



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**“EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DESDE MEDIOS
ACUOSOS POR ADSORCIÓN SOBRE ARENA RECUBIERTA CON ÓXIDOS
DE HIERRO NATURALES”.**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

QUÍMICO

AUTOR: LUIS HERNÁN SÁNCHEZ CUADROS

TUTOR: Dr. JORGE EFRÉN SILVA YUMI

Riobamba – Ecuador
2019

©2019, Luis Hernán Sánchez Cuadros

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE QUÍMICA

EL Tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de investigación: Tipo Investigativo “EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DESDE MEDIOS ACUOSOS POR ADSORCIÓN SOBRE ARENA RECUBIERTA CON ÓXIDOS DE HIERRO NATURALES”, de responsabilidad del señor LUIS HERNÁN SÁNCHEZ CUADROS, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. – Jorge Efrén Silva Yumi
**DIRECTOR DEL TRABAJO DE
TITULACIÓN**

Ing. – Carlos Alcibar Medina Serrano
MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Yo, LUIS HERNÁN SÁNCHEZ CUADROS soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en esta Proyecto de Titulación y el patrimonio intelectual del Proyecto de Titulación pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

LUIS HERNÁN SÁNCHEZ CUADROS

DEDICATORIA

Lleno de anhelo dedico este proyecto, a cada uno de mis seres queridos, quienes han sido mis pilares para seguir adelante. Es para mí una gran satisfacción poder dedicarles a ellos, que con mucho esfuerzo, diligencia y trabajo me lo he ganado. A mi madre y a mi tía, les agradezco porque ellos son la motivación de mi vida, mi orgullo de ser lo que estoy logrando; y sin dejar atrás a toda mi familia por confiar en mí. A nuestros maestros y todas las personas que nos han apoyado y han hecho que este proyecto sea posible y se lo realice de la mejor manera.

Luis Sánchez

AGRADECIMIENTO

Primeramente agradezco a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, por haberme permitido formarme en ella, a nuestros docentes y personas que fueron participes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, gracias a todos ustedes.

Al personal de la Facultad de Ciencias por ser personas que han estado en todo momento con nosotros, apoyándome de diferentes maneras para que pueda realizar este proyecto, en especial al Dr. Jorge Silva Yumi y Ing. Carlos Medina quienes fueron colaboradores de este trabajo de investigación.

A mi familia y sobre todo a mis padres que me apoyaron en todo momento sin importar las dificultades que me surgían, este es un momento muy especial que espero perdure en el tiempo, no solo en la mente de las personas que agradecí, sino también a quienes invirtieron su tiempo para que este proyecto sea una realidad.

Luis Sánchez

TABLA DE CONTENIDO

Páginas

RESUMEN.....	xiii
SUMMARY.....	xiv

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	7
1.1. Arsénico.....	7
1.2. Especiación química de arsénico.	8
1.3. Técnicas de remoción.	9
1.4. Andosoles.....	10
1.5. Óxidos de hierro.....	11
1.6. Adsorción química.	12
1.6.1. <i>Adsorción de arsénico.</i>	13
1.7. Equilibrio de adsorción.....	14
1.8. Variables que afectan los procesos de adsorción.....	15
1.8.1. <i>pH.</i>	16
1.8.2. <i>Temperatura.....</i>	16
1.8.3. <i>Dosis de adsorbente.</i>	16
1.8.4. <i>Fuerza iónica.</i>	17
1.8.5. <i>Concentración.</i>	17

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO	18
2.1. Delimitación del universo de investigación.....	18
2.1.1. <i>Origen del material.</i>	18
2.2. Diseño del experimento.	19
2.3. Unidad experimental.....	20
2.4. Esquema del experimento.	21
2.5. Materiales y equipos.	21
2.5.1. <i>Materiales.</i>	21
2.5.2. <i>Equipos.</i>	22
2.6. Métodos y técnicas.	22
2.6.1. <i>Métodos.....</i>	22

CAPÍTULO III

3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	23
3.1. Obtención de tamaño de la partícula.	23
3.2. Microscopía óptica.	23
3.3. Análisis de espectroscopía IR.	24
3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
3.5. Efecto de la dosis en la adsorción de arsénico	26
3.6. Efecto del pH en la adsorción de arsénico.....	27
3.7. Cinética de adsorción.....	28
3.8. Isotherma de adsorción de arsénico.....	29
3.9. Capacidad de la remoción de arsénico.....	31
3.10. Conclusiones.....	33
3.11. Recomendaciones.....	34

