (SCE) conectado al compartimiento de diluido mediante un puente salino de KCl saturado.

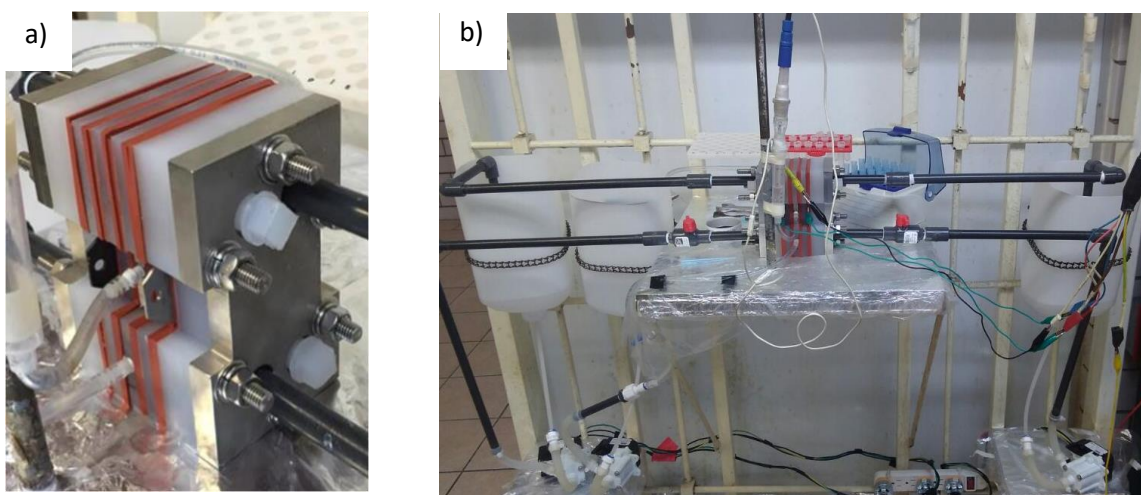


Figura 4.3 Fotografía de: a) Celda ensamblada y b) Sistema completo de electrodesionización.

4.2.2 Síntesis de ánodo dimensionalmente estable (DSA)

Se optó por la utilización de un ánodo dimensionalmente estable a base de una placa de titanio, el cual fue recubierto con catalizadores (óxidos de rutenio e iridio) que favorezcan la oxidación del agua, y de esta forma, la regeneración “in situ” de las resinas de intercambio iónico.

Decapado físico: Sandblasting

Se realizó un decapado físico a la placa de titanio mediante Sandblasting, la cual es una técnica abrasiva que consiste en impactar granalla de acero sobre la superficie del electrodo con el fin de remover impurezas y aumentar su área superficial.

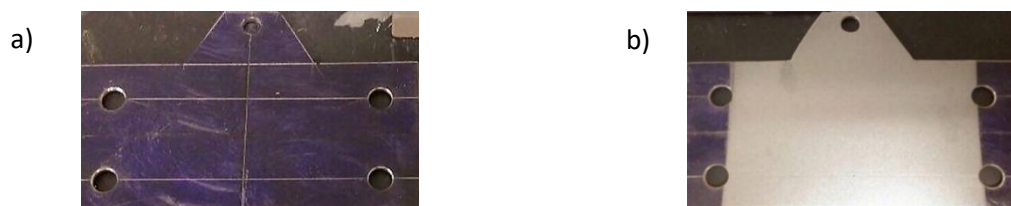


Figura 4.4 Electrodo de titanio a) antes y b) después del decapado físico

Decapado químico

El electrodo se sumergió en ácido oxálico al 10% durante 30 minutos con agitación y temperatura de 60°C para eliminar óxidos de hierro, grasas y otras impurezas.

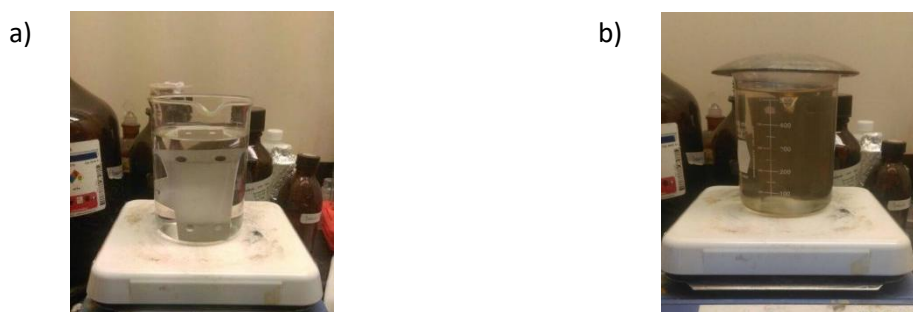


Figura 4.5 Electrodo de titanio a) antes y b) después del decapado químico

Recubrimiento metálico por el Método de precursor polimérico (Pechini)

Se recubrió la placa de titanio empleando una solución precursora compuesta por Etilenglicol-Ácido cítrico-Rutenio-Iridio en proporción molar 16:0.12:0.0222:0.0074 mediante el método de Pechini, el cual consiste en depositar capas delgadas de la solución precursora con un pincel de pelo de camello, evaporar el etilenglicol en una estufa a 60°C y calcinar a 400°C para remover la materia orgánica y fijar los óxidos metálicos.



Figura 4.6 Electrodo de Ti/RuO₂-IrO₂

4.3.3 Activación de membranas

Las membranas catiónicas y aniónicas fueron inmersas en una solución 0.1N de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio respectivamente durante 24 h. Transcurrido el tiempo, se enjuagaron y se sumergieron en probetas llenas de agua desionizada hasta su uso en el electrodesionizador.

4.3.4 Determinación de densidad de corriente límite

Para llevar a cabo la determinación de este parámetro se empleó la reacción de oxidación del agua. Para ello, se montó una celda electroquímica típica que consistió de: un ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés) ó acero inoxidable 316 como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo, y un electrodo de calomel saturado (SCE, escala vs hidrógeno) como referencia. Se empleó 0.1 M Na₂SO₄ como electrolito soporte.

La celda se conectó a un potenciostato Biologic VMP3 y se realizó una voltamperometría cíclica realizada en este sistema, con una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.

4.3.5 Pruebas de remoción de As(V) en la celda de electrodesionización

Debido a que no es posible conocer con exactitud el valor de la densidad de corriente límite para operar el electrodesionizador mediante un modelo (complejidad debido a la presencia del medio poroso), y únicamente se cuenta con la estrategia experimental descrita en la sección 4.3.4, se procedieron a realizar pruebas de remoción del As(V) por encima y debajo de la densidad de corriente límite, como se describe a continuación:

- Densidad de corriente límite
- 10% debajo de la densidad de corriente límite
- 10% arriba de la densidad de corriente límite corriente límite

Estas pruebas se llevaron a cabo empacando 10 g de resina catiónica y 20 g de resina aniónica (proporción 1:1 capacidad máxima de adsorción en mEq mL^{-1}) y se recirculó 1 L de una solución de 50ppm de As a un caudal de 10 mL min^{-1} en el compartimiento de diluido, mientras que en los compartimientos anódico y catódico se recirculó una solución 0.1 M de Na_2SO_4 como electrolito soporte a un caudal de 150 mL min^{-1} . Vale la pena resaltar, que la concentración inicial de As (50 mg L^{-1}) es la más alta que se haya reportado para algún otro estudio experimental que se haya realizado a nivel laboratorio. Esta alta concentración de arsénico fue elegida por que ha sido reportada en la región de Matehuala, en San Luis Potosí, con coordenadas 332784 X, 2617528 Y, que ha sido ampliamente estudiada por del Instituto Potosino de Investigación científica y tecnológica (IPICYT). Como ejemplo, se citan nuevamente los trabajos de investigación de Martínez y colaboradores (2012) y de Mendoza (2016) en donde se podrá encontrar más información al respecto.

Los experimentos de EDI se efectuaron por 12 h cada uno. Se determinó el pH, la conductividad y el potencial de óxido reducción en cada compartimiento y se muestrearon los reservorios del compartimiento anódico y el de diluido a distintos tiempos para cuantificar la cantidad de arsénico mediante GFAAS.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1 Cinética de adsorción de Amberlite IRA-900

La Figura 5.1 muestra los datos experimentales (círculos) y los ajustes a modelos cinéticos no lineales (líneas continuas) obtenidos para la resina IRA-900. Como se puede observar, la resina adsorbe una gran cantidad de arsénico a tiempos cortos menores a 20 min y, posteriormente, entra en una etapa de transición donde adsorbe cantidades del contaminante menores, hasta llegar a un estado estacionario aproximadamente a tiempos mayores de 120 min, donde se obtiene una q_t máxima de aproximadamente $4.98 \pm 0.15 \text{ mg g}^{-1}$. El modelo cinético de Elovich fue el que describió mejor la tendencia experimental tal como indican los valores de CHI cuadrada (χ^2) y el coeficiente R^2 en la tabla 5.1.

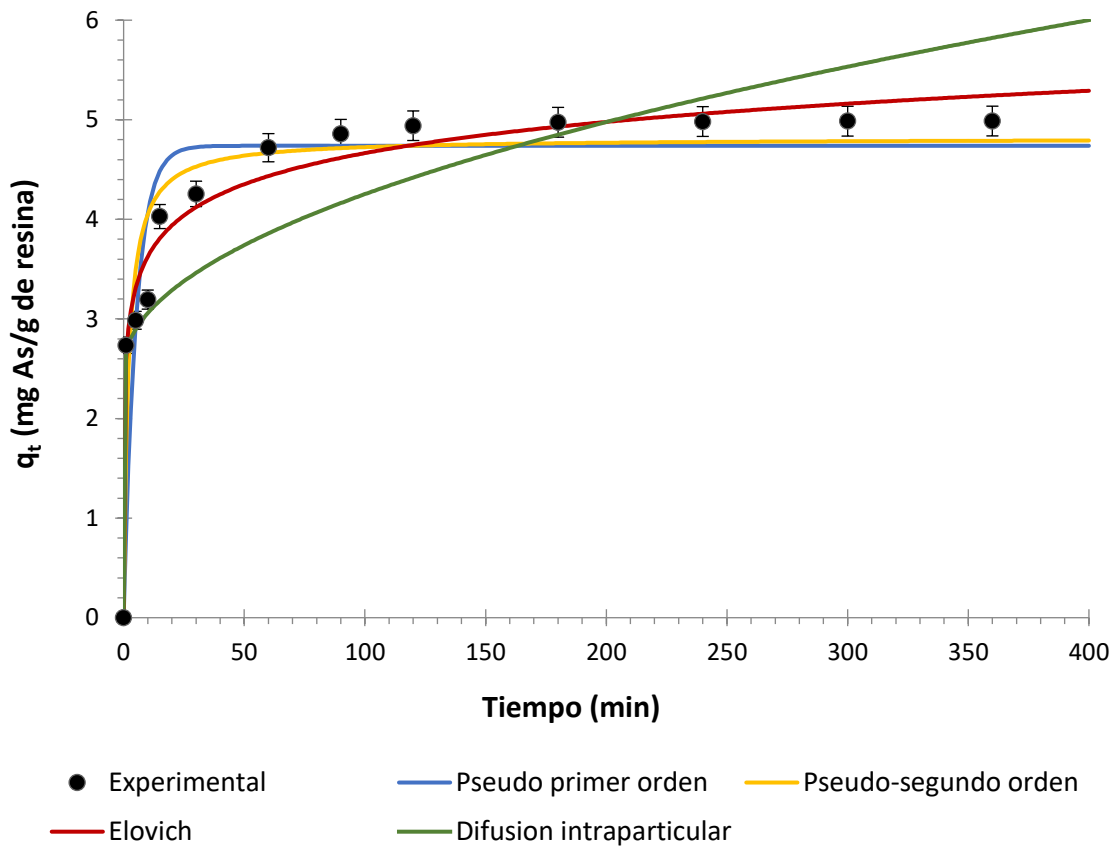


Figura 5.1 Ajuste de modelos cinéticos no lineales de adsorción con resina Amberlite IRA-900

El modelo de Elovich se basa en un mecanismo de reacción de segundo orden, y se refiere a procesos quimisorptivos sobre superficies heterogéneas. Para este modelo, los valores de las constantes son: $\alpha = 138.53 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $\beta = 2.215 \text{ g mg}^{-1}$. Tal como se menciona en el apartado 1.5.2.1, la constante α se relaciona con la velocidad inicial de adsorción y β con la superficie cubierta en multicapa y la energía de activación por quimisorción.

Tal como lo describe Cortés (2007), el mecanismo de quimisorción consiste en una producción cuasiexplosiva de sitios activos al contacto con el adsorbato, seguido de un decaimiento casi espontáneo de los sitios, resultando en una concentración de sitios en estado estable “inicial” cuya etapa es marcada por una cantidad de soluto que se adsorbe “instantáneamente”. A partir de este punto, ocurre una adsorción lenta y el correspondiente declive exponencial en la velocidad de adsorción. Lo cual explica que la mayor cantidad de arsénico es adsorbida a tiempos cortos.

Tabla 5.1 Valores de χ^2 , R^2 y constantes de cada modelo cinético no lineal de adsorción con resina Amberlite-IRA-900

Amberlite IRA-900				
Pseudo primer orden				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	4.739	0.461	0.780	5.075
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.194			
Pseudo segundo orden				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	4.814	0.227	0.892	2.498
$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0.110			
Elovich				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	138.530	0.060	0.972	0.663
$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	2.215			
Difusión intraparticular				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
$K_{dif} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}\text{)}$	0.175	0.928	0.560	10.207

5.2 Cinética de adsorción de ASM-10-HP

En la figura 5.2 se muestran los datos experimentales y los ajustes a los modelos cinéticos de la resina ASM-10-HP. Se observa un comportamiento creciente del arsénico adsorbido a tiempos cortos, seguido de la disminución de adsorción y un estado estacionario que se alcanza aproximadamente a tiempos mayores de 120 min, donde se obtiene una q_t de aproximadamente $4.85 \pm 0.15 \text{ mg g}^{-1}$.

A tiempos inferiores a 20 minutos, los datos se ajustan al modelo de difusión intraparticular, sin embargo, a partir de este tiempo, el modelo denota valores sub y sobre estimados que generan una mayor suma de errores cuadrados, y, por lo tanto, lo hacen inapropiado. Conforme avanza el tiempo, los datos experimentales muestran una buena correlación con el modelo de Elovich, lo cual puede constatarse en la tabla 5.2 a través de los valores de χ^2 y R^2 . En esta tabla también se incluyen las constantes de cada modelo.