GLOSARIO

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Técnicas de remoción de As presente en el agua.....	9
Tabla 1-2: Ensayo 1 estudio de la dosis de adsorbente.....	19
Tabla 2-2: Ensayo 2 estudio del pH.....	19
Tabla 3-2: Ensayo 3 estudio del tiempo de adsorción.....	20
Tabla 4-2: Ensayo 4 estudio de la concentración.....	20
Tabla 1-3: Valores en porcentaje de las concentraciones atómicas de la arena recubierta por óxidos de hierro.....	26
Tabla 2-3: Análisis de remoción de arsénico.....	30
Tabla 3-3: Prueba Tukey de la dosis de sólido (gramos de adsorbente).....	31
Tabla 4-3: Prueba Tukey del pH de la solución.....	31
Tabla 5-3: Prueba Tukey del tiempo de agitación de la solución.....	32
Tabla 6-3: Prueba Tukey de la concentración de la solución.....	32

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1: Potencial redox (Eh) y pH de especies de arsénico.....	8
Gráfico 2-1: Especies de a) As (III) y b) As (V) en función del pH.....	9
Gráfico 3-1: Clasificación de isoterms de adsorción.....	15
Gráfico 1-2: Esquema de la realización del proyecto.....	21
Gráfico 1-3: Espectro IR del óxido de hierro natural.....	24
Gráfico 2-3: Espectro EDX de partícula de arena recubierta con óxido de hierro natural.....	26
Gráfico 3-3: Efecto de la dosificación sobre el % de adsorción de As (III) en medio acuoso....	27
Gráfico 4-3: Efecto del pH en la adsorción de As (III).....	28
Gráfico 5-3: Efecto del tiempo de agitación en la adsorción de As (III).....	29
Gráfico 6-3: Efecto de la concentración de As (III).....	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Mapa de la distribución de suelo andosol en Ecuador.....	11
Figura 1-2: Mapa de la zona de muestreo, punto rojo muestra el lugar del muestreo.....	18
Figura 1-3: Microscopio binocular, muestra de arena recubierta con óxido de hierro.....	23
Figura 2-3: Imagen SEM de partículas de arena recubiertas con óxido de hierro natural.....	25

LISTADO DE ANEXOS

Anexo A. Fotografías del punto de muestreo.

Anexo B. Fotografías de molienda y tamizaje.

Anexo C. Fotografías del equipo de análisis IR.

Anexo D. Fotografía del microscopio electrónico de barrido (SEM).

Anexo E. Fotografías de la manipulación de variables en la adsorción química.

Anexo F. Fotografía del equipo de absorción atómica.

RESUMEN

El propósito de este estudio fue remover arsénico presente en medios acuosos mediante el uso de arena recubierta con óxidos de hierro naturales por adsorción. Se realizó el tamizaje del andosol que fue extraído en el Recinto Francisco de Orellana, que pertenece a la Provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, para separar la fracción de arena fina que corresponde al intervalo entre 50 - 100 μm , en donde se encuentran los óxidos de hierro naturales. Con la ayuda de un Espectrofotómetro Infrarrojo se realizó la respectiva caracterización del suelo andosol que contiene óxidos de hierro naturales. Con un detector EDX acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido SEM se determinó los elementos presentes en la muestra; con el equipo ICP-MS se realizaron 40 mediciones controlando las variables de dosis de adsorbente, pH, tiempo de agitación y concentración. Se pudo determinar la presencia de hierro (Fe) con ayuda de un detector de rayos x acoplado a un SEM, la presencia de hierro se debe a los óxidos de hierro como: hematita Fe_2O_3 , goethita $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ que se encuentra recubriendo la arena. Se controló diferentes variables para obtener una mayor eficiencia de adsorción, la mejor dosis de sólido fue 1 g, el pH más significativo fue de 7.33, el tiempo de agitación donde hubo una mayor adsorción fue de 90 minutos y la concentración en la que hubo mayor adsorción fue de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La adsorción de arsénico desde medios acuosos usando arena recubierta por óxidos de hierro naturales es eficaz, probando que tiene capacidad de remoción de $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de este metaloide que es muy contaminante. Se recomienda usar este tipo de suelo que tiene la característica de adsorber arsénico en el medio acuoso.