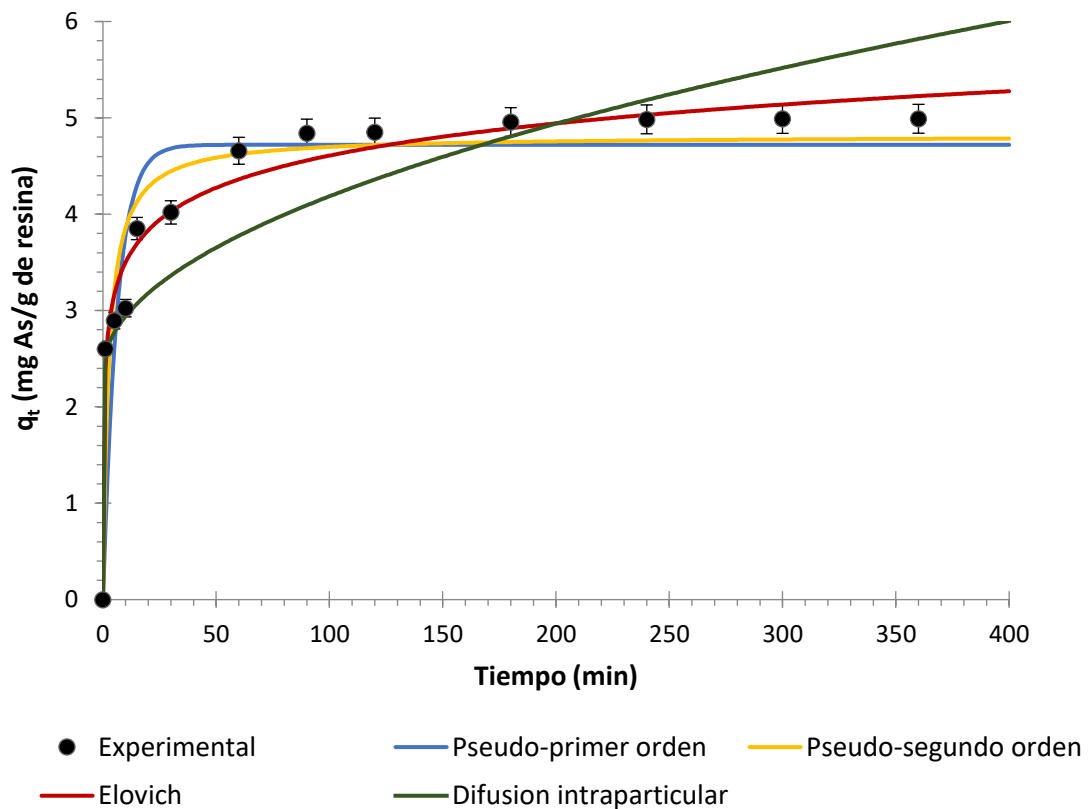


Figura 5.2 Ajuste a modelos cinéticos no lineales de adsorción con resina ASM-10-HP

Tabla 5.2 Valores de χ^2 , R^2 y constantes de cada modelo cinético no lineal de adsorción de resina ASM-10-HP

ASM-10-HP				
Pseudo primer orden				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
q_e (mg g ⁻¹)	4.720	0.474	0.779	5.209
K_1 (min ⁻¹)	0.161			
Pseudo segundo orden				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
q_e (mg g ⁻¹)	4.185	0.252	0.882	2.771
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.083			
Elovich				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	68.540	0.058	0.973	0.644
β (g mg ⁻¹)	2.075			
Difusión intraparticular				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
K_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0.182	0.843	0.607	9.275

Para ambas resinas, el modelo de Elovich es el mejor ajuste. Si se comparan los valores de las constantes α y β de este modelo para cada resina:

$$\alpha = 138.530 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (Amberlite IRA-900)} > \alpha = 68.540 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (ASM-10-HP)}$$

$$\beta = 2.215 \text{ g mg}^{-1} \text{ (Amberlite IRA-900)} > \beta = 2.075 \text{ g mg}^{-1} \text{ (ASM-10-HP)}$$

Se puede constatar que IRA-900 tiene una mayor velocidad inicial de adsorción (lo cual describe la constante α), además de una mayor cantidad de grupos funcionales disponibles para la adsorción en su superficie (lo cual involucra la constante β), por lo que se espera que esta resina tenga un mejor desempeño cinético.

5.3 Isoterma de adsorción de Amberlite IRA-900

En la figura 5.3, se muestran los datos experimentales de la resina Amberlite IRA-900 y el ajuste a los modelos no lineales de isothermas. Los valores de las constantes de los modelos y sus respectivos coeficientes χ^2 y R^2 se indican en la tabla 5.3.

El análisis de error indica que Freundlich es el modelo más adecuado para representar el equilibrio del proceso de adsorción de la resina Amberlite IRA-900. Este resultado es congruente al ajuste del modelo de cinética de Elovich obtenido previamente, ya que hace referencia a procesos de quimisorción en sistemas heterogéneos. Por el contrario, Langmuir es el modelo que presenta una menor correlación y un mayor error, lo que lo hace un modelo inapropiado para describir este proceso.

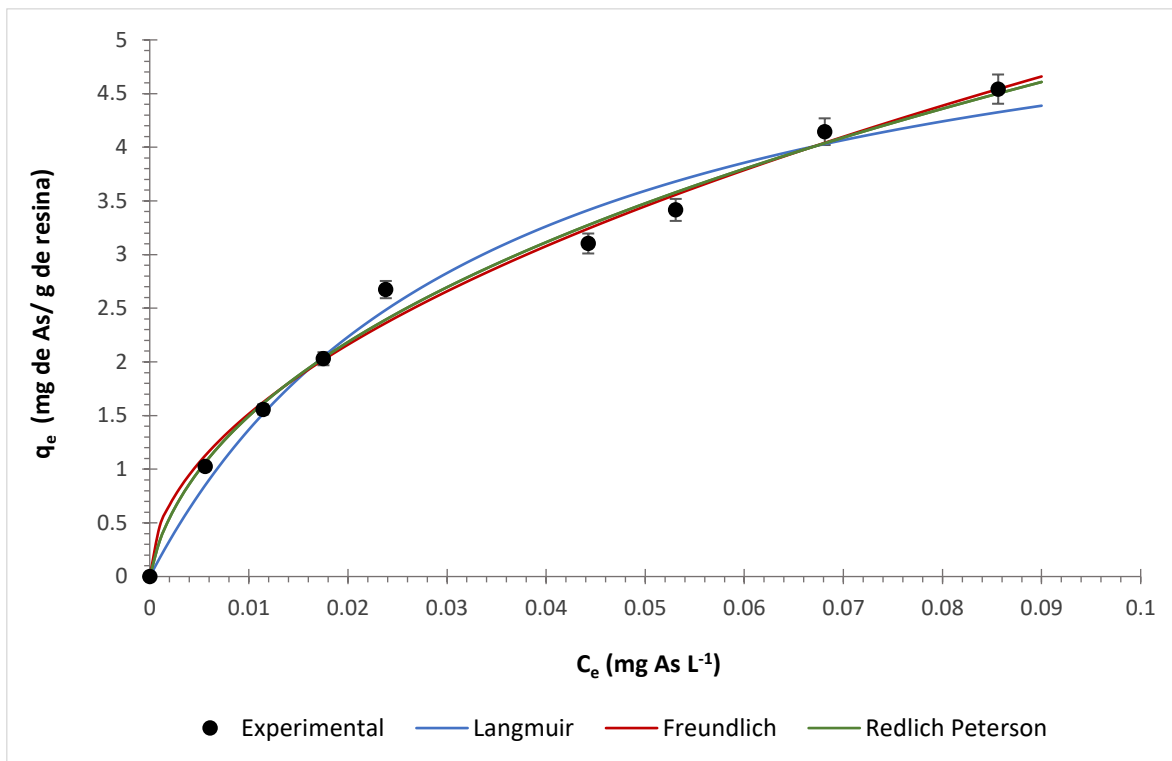


Figura 5.3 Isoterma de adsorción y ajustes de modelos no lineales de resina Amberlite IRA-900

Del modelo de Freundlich, es necesario mencionar que la constante K_F hace referencia a la capacidad de adsorción de la resina y el coeficiente “n” está relacionado con la intensidad de la adsorción. Masel (1996), indica que valores de “n” entre 2 y 10, indican una buena intensidad de adsorción. Para nuestro sistema, tal como se exhibe en la tabla 5.3, “n”= 1.957, lo cual, sitúa a este valor en el límite inferior, es decir, se sugiere que la capacidad de adsorción es baja, pero no lo suficiente para considerarse interacción por fisisorción entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 5.3 Valores de χ^2 y R^2 de cada modelo no lineal de isoterma de adsorción para la resina Amberlite IRA-900

Amberlite IRA-900				
Langmuir				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
Q_0 (mg g ⁻¹)	6.056	0.042	0.981	0.295
b (dm ³ mg ⁻¹)	29.201			
Freundlich				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
K_F ((mg g ⁻¹) (dm ³ g ⁻¹) ^{1/n})	15.947	0.023	0.989	0.162
n (adimensional)	1.957			
Redlich Peterson				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
aR (L ^{β} mg ^{-β})	42.067	0.025	0.989	0.152
kR (L mg ⁻¹)	583.377			
g	0.581			

5.4 Isoterma de adsorción de ASM-10-HP

En la figura 5.4 aparecen los resultados experimentales de la resina ASM-10-HP y los ajustes de los modelos no lineales de isoterma. En la tabla 5.4 se comparan los coeficientes χ^2 y R^2 de cada modelo, el mejor ajuste corresponde al modelo de Langmuir, del cual, Ortega y Núñez (2002) indican:

- que la superficie es homogénea
- que tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura)
- todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas

Son 10 los datos experimentales presentados en la gráfica, de los cuales, aquellos que corresponden a bajas concentraciones (<0.01 mg As L⁻¹), son los que tienen una buena correlación con el modelo de Langmuir y Redlich-Peterson, mientras que los datos de q_e a

concentraciones entre 0.02 y 0.04 mg As L⁻¹ siguen la tendencia del ajuste de Freundlich. A pesar de que el modelo de Langmuir se ajusta para describir el equilibrio de adsorción a bajas concentraciones, existe una contraposición con el modelo cinético seleccionado (Elovich) ya que la isoterma de Langmuir describe procesos de fisorción en superficies homogéneas y la cinética de Elovich indica heterogeneidad en superficies y adsorción por quimisorción. Debido a esta incongruencia, se analizó el modelo de Redlich Peterson, el cual, también muestra una correlación aceptable dados sus valores de χ^2 y R^2 , y que, además, combina y corrige aspectos de los modelos de Langmuir y Freundlich. Este modelo indica, que cuando los valores de las constantes K_R y a_R son mayores a 1 y g menor a 1, significa que el modelo de Freundlich describe mejor la adsorción en el equilibrio de nuestro sistema.

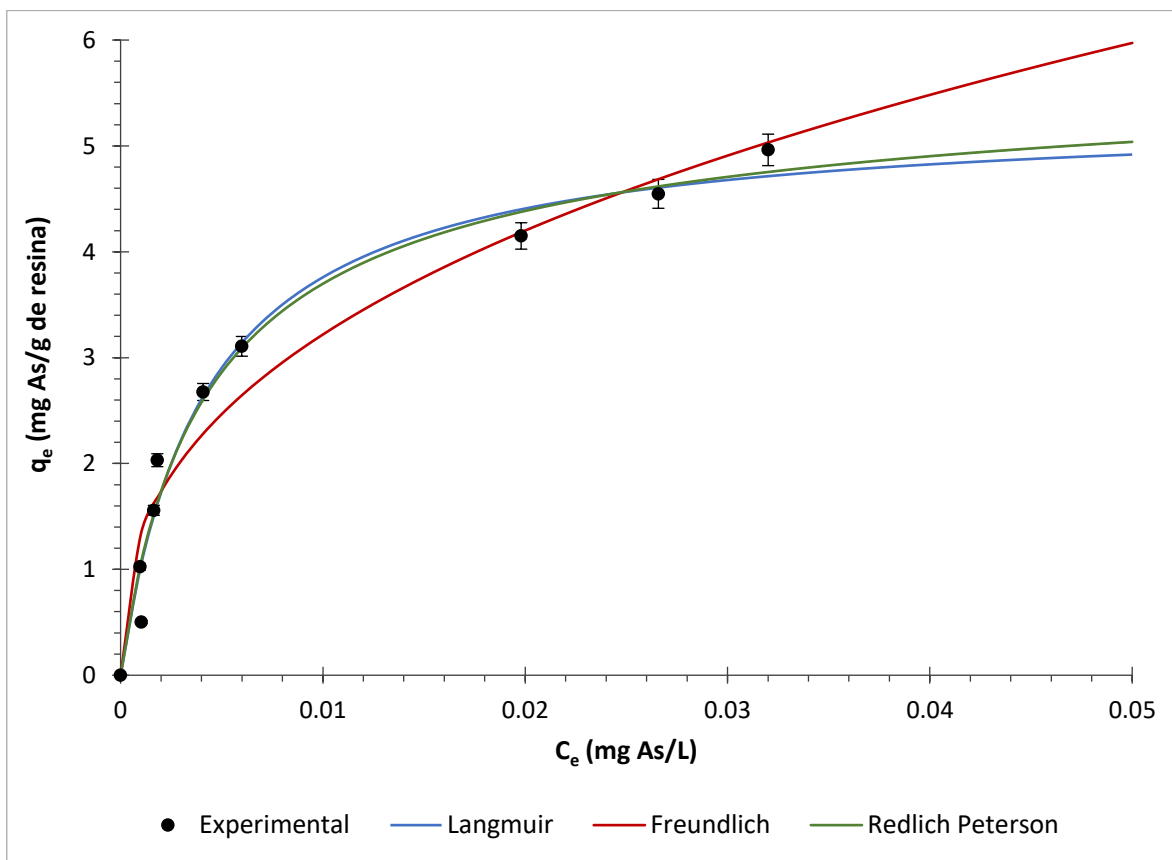


Figura 5.4 Isoterma de adsorción y ajustes de modelos no lineales de resina ASM-10-HP

Tabla 5.4 Valores de χ^2 y R^2 de cada modelo no lineal de isoterma de adsorción para la resina ASM-10-HP

ASM-10-HP				
Langmuir				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
Q_0 (mg g ⁻¹)	5.329	0.077	0.974	0.614
b (L mg ⁻¹)	239.413			
Freundlich				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
K_F ((mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ^{1/n})	18.878	0.165	0.945	1.370
n (adimensional)	2.603			
Redlich Peterson				
Constante	Valor	χ^2	R^2	SSE
aR (L ^g g ^{-g})	221.068	0.101	0.960	0.605
kR (L mg ⁻¹)	1374.415			
g	0.955			

Densidad de corriente límite

Como se puede observar en la figura 5.5, para el caso del electrodo de acero, existe una corriente fluyendo aproximadamente a potenciales de 1.4 V, lo cual indica que se está llevando a cabo la oxidación del agua ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$), debido a que no existe otra especie electroactiva que pudiera reaccionar en este intervalo de potencial. Para un potencial de 1.6 V, se alcanza un valor de corriente de 0.255 mA cm⁻². Por otra parte, un comportamiento similar es observado sobre el DSA, con la diferencia de que la densidad de corriente comienza a fluctuar de manera considerable a potencial de 1 V, además de que la corriente alcanzada a potencial de 1.6 V es igual a 1.795 mA cm⁻². Esto indica que el ánodo dimensionalmente estable es mucho más catalítico que el acero, para llevar a cabo la oxidación del agua. Cuando el barrido es invertido hacia valores de potencial más negativos, se describe una similitud en la actividad catalítica sobre estos materiales, solo que la reacción que está ocurriendo se asocia con la reducción de H⁺ ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Lo anterior sugiere que el DSA es un material más apropiado para emplearse dentro del electrodesionizador, ya que contribuiría significativamente a reducir el sobrepotencial anódica de la celda, y en consecuencia su consumo energético.

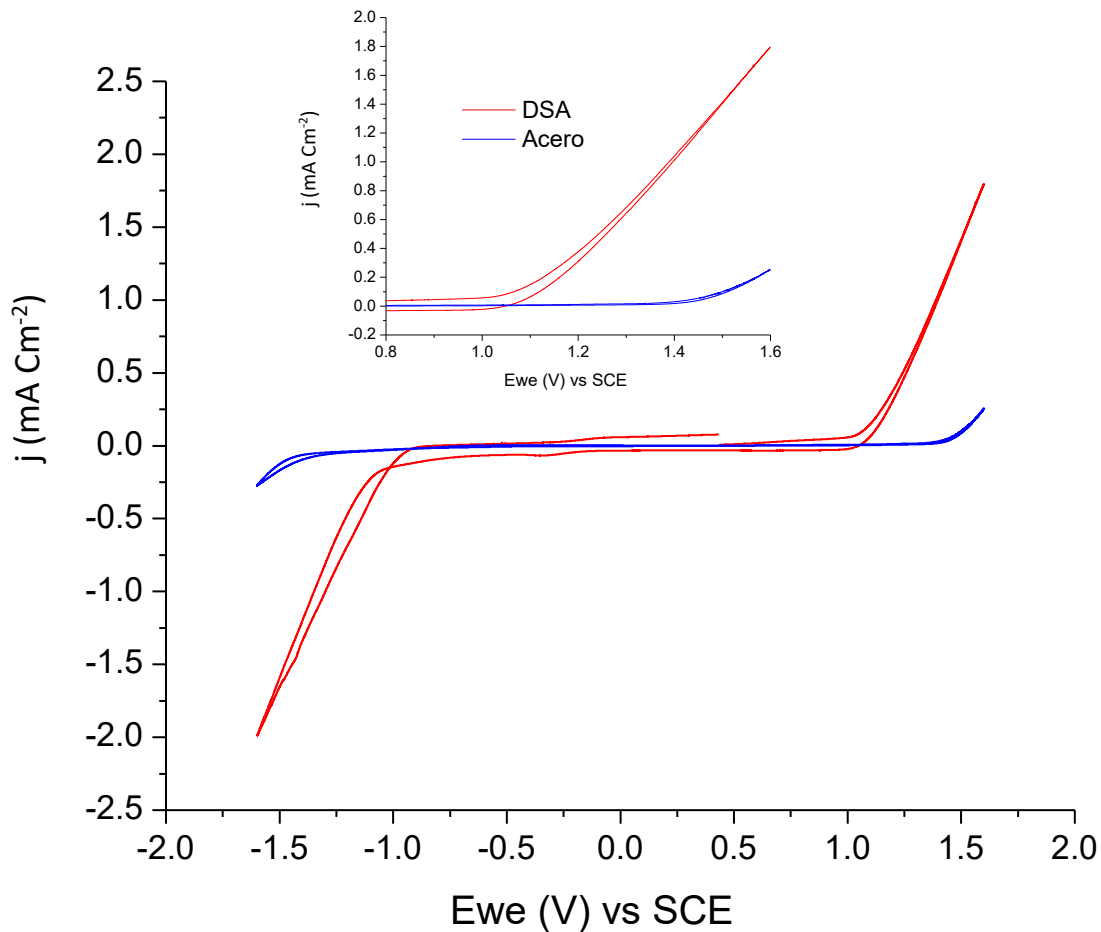


Figura 5.5 Voltamperometría cíclica de DSA y ánodo de acero

La Figura 5.6 presenta la gráfica de corriente muestreada para el sistema anteriormente descrito, donde se observan tres regiones de control de la corriente. La primera ($0.9 \text{ V} < E < 1.5 \text{ V}$), donde se obtiene una relación lineal de la corriente en función del potencial, sugiere que se lleva a cabo la reacción de oxidación del agua, y que la velocidad de reacción depende de la transferencia de los iones (caída ohmica) en el sistema, debido a que el agua no está controlada por el transporte de masa. En sí la pendiente indica una relación de acuerdo a la ley de Ohm. En línea con este resultado, a mayor corriente en esta primera región, mayor transferencia de iones de As(V) , que es el proceso de interés en electrodesionización, bajo la premisa de que los iones de arsénico no se están transformando electroquímicamente. En la segunda región, se forma una corriente

pseudoestacionaria que indica la máxima densidad de corriente (densidad de corriente límite) a la que puede ocurrir la oxidación del agua y el movimiento de los iones en el campo eléctrico impuesto por los dos electrodos. De esta forma, se puede seleccionar un valor inicial para operar el electrodesionizador, que para este sistema corresponde a una j_L de 1.82 mA cm^{-2} . Para la tercera región, el mecanismo de reacción cambia, como se indica en el cambio de la pendiente, y, por lo tanto, ya no solo existe el movimiento del arsénico y la oxidación del agua, sino otro proceso adicional (reacción parásita) que no es de interés en el proceso.

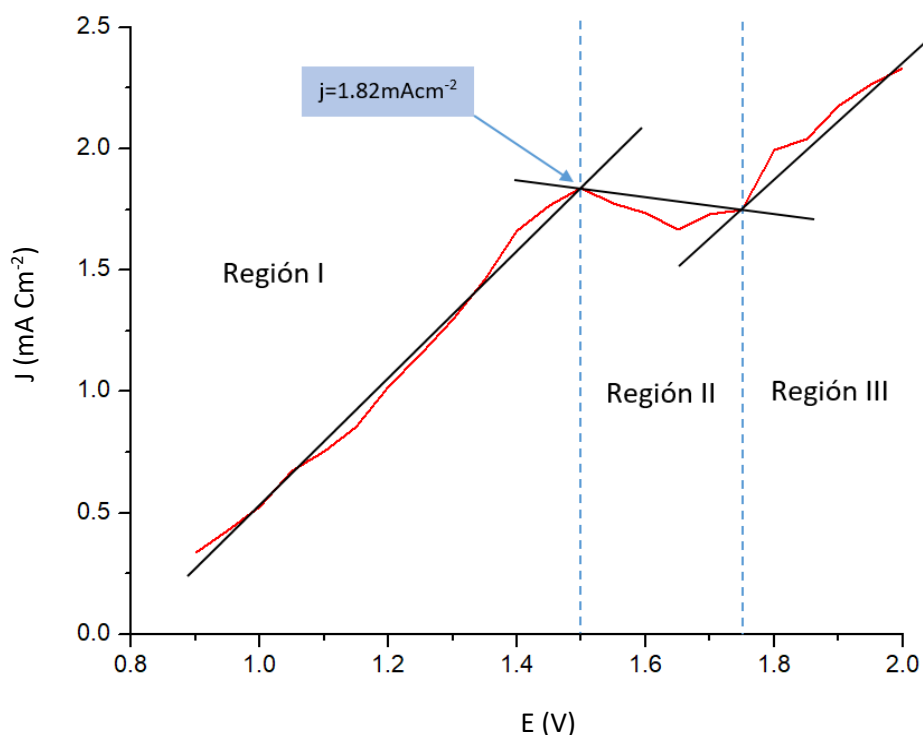


Figura 5.6 Curva de densidad de corriente muestreada a 30 seg. en intervalo de 0.9 a 2 V para determinación de la densidad de corriente límite

A partir de la figura 5.6 se pudieron definir las densidades de corriente de operación del electrodesionizador:

- Densidad de corriente límite: 1.82 mA cm^{-2}
- 10% debajo de la densidad de corriente límite: 1.63 mA cm^{-2}
- 10% arriba de la densidad de corriente límite corriente límite: 2.0 mA cm^{-2}

5.5 Pruebas de electrodesionización con Amberlite IRA-900

Como se ha mencionado anteriormente, durante las pruebas de electrodesionización se determinó el pH, el potencial de óxido reducción y la conductividad empleando un multiparámetro Oakton 510 de cada reservorio de las líneas de recirculación del compartimiento, catódico, anódico y diluido. Este equipo tiene una exactitud de ± 0.01 unidades de pH, $\pm 1\%$ de escala de conductividad y ± 0.2 mV para el potencial redox. Además, se cuantificó la concentración de arsénico en estos dos últimos con el fin de cerciorar la migración de estos iones hacia el compartimiento anódico. A continuación, se muestra el cambio de pH en cada compartimiento.

5.5.1 pH

El pH del compartimiento anódico (figura 5.7) es de 7.8 unidades al tiempo 0, una vez iniciada la aplicación de corriente, tiende a acidificarse precipitadamente hasta alrededor de 4 unidades durante los primeros 5 minutos de prueba. Esto ocurre por la producción de protones en la reacción de oxidación del agua:

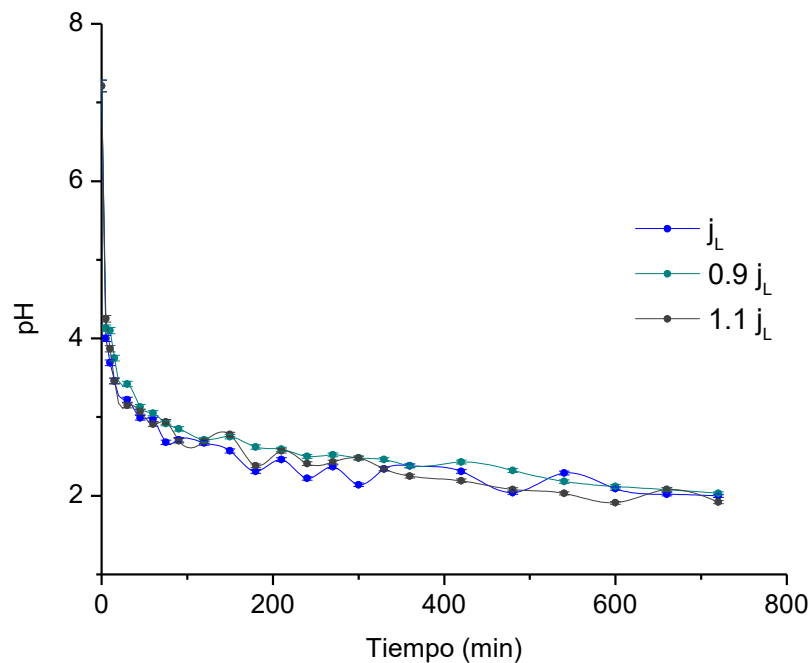
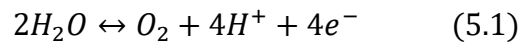


Figura 5.7 pH en CA con resina Amberlite IRA-900

En el compartimiento de diluido (figura 5.8), los iones de la sal de arsénico disociada migran a través de la resina y las membranas hacia los electrodos con carga opuesta a éstos. En este compartimiento también ocurre la hidrólisis del agua debido a la diferencia de potencial impuesto, por lo tanto, los iones OH^- y H^+ producidos también migran hacia sus respectivos contraelectrodos. Los protones H^+ en solución acuosa no se encuentran libres, sino que se asocian a otras moléculas de agua para generar el ion hidronio H_3O^+ . Los protones excedentes en el ion hidronio pueden ser cedidos a moléculas de agua adyacentes, generando un movimiento “en cadena” y agilizando su transporte hacia el ánodo. Los iones hidroxilo pueden también transportarse mediante este mecanismo, pero la velocidad a la que lo hacen es más baja. La movilidad iónica se expresa con los símbolos u_+ para cationes y u_- para aniones. Los valores de este parámetro son: $3.625 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ para el ion H^+ y $2.05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ para el ion OH^- (Bard & Faulkner, 2001) por lo que el protón tiende a migrar más rápidamente que el ion hidroxilo, haciendo que estos iones se encuentren en mayor cantidad y contribuyan a que el pH se vuelva básico (compartimento diluido).

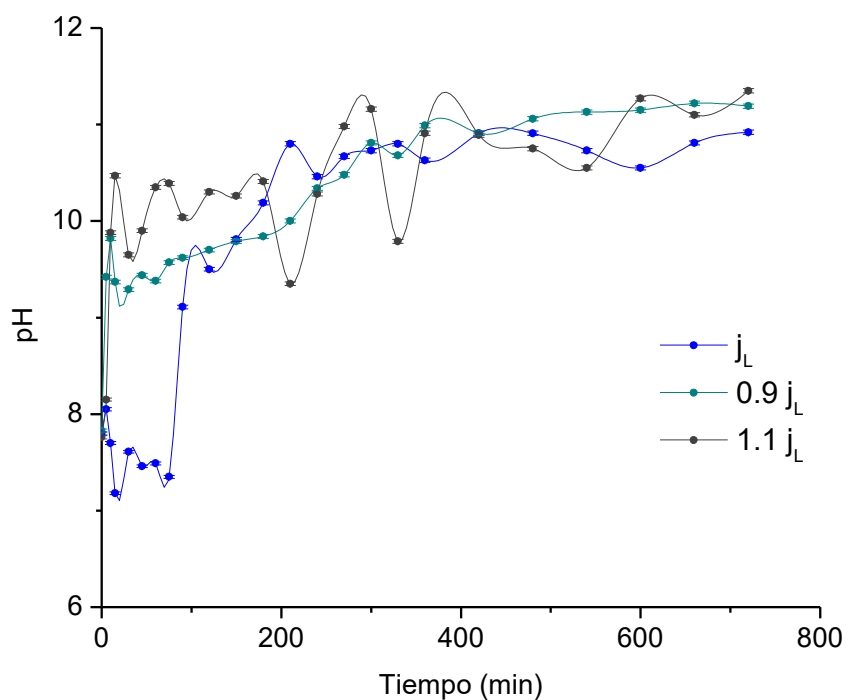


Figura 5.8 pH en CD con resina Amberlite IRA-900

En el compartimiento catódico, (Figura 5.9) el pH inicial es de 7.8 pero aumenta rápidamente hasta aproximadamente 10 unidades en los primeros 5 minutos de prueba y siguen aumentando hasta 12-13 unidades, donde, a partir de 100 minutos, los valores de pH comienzan a oscilar sin aumento significativo. En este compartimiento se lleva a cabo la reacción de reducción de protones y del agua (5.2) sobre el cátodo y la basificación del medio ocurre por el consumo de protones y los iones hidroxilo producidos, respectivamente (5.3):

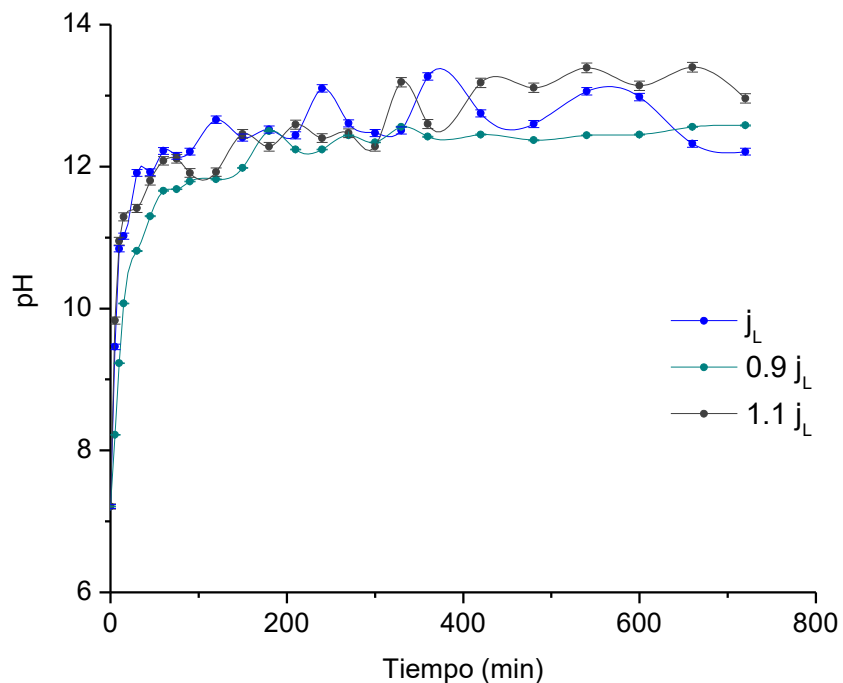
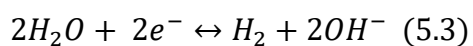
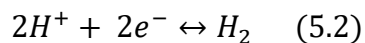
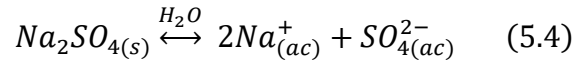


Figura 5.9 pH en CC con resina Amberlite IRA-900

5.5.2 Conductividad

En el compartimiento anódico CA (figura 5.10) y catódico CC (figura 5.12), la conductividad inicial es de $\sim 9.8 \text{ mS cm}^{-1}$, la cual está dada por los iones sodio y sulfato proporcionados por la sal de sulfato de sodio disociada en solución acuosa y que es agregada como electrolito soporte:



La conductividad en estos dos compartimientos aumenta rápidamente hasta 12 mS cm^{-1} en los primeros 5 minutos de prueba, y luego aumenta gradualmente por los iones que son producidos por reacciones de disociación del agua en los electrodos, y por los iones que migran desde el compartimiento de diluido (CD).