Palabras clave: <CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES>, <QUÍMICA>, <ARSÉNICO (As)>, <ANDOSOL>, <ÓXIDOS DE HIERRO NATURALES>, <ADSORCIÓN>, <REMOCIÓN>.

SUMMARY

The purpose of this research was to remove arsenic present in aqueous media by using sand coated with natural iron oxides by adsorption. The andosol was screened and extracted in the Francisco de Orellana Precinct, which belongs to the Province of Santo Domingo de los Tsáchilas, to separate the fine sand fraction corresponding to the interval between 50 - 100 μm , where the natural iron oxides. With the help of an Infrared Spectrophotometer (Infrared Spectrometer), the respective characterization of the andosol soil containing natural iron oxides was carried out. With an EDX detector coupled to an SEM Scanning Electron Microscope, the elements present in the sample were determined; With the ICP-MS (Mass Spectrometry with Inductive Copled Plasma) team 40 measurements were made controlling the variables of adsorbent dose, pH, agitation time and concentration. It was possible to determine the presence of iron (Fe) with the help of an x-ray detector coupled to an SEM (Scanning Electron Microscope), the presence of iron is due to iron oxides such as: hemetite Fe_2O_3 , goethite $\alpha\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ found covering the sand. Different variables were controlled to obtain a higher adsorption efficiency, the best solid dose was 1 g, the most significant pH was 7.33, the agitation time where there was a greater adsorption was 90 minutes and the concentration in which there was more adsorption was $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The adsorption of arsenic from aqueous media using sand coated with natural iron oxides is effective, proving that it has the capacity to remove $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of this metalloid, which is very polluting. It is recommended to use this type of soil that has the characteristic of adsorbing arsenic in the aqueous medium.

Key words: <EXACT AND NATURAL SCIENCES>, <CHEMICAL>, <ARSENIC (As)>, <ANDOSOL>, <NATURAL IRON OXIDES>, <ADSORPTION>, <REMOVAL>.

INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un elemento químico que está en el ecosistema en diferentes formas; muy escasas veces se lo localiza en forma sólida y se lo puede encontrar en plantas y animales en su forma orgánica que es la menos perjudicial. En el mundo actualmente existen numerosas poblaciones que consumen agua contaminada con arsénico que procede de acuíferos que se encuentran en su camino con pirita o arsenopirita. (Stellman, 2013, pp. 63.5-63.8).

El arsénico, es considerado ya sea en su forma orgánica como inorgánica, un componente tóxico a la salud humana que permanece en el ambiente como efecto de contaminación natural y de la contaminación antrópica. La exposición crónica a arsénico, incluso en bajas concentraciones, puede originar diversos problemas a la salud. Las fuentes antrópicas habituales incluyen crematorios de basura, combustión, refinerías y gasolina, las emisiones a la atmósfera consiguen concentrarse a suelos y aguas superficiales a través de procesos de establecimiento por vía seca o por vía húmeda. Las fuentes naturales contienen la lixiviación de minerales que contienen arsénico, que afecta especialmente a las aguas subterráneas. (Thirunavukkarasu *et al.*, 2015: pp. 415-420).

La contaminación por arsénico en el agua potable es un problema que ha estado creciendo en la actualidad especialmente en zonas con escaso desarrollo urbano. Una de las consecuencias de la contaminación es la arsenicosis, enfermedad causada por el consumo regular de agua contaminada con arsénico, incluso si el nivel de tolerancia es bajo; de esta manera es que aumentan el número de pacientes contaminados por el consumo de esta agua. (Zhou *et al.*, 2018: pp. 6-11)

Los estados de oxidación más usuales de arsénico inorgánico que podemos encontrar en el agua son el arsénico trivalente As^{+3} , el cual lo podemos localizar en aguas subterráneas, y el arsénico pentavalente As^{+5} que sobresale en aguas superficiales. El As^{+5} es mostrado como H_3AsO_4 ; sus adecuados productos de disociación son $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} . El As^{+3} aparece como H_3AsO_3 ; y sus productos de disociación son $H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} , apreciado como el más tóxico. (Silva *et al.*, 2013, pp. 495-500)