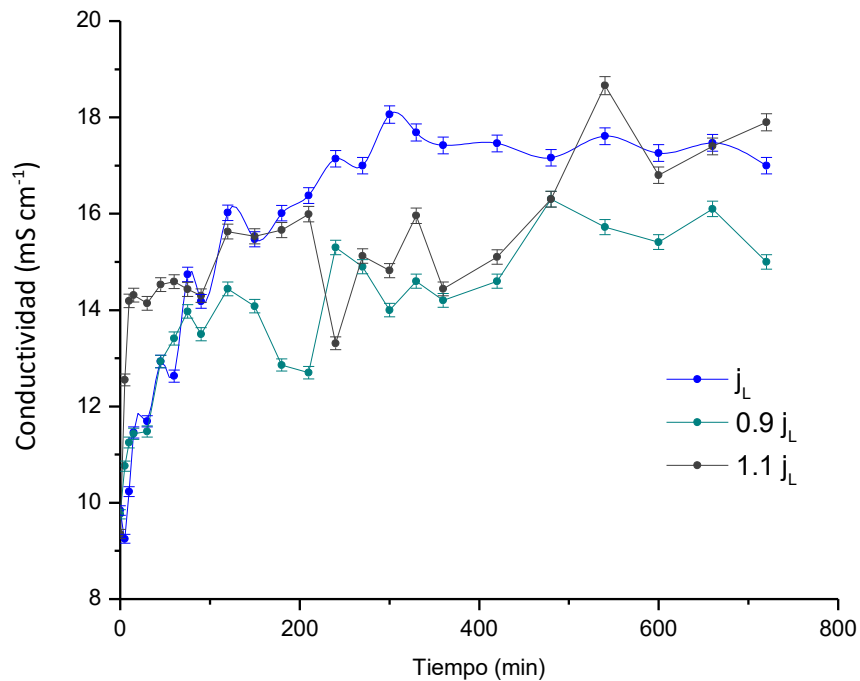


Figura 5.10 Conductividad en CA con resina Amberlite IRA-900

En el compartimiento de diluido (CD) ocurre la migración de los iones hacia el CA y CC y, por lo tanto, la conductividad tiende a disminuir (Figura 5.11). La conductividad en esta zona

($\sim 0.29 \text{ mS cm}^{-1}$) es menor en comparación de los compartimientos adyacentes, ya que no se ha adicionado electrolito soporte, es decir, la conductividad inicial se atribuye únicamente a los iones del arseniato de sodio disociado.

Durante los primeros 5 minutos aplicando corriente, la conductividad cambia de ~ 0.7 hasta $\sim 1.3 \text{ mS cm}^{-1}$, lo cual es debido a la hidrólisis del agua en sus componentes H^+ y OH^- . Pero este parámetro tiende a disminuir a partir de este tiempo, precisamente porque los cationes sodio y aniones arseniato migran hacia el cátodo y el ánodo, respectivamente.

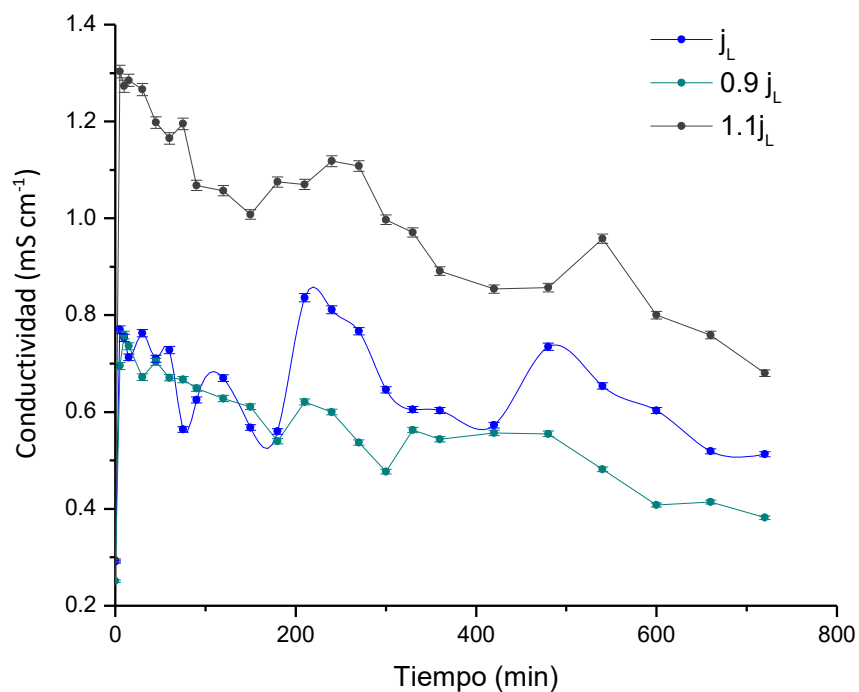


Figura 5.11 Conductividad en CD con resina Amberlite IRA-900

En el compartimiento catódico CC (figura 5.12) ocurre el mismo fenómeno que en compartimiento anódico CA (figura 5.8), la conductividad aumenta drásticamente en tiempos cortos hasta 100 minutos y posteriormente el cambio es gradual hasta llegar a fluctuar en un intervalo de 15 a 18 mS cm^{-1} . Este cambio en la conductividad es proporcional a la generación de iones hidroxilo en el cátodo, es decir, por el incremento de la concentración de iones disponibles para transportar la corriente eléctrica.

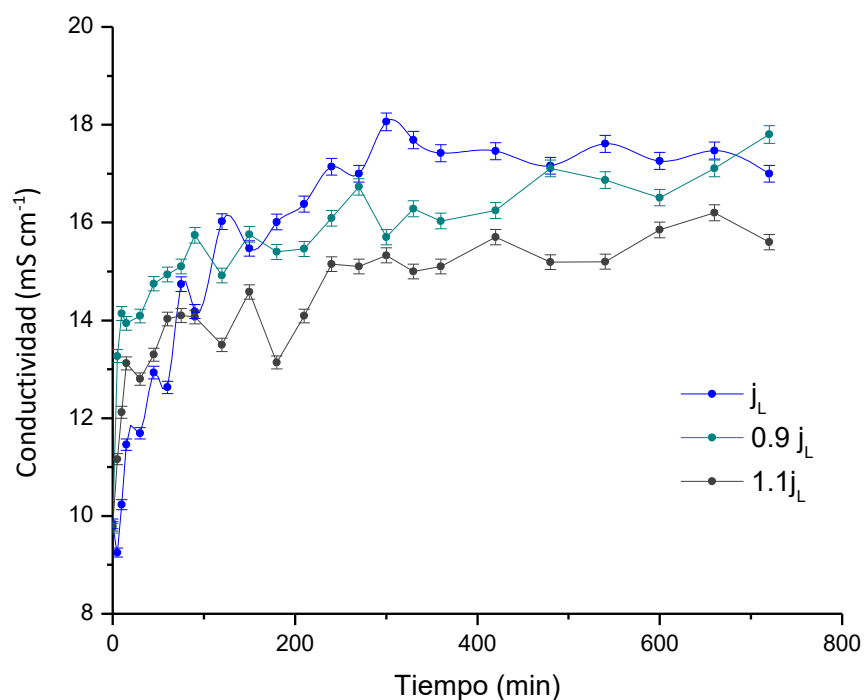


Figura 5.12 Conductividad en CC con resina Amberlite IRA-900

5.5.3 Potencial REDOX

El potencial redox (E_h) es un valor relativo de la actividad de los electrones comparado con un electrodo de referencia cuyo potencial es constante y conocido y se expresa en mV. Los valores positivos de E_h indican medios favorables para las reacciones de oxidación, debido a que el medio acepta electrones del electrodo de referencia, por lo que en el compartimiento anódico (figura 5.13) el potencial redox se vuelve hacia valores positivos, indicando que la solución adquiere un carácter más oxidativo durante la generación de H^+ .

Al tiempo 0, el valor de E_h es de -62.9mV y cambia hasta valores de $\sim 118\text{mV}$ durante los primeros 5 minutos de prueba. Estos valores siguen aumentando rápidamente hasta 100 minutos, donde comienza un periodo de menor cambio.

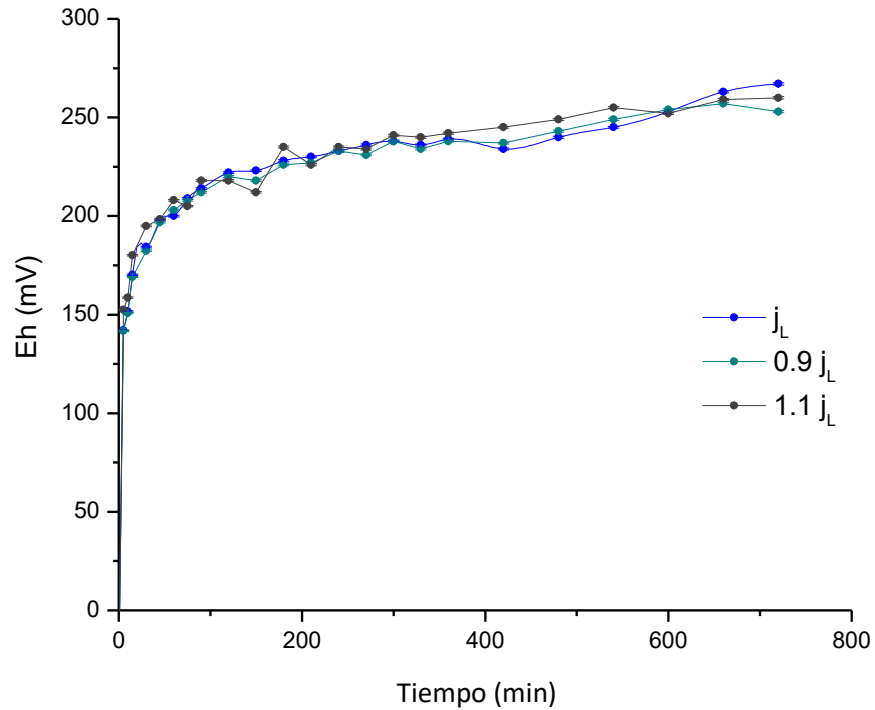


Figura 5.13 Potencial REDOX en CA con resina Amberlite IRA-900

En el compartimiento diluido (figura 5.14), el potencial redox se vuelve más negativo debido al mismo principio que el mencionado anteriormente (sección 5.5.1), donde los iones OH^- producidos en la hidrólisis del agua migran a una velocidad menor que los iones H^+ , por lo cual, su concentración es mayor, esto indica que se generan condiciones reductoras.

En el compartimiento catódico (figura 5.15), así como en el compartimiento de diluido, el potencial redox se desplaza hacia valores negativos debido a la alta concentración de iones OH^- , y, por ende, se incrementan las condiciones reductoras del medio.

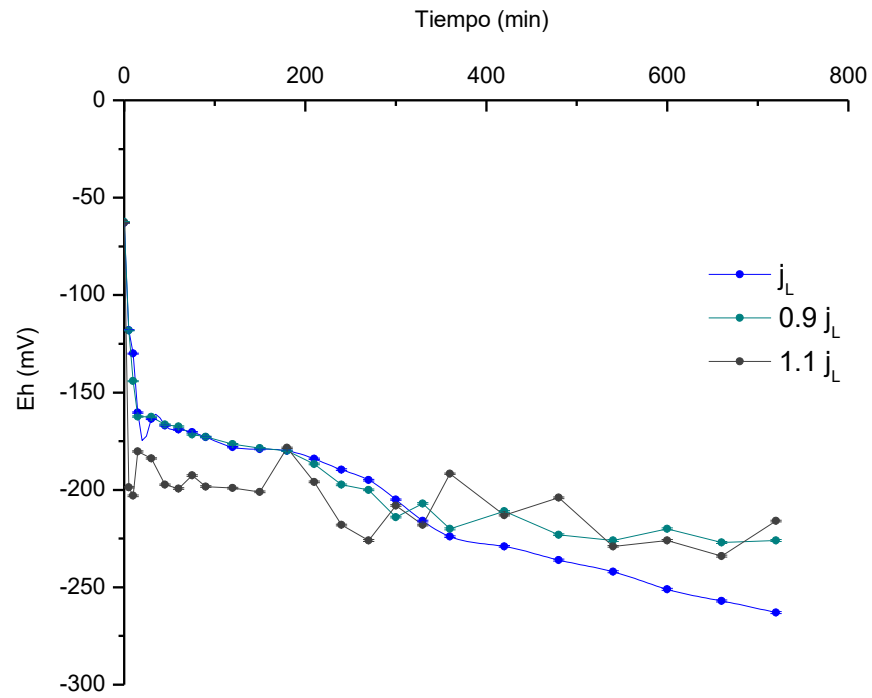


Figura 5.14 Potencial REDOX en CD con resina Amberlite IRA-900

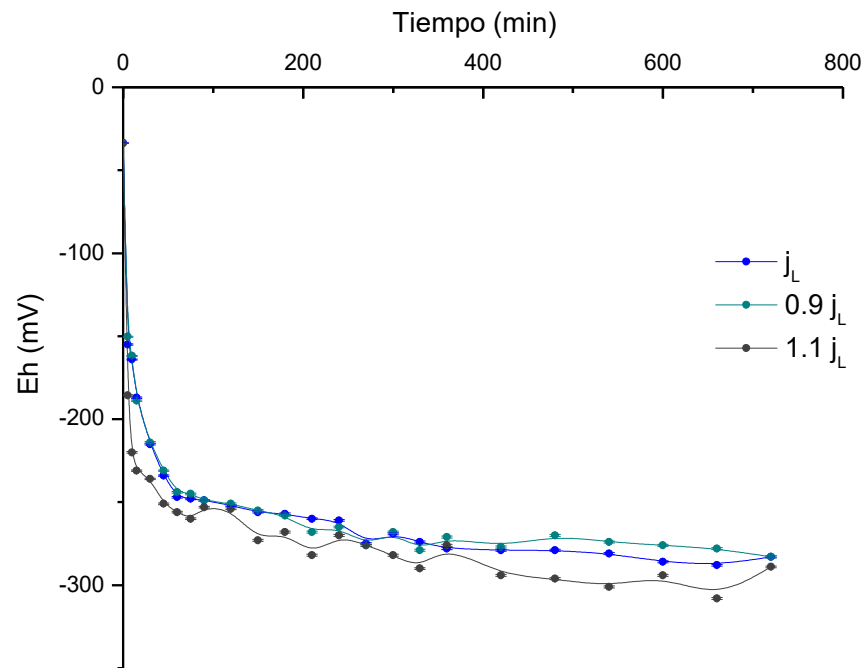


Figura 5.15 Potencial REDOX en CC con resina Amberlite IRA-900

5.5.4 Remoción de Arsénico

En la figura 5.16 se muestra la gráfica de remoción de As en el compartimiento de diluido en función del tiempo de tratamiento en la celda de EDI con un acercamiento a partir de 350 minutos para distinguir mejor las líneas de disminución del arsénico, mientras que en la tabla 5.5 se muestran las concentraciones iniciales y finales de cada prueba, así como el porcentaje de remoción obtenido.

Tabla 5.5 Concentración inicial y final de As y porcentaje de remoción en cada prueba

	Amberlite IRA-900		
	0.9 j _L	j _L	1.1 j _L
Inicial (mg L ⁻¹)	50	50	50
Final (mg L ⁻¹)	1.25 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.75 ± 0.02
Remoción (%)	97.5 ± 0.1	98.6 ± 0.1	98.5 ± 0.1

La menor remoción se logró aplicando el 90% de la densidad de corriente límite (j_L), ya que esta corriente fue la más baja aplicada, lo cual está relacionado directamente con la velocidad a la que los iones migrarán hacia su contraelectrodo. Además, este valor de densidad de corriente se encuentra en el umbral de que ocurra la reacción de hidrólisis del agua en el compartimiento de diluido, que impacta directamente con la regeneración de las resinas.

Durante los primeros 90 minutos de prueba aplicando el 110% de la densidad de corriente límite (j_L), la velocidad de remoción fue mayor, tal como se puede apreciar en la figura 5.16, pero después de este tiempo, la velocidad disminuye, por lo que la concentración final es más alta a comparación de j_L. Esto puede deberse a que, a mayor corriente aplicada, mayor es la cantidad de oxígeno e hidrógeno en estado gaseoso que se produce en el compartimiento de diluido (CD). Los gases que no logran salir, se van acumulando dentro del compartimiento y disminuyendo la superficie de contacto entre la resina y el líquido, lo que reduce los sitios disponibles para la adsorción y migración de los iones por vía sólida o líquida. Debido a esto, la densidad de corriente óptima para este experimento es la densidad

corriente límite, ya que remueve la mayor cantidad de arsénico a una velocidad superior y no genera problemas como la sobre producción de gases que minimiza la eficiencia del proceso. Los datos de dispersión graficados corresponden al aumento de la concentración de arsénico en el compartimiento anódico de las pruebas 0.9 jL y 1.1 jL, donde los valores alcanzados a 12 horas son de $56 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ y $54 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ de As, respectivamente. Lo excedentes entre el balance de la entrada y salida se deben a la acumulación de As de pruebas anteriores. Este incremento sigue una tendencia lineal y poseen pendientes similares (0.071 y 0.0707), esto significa que el arsénico en la superficie de la membrana está migrando a una tasa constante a través de ella e indica, además, que las resinas están regenerándose. La electroregeneración "in situ" del lecho de resinas es de suma importancia para la viabilidad del proceso. En este sentido, es necesario que la resina logre adsorber a los iones arseniato, los cuales se moverán hacia la membrana aniónica atraídos por el ánodo y serán fácilmente desorbidos al ser desplazados por iones con mayor afinidad a los grupos funcionales de la resina. De este modo, el proceso de electrodesionización puede operar de manera continua y asegurar que el arsénico alimentado al compartimiento de diluido está siendo desplazado hacia el compartimiento anódico.

para poder distinguir mejor la disminución del arsénico a partir de 350 y hasta 720 minutos.

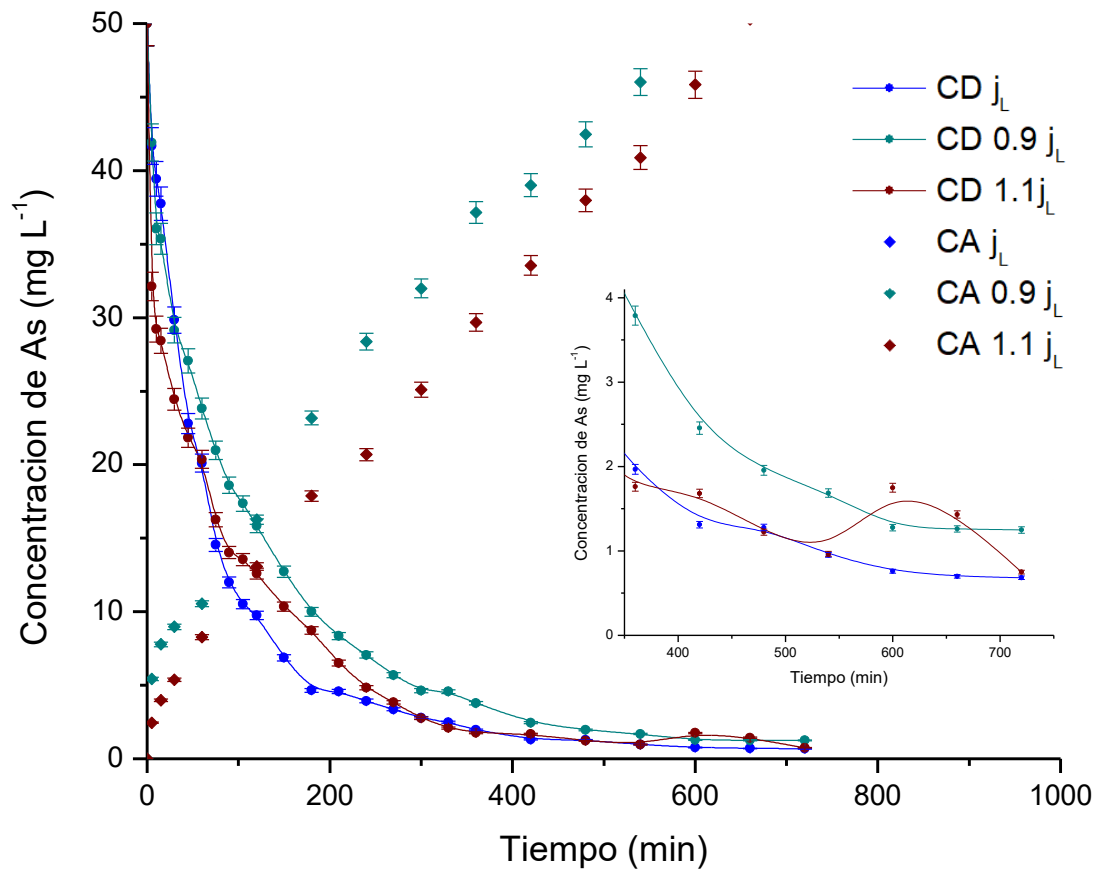


Figura 5.16 Concentración de arsénico en CA y CD con resina Amberlite IRA-900

5.6 Pruebas de electrodesionización con ASM-10-HP

5.6.1 pH

El pH de la solución en el compartimiento anódico (figura 5.17) sigue el mismo comportamiento que las pruebas con la resina Amberlite IRA-900, en esta región, ocurre la acidificación del medio por la producción de protones provenientes de la reacción de oxidación del agua. El pH desciende rápidamente de un valor inicial de 7.8 unidades a 4.0 en los primeros minutos de prueba y después disminuye de manera lenta y gradual hasta ~2.2.

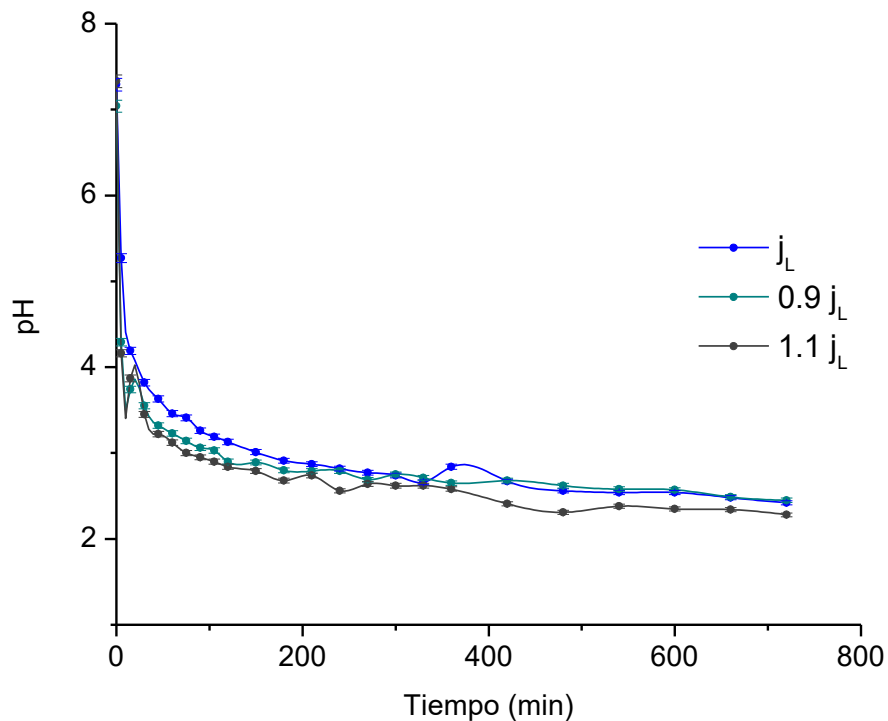


Figura 5.17 pH en CA con resina ASM-10-HP

En el compartimiento de diluido (figura 1.18), el pH aumenta porque, como se mencionó anteriormente, los protones producidos por la hidrólisis del agua migran hacia el cátodo a una velocidad mayor que los iones OH^- hacia el ánodo, pero a diferencia de la resina

Amberlite IRA-900, en donde el pH tiende a ir aumentando con el tiempo, con la resina ASM-10-HP, el pH se incrementa de un pH inicial de 7.8 unidades hasta casi 12, pero disminuye gradualmente a partir de aproximadamente 100 minutos.

En el caso de esta disminución de pH en el compartimiento de diluido, se sabe que la resina ASM-10-HP posee óxidos de hierro hidratados (HFO) en su superficie, por lo que en medio básico supone la transformación de estos óxidos en oxihidróxidos de hierro o mediante la reducción del hierro III a hierro II. Este fenómeno también es reportado por Taleb *et al.*, (2015), en cuyo trabajo, estudiaron la remoción de Arsénico por nanopartículas de HFO, y mencionan que, a pH básico, el consumo de iones hidroxilo es un proceso dominante. Esto se podría explicar mediante la siguiente ecuación:

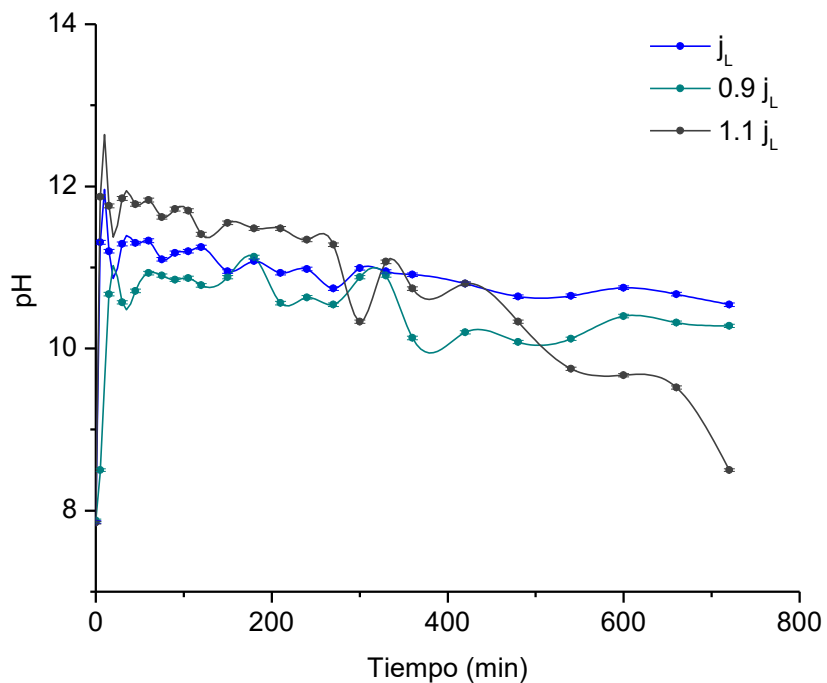
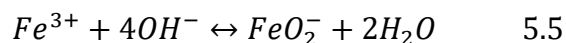


Figura 5.18 pH en CD con resina ASM-10-HP

La figura 5.19 muestra el cambio de pH en el compartimiento catódico (CC) y al igual que con la resina Amberlite IRA-900, éste tiende a volverse básico por la reacción de reducción del agua y la producción de iones hidroxilo provenientes de este fenómeno.

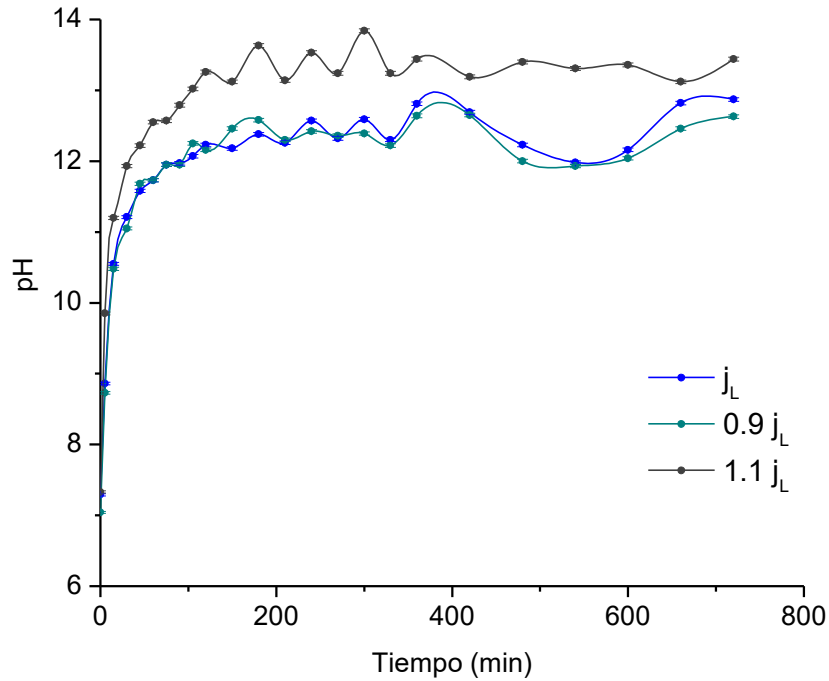


Figura 5.19 pH en CC con resina ASM-10-HP

5.6.2 Conductividad

La conductividad, así como en las pruebas anteriores con IRA-900, aumenta en el compartimiento anódico CA (figura 5.20) y en el compartimiento catódico CC (figura 5.22) porque se generan más iones en las reacciones de oxidación y reducción del agua, los cuales se encuentran disponibles para transportar la corriente. Los valores de este parámetro para ambos compartimientos al tiempo 0 es de 9.8 mS cm^{-1} y aumenta de manera proporcional a la densidad de corriente aplicada. Es decir, entre más alta sea la corriente que se suministra al sistema, se lograrán valores más altos de conductividad.

Además, puede observarse que la conductividad no aumenta de forma lineal y constante, sino que se incrementa rápidamente en los primeros minutos y de manera más lenta en el resto de la prueba, ya que la cantidad de iones en solución aumenta y la proximidad entre ellos puede anular su actividad.

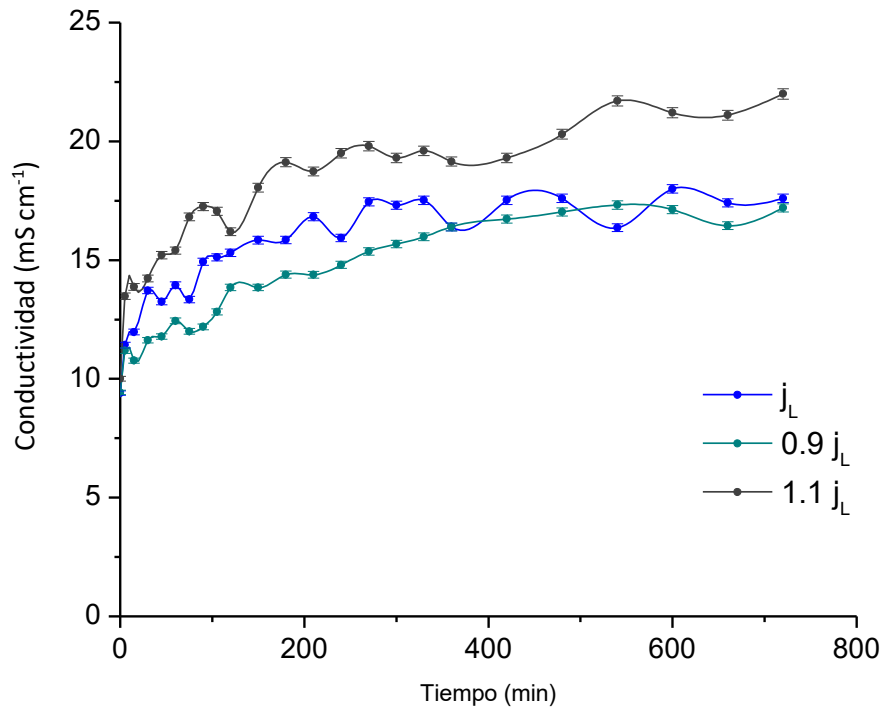


Figura 5.20 Conductividad en CA con resina ASM-10-HP

Mientras que la conductividad disminuye en el compartimiento de diluido CD (figura 5.21), por el agotamiento de los iones que migran hacia los compartimientos adyacentes. De igual forma, se puede observar que el despojo de iones en esta región, ocurre más rápido cuando mayor es la corriente aplicada en los electrodos.