El arsénico, se localiza en general como variedad disuelta. Los estados de oxidación más usuales del arsénico son As^{5+} o arseniato, y As^{3+} o arsenito. Tanto el As^{5+} como el As^{3+} son inestables en el medio, sin embargo este último es la especie con mayor movilidad y de mayor toxicidad. (Kapp, 2016, pp. 249-255)

JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se realizó para evaluar la remoción de arsénico desde medios acuosos por adsorción mediante arena recubierta con óxidos de hierro naturales, ya que la concentración permitida de arsénico en agua de bebida es de 0.05 mg.L^{-1} , aunque actualmente la concentración permisible es de 0.01 mg.L^{-1} según el Instituto Ecuatoriano de Normalización. (INEN 1108, 2014, p. 2)

La remoción del arsénico del medio acuático es la forma ideal de regular esto y la exclusión del arsénico puede conseguirse mediante diferentes procesos, entre ellos la adsorción. En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato llegan desde afuera de las partículas de adsorbente y se propagan dentro de las partículas para invadir totalmente las áreas de adsorción. (Hao *et al.*, 2015: pp. 152-162)

Al norte de Esmeraldas la explotación del oro de manera clandestina provoca la contaminación de los ríos ya que circula arsénico, mercurio y otros químicos altamente contaminantes principalmente en los cantones de San Lorenzo y Eloy Alfaro, en los cuales atraviesa el Río Santiago que se encuentra contaminado y del cual se ha perdido casi en su totalidad la biodiversidad acuática del río, sin embargo sus habitantes de escasos recursos económicos usan el agua del río para su beneficio contaminándose asimismo poniendo en riesgo su salud; ya que los análisis realizados por SENAGUA (Secretaría Nacional del Agua) en el año 2012 muestran resultados de arsénico 300 veces más de lo permisible que se encuentra en el Río Santiago. (Ministerio Coordinador de Seguridad, 2012)

En las comunidades de Toacazo, Tanicuchí y Guaytacama, que pertenecen a la provincia de Cotopaxi, se han encontrado en los análisis de agua la presencia de arsénico 20 veces mayor a la norma permitida proveniente de los Ilinizas. La contaminación se produce de forma natural ya que el agua pasa por una mina natural que está contaminada de arsénico; pero todas las personas que adquieren este recurso se ven contaminadas provocando así enfermedades cancerígenas. (La Hora, 2018)

Por otro lado en la ciudad de Machala se encontraron niveles de arsénico altos en filetes de pescado congelado de diferentes marcas comerciales en los supermercados de dicha ciudad, superando las Normas Internacionales establecidas para el consumo humano. Son consecuencia de las aguas domésticas e industriales vertidas sin tratamiento alguno en la zona costera, provocando de esta manera contaminación en las personas que consumen estas variedades de pescados y que se encuentran al libre acceso de todos los pobladores de la ciudad. (Senior *et al.*, 2016, pp. 143-153)

En los últimos años la preocupación por la presencia de arsénico en diferentes medios se ha incrementado, existe un estudio sobre origen y concentración de arsénico en aguas y sedimentos del área del lago Papallacta en Ecuador, la presencia de arsénico se debería a las fuentes de descarga de agua geotérmica. Las concentraciones de arsénico en estas aguas geotérmicas tienen una variación de 1090 a 7853 mg.L⁻¹; mientras que las concentraciones de arsénico se determinaron en el agua y los sedimentos del río Tambo, el primordial afluente del lago Papallacta. Se concluye que las descargas de aguas geotérmicas al río Tambo son la principal fuente natural de As en el lago Papallacta. (Cumbal *et al.*, 2009; pp. 81-90)

Existen estudios de arsénico en los agroecosistemas de arroz en las provincias de Guayas y Los Ríos, Ecuador, que indican que el arsénico puede acumularse y alcanzar altas concentraciones en los granos de arroz, lo que significa una amenaza potencial para la salud humana. Ecuador es uno de los principales consumidores de arroz en América del Sur. Se estudiaron muestras de agua para comprobar las propiedades físico-químicas y las concentraciones de arsénico disuelto, el arsénico total (tAs). El tAs en los granos de arroz constaba dentro del rango usual (0.042 – 0.125 mg.kg⁻¹) y en las hojas (0.123 – 0.286 mg.kg⁻¹). (Otero *et al.*, 2016; pp. 778-787)

Por esta atribución existe un gran interés por el estudio del arsénico y durante los últimos años ha aumentado, se centraliza principalmente en la investigación de nuevas alternativas y procesos que sean eficientes, económicos y tecnológicamente factibles en la remoción de estos contaminantes presentes en el agua, como el As.