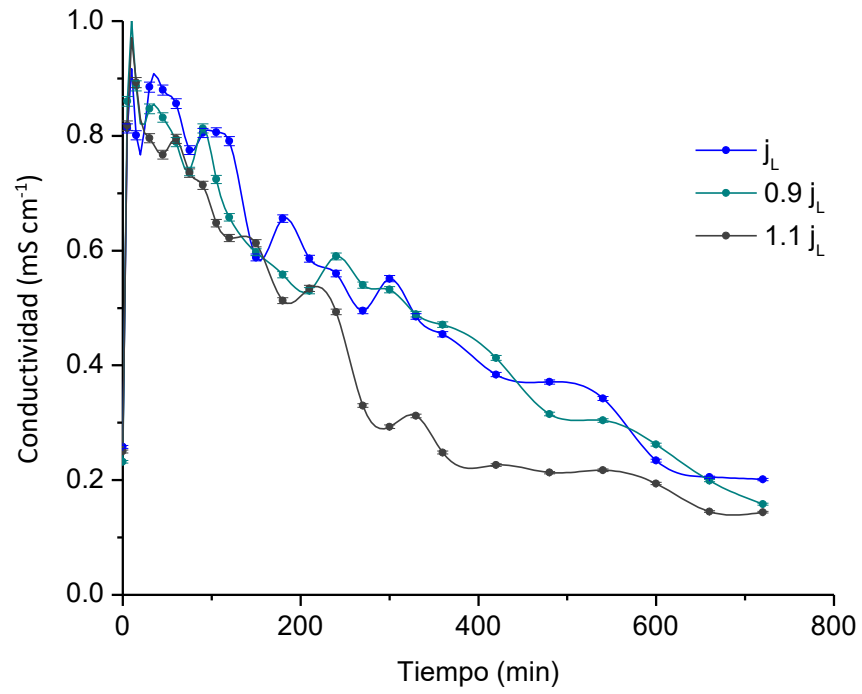


Figura 5.21 Conductividad en CD con resina ASM-10-HP

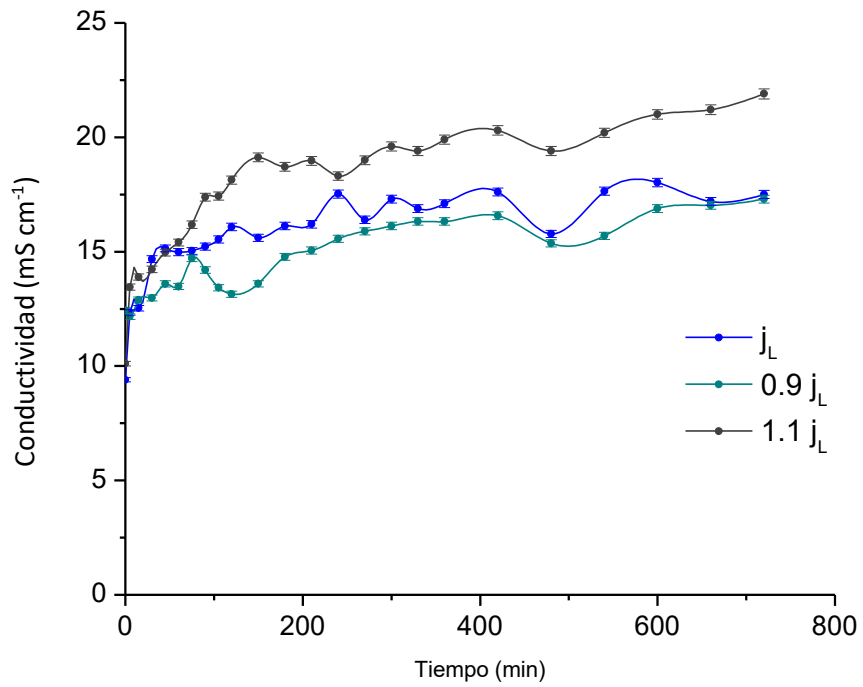


Figura 5.22 Conductividad en CC con resina ASM-10-HP

5.6.3 Potencial REDOX

En la figura 5.23, se muestra el potencial de óxido-reducción en el compartimiento anódico durante las pruebas de electrodesionización con la resina ASM-10-HP; como es de esperarse, los valores iniciales de este parámetro (35.5 mV) aumentan inmediatamente iniciada la prueba y se estabilizan a partir de 200 minutos, alcanzando valores por encima de 220 mV, a partir de este tiempo, el potencial incrementa a un ritmo menor, y, tal como se mencionó en el apartado 5.5.3, estos valores positivos son un indicativo de las condiciones oxidantes del compartimiento. Los valores de Eh más altos y más bajos alcanzados, corresponden a la mayor y a la menor densidad de corriente aplicada, respectivamente.

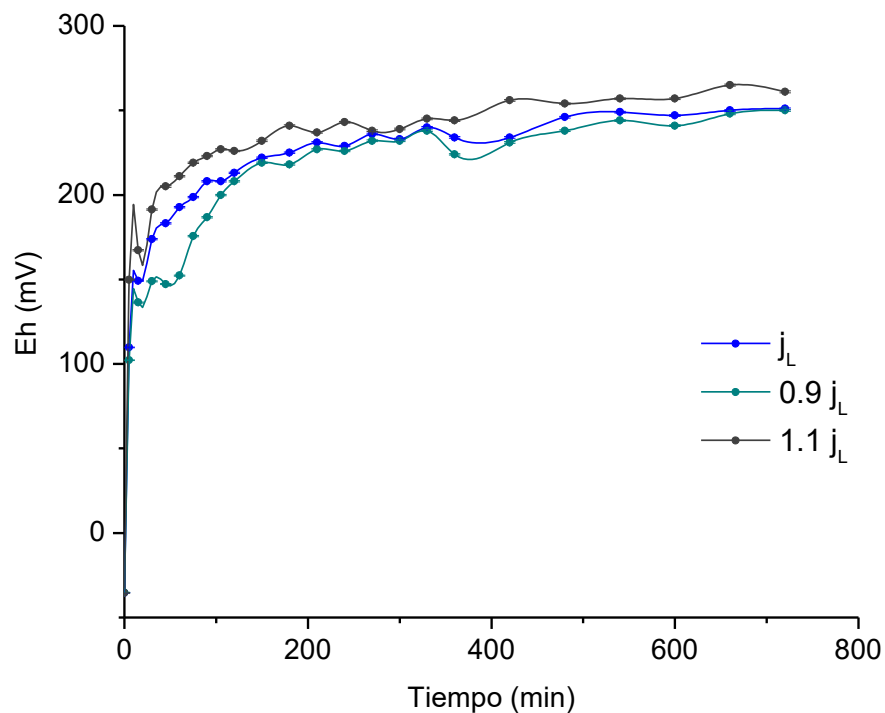


Figura 5.23 Potencial REDOX en CA con resina ASM-10-HP

El potencial de óxido-reducción del compartimiento del diluido (figura 5.24), al tiempo 0 es de 67 mV, a 5 minutos de iniciada la aplicación de corriente eléctrica, el potencial redox cambia abruptamente hacia valores negativos (condiciones reductoras y mayor presencia de iones OH^-), alcanzando hasta -246mV, pero conforme avanza el tiempo, estos valores se

vuelven menos negativos. Esto es análogo al fenómeno que ocurre en el gráfico 5.18 de pH, en donde los valores de pH primeramente aumentan y comienzan a disminuir conforme avanza el tiempo, indicando que los iones hidroxilo pueden estar siendo captados por los óxidos de hierro en las resinas.

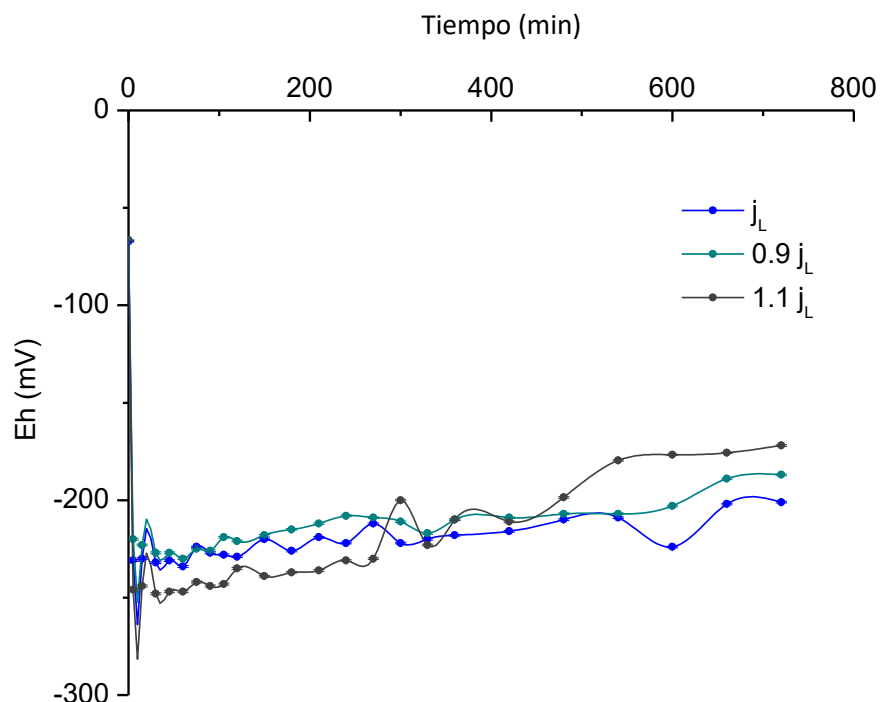


Figura 5.24 Potencial REDOX en CD con resina ASM-10-HP

El valor del potencial redox del electrolito soporte en el compartimiento catódico, (figura 5.25) antes de iniciar las pruebas, era de 35.5mV y se desplaza hacia valores negativos en los primeros 5 minutos aplicando corriente, indicando la presencia mayoritaria de iones OH^- y las condiciones reductoras del medio. Así mismo, los valores más negativos alcanzados corresponden a la mayor densidad de corriente aplicada.

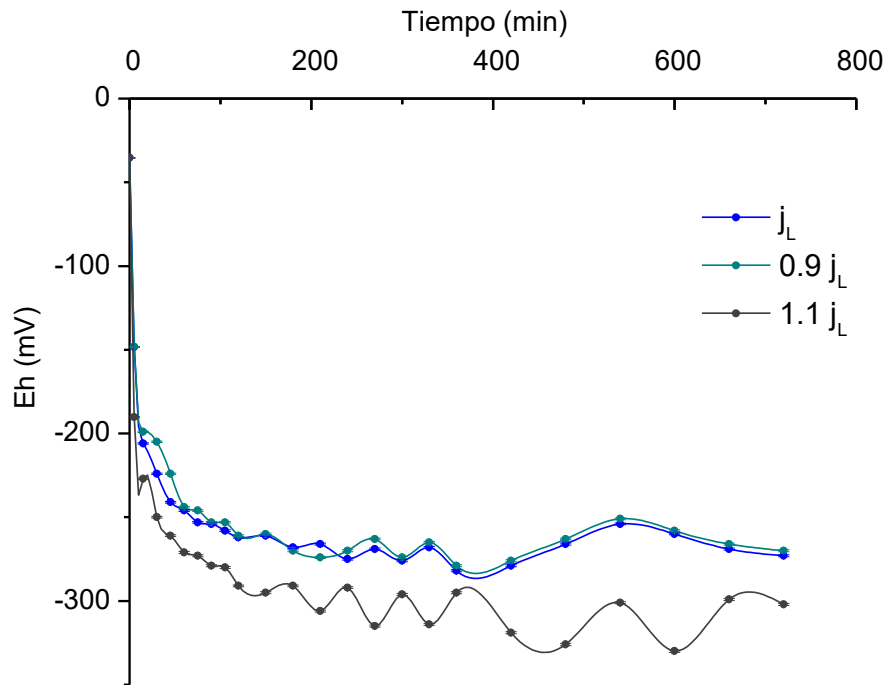


Figura 5.25 Potencial REDOX en CC con resina ASM-10-HP

5.6.4 Remoción de arsénico

En la tabla 5.6 se muestra la concentración inicial y final de arsénico en cada prueba de remoción a distinta densidad de corriente límite y sus respectivos porcentajes de remoción, mientras que la disminución del arsénico en el compartimiento del diluido en función del tiempo se puede observar en la figura 5.26.

Tabla 5.6 Concentración inicial y final de As y porcentaje de remoción en cada prueba

	ASM-10-HP		
	0.9 j_L	j_L	1.1 j_L
Inicial (mg L^{-1})	50	50	50
Final (mg L^{-1})	0.015 ± 0.002	0.053 ± 0.003	0.039 ± 0.002
Remoción (%)	99.970 ± 0.004	99.890 ± 0.005	99.920 ± 0.004

En la prueba en la que se aplica la densidad de corriente límite (1.82 mA cm^{-2}), se observa una mayor velocidad de remoción durante los primeros 200 minutos; sin embargo, esta velocidad disminuye y genera un comportamiento asintótico en la disminución de la concentración a partir de 400 minutos, haciendo ineficiente el proceso de remoción y la obtención de una mayor concentración de arsénico residual en el efluente del compartimiento de diluido (CD), en comparación con las otras dos pruebas. Mientras que la menor concentración de arsénico en el efluente del compartimiento de diluido se logró aplicando el 90% de la densidad de corriente límite ($0.9 j_L$) alcanzando valores de $0.015 \pm 0.002 \text{ mg L}^{-1}$. Éste es el único experimento en donde se ha logrado que el efluente tratado entre en valores normalizados acorde a la NOM-127-SSA1-1994, en donde, como se mencionó en el numeral 1.3, establece una concentración máxima permisible de 0.025 mg L^{-1}).

Los datos de dispersión corresponden a la concentración de arsénico en el compartimiento anódico. En las 3 pruebas de remoción a diferente densidad de corriente límite, estos valores sólo alcanzaron alrededor de 8 mg L^{-1} e indican que se está transportando menos de una quinta parte del arsénico, lo que significa que las resinas lo están adsorbiendo fuertemente y su afinidad por los iones arseniato es tan fuerte que no lo están desorbiendo o lo están haciendo muy lentamente. Por consiguiente, las resinas están regenerándose a una tasa muy baja o nula y es probable que el arsénico, que no es adsorbido y logra llegar al compartimiento anódico, lo haga a través de la solución intersticial por el mecanismo de migración.

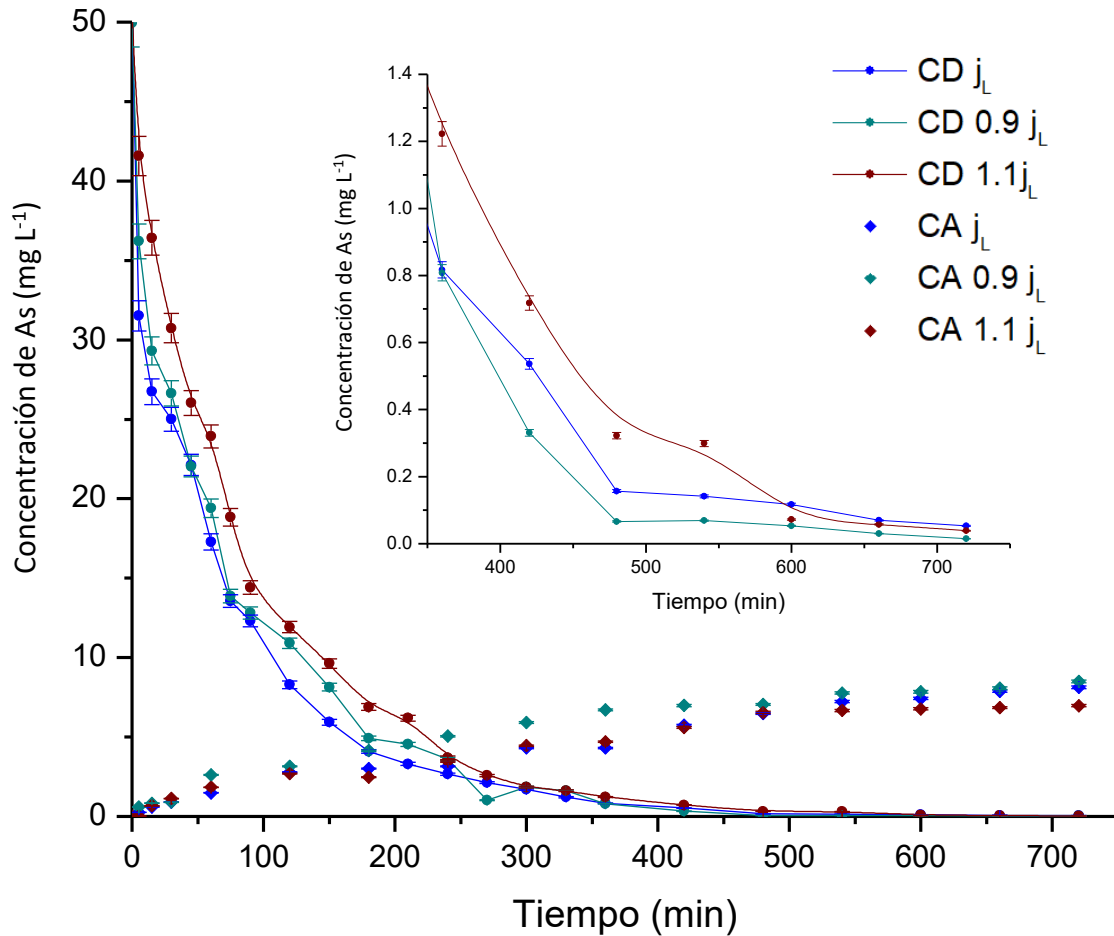


Figura 5.26 Concentración de arsénico en CA y CD con resina ASM-10-HP

5.7 Comparación de resinas

En los experimentos de electrodesionización empleando la resina Amberlite IRA-900, la concentración más baja de arsénico remanente en el compartimiento de diluido (0.684 mg L^{-1}) fue lograda administrando la densidad de corriente límite (j_L), mientras que para las pruebas con la resina ASM-10-HP, la menor concentración lograda ($0.015 \pm 0.002 \text{ mg L}^{-1}$) se obtuvo aplicando el 90% de la j_L . En la figura 5.27 y 5.28, se muestra la comparación de la remoción de As en función del tiempo de ambas resinas a 90% de la densidad de corriente límite y a la densidad de corriente límite, respectivamente.

Para ambas corrientes aplicadas, el mayor decremento de la concentración de arsénico en el compartimiento de diluido ocurre en los primeros 30 minutos de la prueba, en donde se

remueve del 40 hasta 50% del As inicial; posteriormente, los resultados adoptan un decaimiento menor y asintótico debido a que conforme se agotan los iones en la solución, más tardan éstos en llegar del líquido al sólido o hacia la membrana. En ambas pruebas (figura 5.27 y 5.28), se puede observar que utilizando la resina ASM-10-HP se obtiene una mayor velocidad de remoción y se logra remover una mayor cantidad de arsénico, pero presenta una desventaja sustancial: esta resina fue sintetizada para tener mayor afinidad hacia los iones arsenicales que hacia cualquier otro ion, en este caso, los iones OH⁻ producto de la hidrólisis del agua, lo cual, hace que el arsénico sea fuertemente retenido y que las resinas no se regeneren electroquímicamente “in situ”. Si bien, la resina ASM-10-HP es una excelente opción en pruebas de intercambio iónico, su alta selectividad la convierte en una opción no viable para su uso en un electrodesionizador.

Tabla 5.7 Comparación de porcentaje de remoción de resinas Amberlite IRA-900 y ASM-10-HP

Resina	Amberlite IRA-900		ASM-10-HP	
	0.9 jL	jL	0.9 jL	jL
Concentración final (mg L ⁻¹)	1.25 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.015 ± 0.002	0.053 ± 0.003
Remoción (%)	97.5 ± 0.1	98.63 ± 0.1	99.970 ± 0.004	99.890 ± 0.005

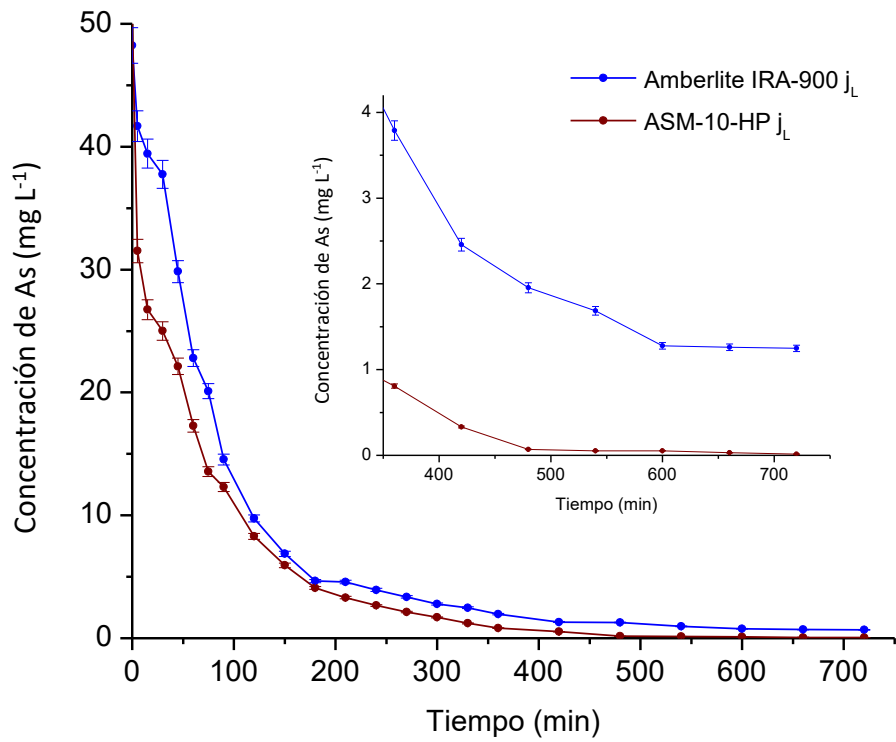


Figura 5.27 Comparación de pruebas con Amberlite IRA-900 y ASM-10 HP a 90% j_L

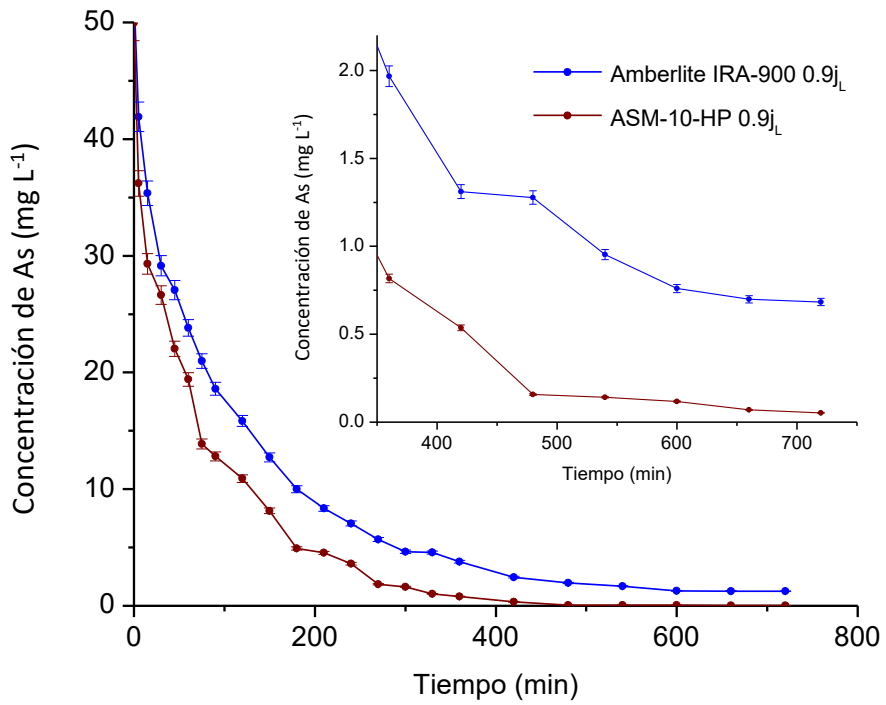


Figura 5.28 Comparación de pruebas con Amberlite IRA-900 y ASM-10 HP a 0.9 j_L

5.8 Consumo energético y eficiencia energética

La eficiencia energética (%C_E) fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%C_E = \frac{zF(C_o - C)V}{10 ItM} \quad (5.6)$$

Donde:

F= constante de Faraday (96,500 C)

C_o= Concentración inicial (mg L⁻¹)

C=Concentración final (mg L⁻¹)

z= número de cargas en el oxianión de As

V= volumen de la solución (L)

t= Tiempo (s)

I= Corriente (A)

M= Masa molar del As (g mol⁻¹)

Mientras que para el cálculo de consumo energético (E) se tomó la siguiente ecuación:

$$E = \frac{MIUt}{(C_o - C)V} \quad (5.7)$$

En donde:

U= potencial de celda (V)

t= Tiempo (h)

Los demás símbolos son los mismos de la ecuación 5.6

En las siguientes tablas se muestran las eficiencias de corriente y los consumos energéticos correspondientes a cada prueba y a cada resina:

Tabla 5.8 Consumo energético y eficiencia de corriente: Amberlite IRA-900

Amberlite IRA-900								
0.9 j _L			j _L			1.1 j _L		
U (V)	E (kWh/mol As V)	C _E %	U (V)	E (kWh/mol As V)	% C _E	U (V)	E (kWh/mol As V)	C _E %
8.5	6.14	18.53	8.0	6.36	16.7	7.5	6.56	15.32

Tabla 5.9 Consumo energético y eficiencia de corriente: ASM-10-HP

ASM-10-HP								
0.9 j _L			j _L			1.1 j _L		
U (V)	E (kWh/mol As V)	C _E %	U (V)	E (kWh/mol As V)	C _E %	U (V)	E (kWh/mol As V)	C _E %
8.5	5.99	18.99	7.5	5.88	17.09	4.5	3.88	15.53

A partir de estos datos, se pueden discutir los fenómenos que influyen en las siguientes variables:

Potencial de celda

En las tablas 5.8 y 5.9 puede apreciarse que el potencial de celda disminuye cuando la corriente que se aplica al sistema es mayor ($U_{0.9j_L} < U_{j_L} < U_{1.1j_L}$). Para entender de manera simplificada podemos recurrir a la ecuación de la ley de Ohm donde:

$$V = \frac{I}{R} \quad (5.8)$$

Si los valores de corriente son constantes para cada prueba (0.9j_L, j_L, 1.1 j_L) la disminución del potencial de celda puede indicar un aumento de resistencia. A mayor corriente, aumenta la velocidad a la que los iones migran hacia los compartimentos adyacentes, haciendo que la concentración de iones que pueden transportar la corriente en la solución del compartimento de diluido sea menor, dando lugar a que la resistencia del sistema aumente y que el potencial decaiga. Los potenciales de celda para ambas resinas son iguales en la prueba al 90% de la densidad de corriente límite, pero el potencial de celda es más bajo para la resina ASM-10-HP a comparación de la resina Amberlite IRA-900 en las otras

dos pruebas (j_L y $1.1 j_L$). De hecho, el menor potencial de celda (4.5V) se presenta en la prueba al 110% de la densidad de corriente límite.

Para entender por qué el potencial de celda disminuye empleando el lecho con resina ASM-10-HP, se puede resaltar que esta resina al ser altamente selectiva con los iones arseniato, los adsorbe fuertemente y a una mayor velocidad, además, evita que estos iones migren hacia el compartimiento anódico. El despojo de iones de la solución del compartimiento de diluido aumenta la resistencia, además, la alta corriente aplicada promueve la sobreproducción de productos gaseosos de la hidrólisis del agua que se acumulan en el lecho de resinas, lo que disminuye el volumen de líquido y genera regiones no conductoras, por lo que la resistencia aumenta aún más.

Consumo energético

El cálculo de consumo energético involucra, entre otras variables, al potencial de celda en la ecuación. En la ecuación 5.7, se muestra que el consumo energético es proporcional al potencial de celda. Es decir, entre mayor es el potencial, mayor será el consumo. Este principio se puede constatar en las pruebas con la resina ASM-10-HP (tabla 5.9). El consumo energético también aumenta conforme la corriente aplicada es menor, porque el arsénico migra a una velocidad menor y los productos iónicos de la hidrólisis del agua se generan más lentamente. Es decir, las especies iónicas en general migran más lentamente.

En el caso de las pruebas con Amberlite IRA-900, el consumo energético aumenta cuando el potencial de celda disminuye y cuando se aumenta la corriente aplicada.

Eficiencia de corriente

El cálculo de eficiencia de corriente indica el porcentaje de aprovechamiento de la corriente en el proceso de interés y el valor obtenido depende de diversos factores como: la concentración inicial y final del ion problema, su masa molar, el tiempo de tratamiento, etc. En la tabla 5.8 y 5.9 se puede observar que este parámetro disminuye cuando la corriente que se aplica al sistema aumenta, es decir, la mayor eficiencia de corriente para ambas resinas se presenta a 90% de la densidad de corriente límite j_L , mientras que las menores

eficiencias son obtenidas al 110% de la densidad de corriente límite j_L . Esto puede deberse a que entre más alto sea el suministro de energía, mayor es la hidrólisis del agua en iones y en componentes en estado gaseoso, es decir, se ocupa la corriente en otros procesos no prioritarios.

Para la resina Amberlite IRA-900, la mayor eficiencia de corriente ($\% C_E = 18.53$) y el menor consumo energético ($E = 5.99 \text{ kWh/mol As V}$) se logra aplicando el 90% de la densidad de corriente límite ($0.9 j_L$); sin embargo, a esta densidad de corriente no se consigue la menor concentración de arsénico en el efluente del compartimiento de diluido. Por lo que, no necesariamente estos parámetros pueden describir la mejor densidad de corriente para aplicar a la celda.

Conclusiones

Se realizaron cinéticas de adsorción para cada resina aniónica y los resultados experimentales se ajustaron a modelos cinéticos no lineales de pseudo primer, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular. Se compararon los coeficientes χ^2 y R^2 obtenidos de cada modelo y se concluyó que el modelo de Elovich describe apropiadamente los procesos de adsorción para ambas resinas, el cual, indica un mecanismo de quimiadsorción y supone la heterogeneidad de la superficie del adsorbente y de reacción de segundo orden. Esto ayuda a explicar que la mayor cantidad del arsénico es adsorbido en tiempos menores a 20 minutos, seguido de una disminución en la velocidad de adsorción, dado por el agotamiento de sitios disponibles.

Se llevaron a cabo ensayos de isotermas de adsorción para cada resina y se emplearon los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson para elegir aquel que represente de forma más adecuada el equilibrio del proceso de adsorción. En el caso de la resina Amberlite IRA-900, los datos experimentales muestran una mejor correlación con el modelo de Freundlich mientras que la resina ASM-10-HP muestra un buen ajuste a Langmuir a bajas concentraciones, sin embargo, a altas concentraciones, los datos experimentales muestran mayor similitud con el modelo de Freundlich, ya que el modelo de Langmuir genera subestimaciones que representan desviaciones considerables. Por ello se optó por analizar el modelo de Redlich Peterson que fusiona ambos modelos y corrige los errores de cada uno, para poder describir mejor el equilibrio de esta resina.

En cuanto al ánodo dimensionalmente estable que fue sintetizado, ($\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2$) se demostró que éste es altamente catalítico para la reacción de oxidación del agua en comparación de un ánodo convencional de acero, esto repercute en un consumo energético menor y en una vida útil más larga, ya que es resistente a la corrosión.

En las pruebas de electrodesionización, la resina ASM-10-HP presenta una alta selectividad y fuerte adsorción sobre los iones arseniato y logra remover una mayor cantidad de estos iones en comparación con la resina Amberlite IRA-900, lo cual es una ventaja en ensayos de

intercambio iónico en columna, pero dada su baja o nula regeneración electroquímica, no es una opción viable en electrodesionización.

Debido al decaimiento logarítmico de la concentración, la eficiencia del proceso disminuye ya que la corriente aplicada es constante a lo largo del tiempo y gran parte de ella no es aprovechada.

La Amberlite IRA-900 es la resina adecuada para su uso en electrodesionización, ya que su regeneración electroquímica “in situ” es constante ya que no es altamente selectiva sobre el ion problema.

Para ambas resinas, tras 12 horas aplicando corriente a la celda, no es posible remover el arsénico a valores normados con las condiciones experimentales actuales, esto puede deberse, en parte, a la alta concentración inicial (50 mg L^{-1} de As (V)), ya que en los estudios de electrodesionización reportados por Lee *et al.*, (2017) y Ortega *et al.*, 2017 emplean una concentración inicial más baja ($10\text{-}15 \text{ mg L}^{-1}$); esto, junto con las diferencias existentes entre los experimentos, hacen que no sea posible realizar una comparación significativa.

Recomendaciones

El objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción de arsénico a altas concentraciones, pero se podría introducir la concentración como una variable para entender mejor el proceso.

Sería recomendable mezclar las líneas de recirculación del electrolito soporte del ánodo y cátodo, de modo que el pH se neutralice y no genere daños en las membranas por exceso de basicidad y acidez, y, de este modo, aumentar su tiempo de vida útil.

La corriente puede aplicarse de manera escalonada para aprovecharla durante el proceso, en vez de que sea constante en el tiempo. Esto puede traer beneficios como maximizar el aprovechamiento de la corriente en el transporte iónico y no en reacciones indeseables, reducir el tiempo de tratamiento y el consumo energético, y, por consiguiente, reducir los costos de operación.

Se recomienda considerar la modificación del diseño de la celda para hacer más eficiente el proceso, con el fin de optimizar la dispersión del fluido en el lecho y evitar zonas no inundadas, así como para facilitar la migración iónica. Además, se deben ajustar los parámetros de operación necesarios para disminuir el tiempo de tratamiento y aumentar la cantidad de arsénico removido.

Las celdas más elementales de electrodesionización son elaboradas con 3 compartimientos, pero, por otro lado, se recomienda emplear una celda de 4 o 5 compartimientos delimitados con membranas aniónicas y catiónicas alternadas para evitar la mezcla de los iones del compartimiento del diluido con los compartimientos anódico y catódico. Esto ayudaría a confinar el ion problema y extraerlo con mayor facilidad para someterlo a revalorización o disposición.

Fuentes consultadas

Alarcón, M., Flores, I., Romero, P., Martín, I., Trejo, R. (2001) Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México. *Ingeniería hidráulica en México*. XVI (4) 63-70.

Albert, L. (1995) *Toxicología ambiental*, centro panamericano de ecología humana y salud, UTHEA, México, *Human toxicology*, 2, 121-133.

Alvarado, L. (2009). Estudio del mecanismo de electrodesionización aplicado a la remoción de cromo hexavalente. (Tesis doctoral) Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí

Armienta, M., Rodriguez, R., Aguayo, N., Ceniceros, N., Villaseñor, G., Cruz, O. (1997) Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, Mexico. *Hydrogeol J.* 5(2):39–46.

Aragón-Sulik, M., Escolero, O., Navarro, S., Ortiz, M. (2015). Distribución geográfica de arsénico en acuífero de los Valles Centrales de Oaxaca, México. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 36(1), 102-110.

ATSDR (2007). Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention. Atlanta, Georgia. [en línea]. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>. Consultado: 15/10/2017.

Ávila, R., Cárdenas, A, Medina, A., (2000) Tratamiento del lactosuero utilizando la técnica de electrodiálisis. *Interciencia*, 25 (2), 80-84.

Bard, A., Faulkner, L. (2001) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Second Edition. John Wiley & Sons, inc.

Bundschuh J., Pérez A. Litter M. (2008) Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Ed. CYTED, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. 8-15

Cheung, C., Porter, J., McKay, G. (2001) Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35 (3), 605- 612.

Clifford, D.A. (1999) Ion exchange and inorganic adsorption. En Letterman, R.: *Water Quality and Treatment*, 5ª. Ed., McGraw-Hill, New York, EE.UU.

Cortés, F. A., Guillén, R. C., Navarro, P. S., & Smedley, P. L. (2014). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. [en línea] <http://defiendelasierra.org/wp-content/uploads/Ars%C3%A9nico-en-M%C3%A9xico.pdf> Consultado: 10-11-2017

Cortés, R (2007) Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol (Tesis doctoral). Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Edo De México.

Dermentzis, K. (2009) Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization. *Journal of Hazardous Materials*. 173:647-652

Echevarria, M., Rodriguez, R. (2010) Remoción del Arsénico mediante Coagulación, Filtración y Sedimentación. Universidad Tecnológica Nacional. Editorial edUTecNe. Argentina.

Foo, K. and Hameed, B. (2010) Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.

Galvão, L., Corey, G. (1987) Arsénico, serie vigilancia 3. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de Salud, Organización Mundial de la Salud, Metepec, México. 1-67

García, N. (2014) Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. (Tesis doctoral) Universidad de Oviedo, Asturias. España.

Grágeda Z.M., Grágeda Z.M. (2006) Desarrollos actuales en tratamientos de riles por métodos electroquímicos. *Ciencia Abierta*. (Santiago de Chile, Chile). 29:12-20.

Han, B., Runnells, T., Zimbron, J. and Wickramasinghe, R. (2002) Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination* 145, 293-298.

Heck J., Gamble M., Chen Y., Graziano J., Slavkovich V., Parvez F., Baron J., Howe G. y Ahsan H. (2007). Consumption of folate-related nutrients and metabolism of arsenic in Bangladesh. *Am. J. Clin. Nutr.* 85, 1367-1374.

Isern, R., Martínez, M. (2011) Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú. Tesis de licenciatura. Universidad Politécnica de Cataluña. España.

Hughes M.F., Del Razo L.M. y Kenyon E.M. (2000). Dose-dependent effects on tissue distribution and metabolism of dimethylarsinic acid in the mouse after intravenous administration. *Toxicology* 143, 155-166.

Hughes, M.F. (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*. 133, 1-6.

Jain, C.K., Alil. (2000) Arsenic: Occurrence toxicity and speciation techniques. *Water Research*. 34, (17), 4304-4312.

Jha, A., Grifford, J. (2004) Ultrapure CEDI for microelectronic applications: A cost effective alternative to mixed bed polishers. Proceedings for Ultrapure Water Asia. Singapore.

Leal, M. y Gelover, S. (2002) Evaluación de la calidad del agua subterránea de fuentes de abastecimiento en acuíferos prioritarios de la región Cuencas Centrales del Norte. Anuario IMTA. México

Lee, D., Lee, J.-Y., Kim, Y., Moon, S.-H. (2017). Investigation of the performance determinants in the treatment of arsenic contaminated water by continuous electrodeionization, Sep. Purif. Technol. 179. 381–392.

Lillo J., (2008) “Peligros geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas”. GEMM Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente. España, [En línea] Consultado el: 17/07/2016. <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15564/Peligros%20geoqu%C3%ADmicos%20del%20ars%C3%A9nico%20-%20Javier%20Lillo.pdf>

Litter, M., Grande, D., Cicerone, D., Cirelli, A. (2008). Tecnologías de bajo costo para el tratamiento de arsénico a pequeña y mediana escala. Revista Ing Sanitaria Ambiental. 100. 41-50.

Litter, M., Armienta, M., Farías, S. (2009) IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Argentina. Ed. CYTED.

Litter, M., Sancha, A., Ingallinella, A. (2010) Iberoarsen. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Argentina.

Martínez, N., Briones, R., Ramos, J., Avalos, M., Castañón, A., Razo, E., Villalobos, M. (2012) Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. Environmental Pollution 176: 144-122.

Martínez, K. (2016) Modelo de una celda de electrodesionización para la recuperación de ácido láctico. Tesis de maestría. Tecnológico de estudios superiores de Ecatepec. México.

Masel, R. (1996) Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience publication, England.

Medina, J. (2009) Desarrollo de módulos de electrodiálisis para la desalinización de aguas salobres. Determinación de parámetros físicos y evaluación experimental de modelo difusional. (Tesis de maestría) Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú.

Mendoza, Y. (2016) Especies de zooplancton presents en agua contaminada con arsénico en matehuala, San Luis Potosí, México. (Tesis de maestría) Instituto Potosino de investigación científica y tecnológica. San Luis Potosí.

Miliarium, Ingeniería Civil y Medio Ambiente (2001) Arsénico en agua. [En línea] Consultado: 17/07/2016 <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Arsenico/ArsenicoAgua.asp>

Miliarium, Ingeniería Civil y Medio Ambiente (2001) Métodos de reducción de arsénico [En línea] Consultado: 21/07/2016 <http://www.miliarium.com/bibliografia/Monografias/Arsenico/MetodosReduccionArsenico.asp>

Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J. (2007) Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1), 243-248.

Monroy M., Díaz-Barriga F., Razo I., Carrizales F. (2002) Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. Instituto de Metalurgia, S.L.P. México. 2-3.

Mukherjee A., Fryar A.E. y Howell P. (2007). Regional hydrostratigraphy and groundwater flow modeling in the arsenic-affected areas of the western Bengal basin, West Bengal, India. *Hydrogeol. J.* 15, 1397-1418.

Murillo, Y., & Giraldo, L., & Moreno, J. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, 40 (1), 91-103

Nagvi, S.M., Vaishnavi, C., Singh, H. (1994) Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates. J.O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in the Environment. Part II: Human Health and Ecosystem Effects*, John Wiley and Sons, Inc, New York. pp. 55-91

Nevárez Rivandeneira Martha Elizabeth. (2009) Optimización del proceso de regeneración de resinas de intercambio iónico para ser utilizadas en el desmineralizador de agua de refinería estatal esmeraldas" Escuela superior politécnica de Chimborazo. Ecuador. 26, 27, 30, 44-68

Onishi, H. (1969). Arsenic. *Handbook of Geochemistry*. K.H. Wedepohl (Ed.) vol. II-2, Chapter 33. New York: Springer-Verlag

Ortega, A., Oliva, I., Contreras, K., Gonzalez, I., Cruz, M., Rivero, E. (2017) Arsenic removal from water by hybrid electro-regenerated anion exchange resin/electrodialysis process. *Separation and Purification Technology*. 184 319–326

Ortega, N., Nuñez, O. (2012) Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Av. Cien. Ing.* 3 (1): 81-91

Özgür, A., Ümran, Y., Nalan, K., Mithat, Y. (2011) Removal of Cu²⁺ ions by a micro-flow electrodeionization (EDI) system, *Desalination*, Volume 277, Issues 1–3, Pages 296-300

Pinzón-Bedoya, M. L., Vera, L. E. (2009) Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76 (160), 95-106.

Pontius, F.W., G. Kenneth G. Brown y Chien-Jen Chen (1994) Health implications of arsenic in drinking water, *AWWA*. 52-61.

Ramírez L., Hernández, V., Montes, M. (2014) Optimizing the preparation of carbonaceous adsorbents for the selective removal of textile dyes by using Taguchi methodology”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 9-20

Regmi R., Milne F.B. y Feldmann J. (2007). Hydride generation activity of arsenosugars and thioarsenicals. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 775-782.

talebRosas I, Belmont R, Armienta A, Baez A. (1999) Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water Air Soil Pollut.* 112:133–49

Ruiz, F. (2014). Desalación de agua de mar en planta termosolar de cilindro parabólico de 50 MW. Universidad de Sevilla. España

SSA (1994). Modificación de Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, México, 22 de noviembre de 2000.

Squibb, K.S., Fowler, B.A. (1983) The toxicity of arsenic and its compounds. B.A. Fowler (Ed.), *Biological and Environmental Effects of Arsenic*, Elsevier, New York pp. 233-269.

Suárez, M.L., González, F.J., González, D., Rubio, C., Hardison, A. (2004) Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. *Cuadernos de medicina Forense*. 35, 5-8.

Taleb, K., Markovski, J., Milosavljević, M., Marinović-Cincović, M., Rusmirović, J., Ristić, M., Marinković, A. (2015) Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance, *Chemical Engineering Journal*, Volume 279, Pages 66-78

Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. y Tanjore S. (2002). Organic arsenic removal from drinking water. *Urban Water*. 4, 415–421.

Valenzuela O.L., Germolec D.R., Borja-Aburto V.H., Contreras-Ruiz J., García-Vargas G.G. y Del Razo L.M. (2007). Chronic arsenic exposure increases TGF α concentration in bladder urothelial cells of Mexican populations environmentally exposed to inorganic arsenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 222, 264-270.

Vega, S. (2002) Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente; AIDIS. Memorias. México, D.F, FEMISCA, 2002. p.1-15.

Wang, J., Wang, S., Jin, M. (2000) A study of the electrodeionization process — high-purity water production with a RO/EDI system. *Desalination*, 132: 349-352

World Health Organization WHO (2001) Arsenic Compounds, Environmental Health Criteria 224, 2nd ed., Geneva.

Wood, J., Gifford, J., Arba, J., Shaw, M. (2009) Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. Elsevier. *Desalination* 250, 973-976.

Wyatt C., López V., Olivas R. y Méndez R. (1998). Excretion of arsenic (As) in urine of children, 7-11 years, exposed to elevated levels of As in the city water supply in Hermosillo, Sonora, Mexico. *Environ. Res.* 78, 19-24.

Xing, Y., Chen, X., Yao, P., Wang, D. (2009) Continuous electrodeionization for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater. Elsevier. *Separation and Purification Technology.* 67 (2) 123-126.

Anexos

Técnica de cuantificación de arsénico

Espectrofotometría de absorción atómica

El principio del método se basa en la absorción de luz por parte de un elemento en estado atómico. La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica de cada elemento. Se mide la atenuación de la intensidad de la luz como resultado de la absorción, siendo la cantidad de radiación absorbida proporcional a la cantidad de átomos del elemento presente.

Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS)

La técnica de horno de grafito permite bajar los límites de detección a partes por billón (ppb) y tiene este nombre porque el proceso ocurre en un tubo cilíndrico de grafito abierto en los extremos y que tiene un orificio central para la introducción de la muestra. (Litter *et al.*, 2009) La cuantificación de arsénico se efectuó empleando:

- Curvas de calibración: Esta curva era realizada con cada lote de muestras. El valor del coeficiente de correlación debe ser superior a $R^2 > 0.998$
- Estándares: Entre el lote de muestras se introdujeron estándares de concentración conocida
- Modificador de matriz: Se empleó un modificador comercial de Perkin Elmer $[Pd(NO_3)_2/HNO_3]$ para evitar la volatilización del arsénico en la etapa de calcinación.
- Blancos: Consiste en agua desionizada con HNO_3 al 0.2%. Sirve para calibrar la concentración 0 de la escala en la curva de calibración y puede ayudar a conocer si existe contaminación en el tubo de grafito por efecto memoria.

El tratamiento de la muestra hasta la atomización comprende las siguientes etapas (Litter *et al.*, 2009):

1. Secado. Una vez que la muestra (2-20 μL) ha sido inyectada en el tubo de grafito, se calienta a una temperatura entre 80 a 180 $^{\circ}\text{C}$. Aquí se evaporan el disolvente y los componentes volátiles de la matriz.
2. Calcinado. En este paso se pretende remover la mayor cantidad de material (materia orgánica) de la muestra como sea posible, sin pérdida del analito. La temperatura de calcinación usada varía típicamente en el intervalo de 350 a 1600 $^{\circ}\text{C}$.
3. Atomización. En esta etapa, el horno es calentado rápidamente a altas temperaturas (1800-2800 $^{\circ}\text{C}$) para vaporizar los residuos del paso de calcinado. Este proceso lleva a la creación de átomos libres en el camino óptico. Se mide la absorbancia durante este paso.