Se conoce que los óxidos de hierro como wustita (FeO) y magnetita (Fe₃O₄) (Castro, 2013, pp. 81-88), poseen una gran afinidad por el arsénico. En esta investigación se utilizó arena recubierta con óxidos de hierro naturales para la remoción de arsénico, estos materiales a diferencia de los sintéticos son de fácil adquisición y se los puede obtener en cantidad considerable, los estudios se realizaron en los laboratorios de la Facultad de Ciencias.

Esta técnica desarrollada a nivel de laboratorio, con soluciones preparadas con distintas concentraciones de arsénico que van a ser tratadas con arena recubierta con óxidos de hierro naturales, se podría escalar para ser utilizada en plantas potabilizadoras de agua, en lugares donde existan problemas de contaminación de agua con arsénico.

ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.

En la investigación que realizó Ramírez Muñiz en el año 2017, trabajaron en la evolución de la remoción de arsénico sobre óxidos de hierro naturales con bajo y alto contenido de Fe, recaudados de las primordiales minas de hierro en México. Las isotermas de adsorción se conciertan por el modelo de Langmuir, y las cinéticas de adsorción son lentas para los aniones. Se calculó el efecto de la presencia de arsénico en la capacidad de adsorción de arsénico. Además, se comprobó el efecto del pH en el agua natural sobre la capacidad de adsorción de arsénico sobre los óxidos de hierro naturales. Los óxidos de hierro naturales muestran particularidades propicias en la remoción de arsénico, como es su estabilidad química en solución, su alto contenido de hierro y su eficiente interacción con el arsénico. La máxima capacidad de adsorción de arsénico fue de 0.20 mg.L^{-1} . (Ramírez *et al.*, 2017: pp. 605-607)

En la investigación que realizó Griffa en la provincia de Misiones – Argentina en el año 2017, trabajó en el estudio de adsorción de arsénico en aguas de consumo humano, el objetivo primordial que se obtuvo fue establecer la capacidad de adsorción de arsénico en un suelo de la provincia de Misiones para reducir la concentración de arsénico en aguas subterráneas. Se evaluó la adsorción a través de isotermas, trabajando con concentraciones entre 0,05 y 50 mg.As^{-1} . En primer lugar, se verificó una disminución vertiginosa de la concentración de arsénico, decretando un tiempo de equilibrio de 24 horas. Trabajando con concentraciones iniciales entre 0,05 y 1,0 mg.L^{-1} , la adsorción fue exitosa. Manejando concentraciones más elevadas (1,0 a 50,0 mg.L^{-1}) se consiguió en promedio una remoción del 80%, comprobándose una excelente aproximación a la isoterma de Langmuir, ($r^2=0,909$), mientras que para Freundlich, se obtuvo $r^2=0,703$. (Griffa *et al.*, 2017: pp. 3-5).

En la investigación que realizó Ramírez en México en el año 2012, él trabajó en la investigación en la cual utilizó dos tipos de agua: sintética y natural; en la utilización del agua sintética, se preparó una solución con arsenato de sodio heptahidratado y también agua desionizada, que tenía una concentración de As de 0.22 mg.L^{-1} , y para el agua natural, se recogió de Huautla, pequeño pueblo en el estado mexicano de Morelos. Se emplearon 3 tipos de adsorbentes (Dióxido de titanio DOW, Goethita y pectina de maracuyá). Y en la parte final se realizaron los experimentos para conseguir las cinéticas e isotermas de adsorción de acuerdo a modelos conocidos. Los resultados expresaron, en cuanto a las cinéticas de adsorción, que fueron de pseudo-segundo orden con valores de sus velocidades de adsorción de arsénico, k_{ad} (constante de velocidad de adsorción) de: Goethita - $7.409 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}$. En cambio para el agua natural se obtuvieron k_{ad} de: Goethita - $1.863 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}$. En cuanto a las isotermas de

adsorción, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Freundlich con coeficientes de determinación (r^2) entre 0.7992 a 0.9938. Las constantes de capacidad de adsorción, KF, obtenidas son: Goethita – 12.27. Se observa que el mejor adsorbente tanto para el agua sintética como para el agua natural fue la Goethita, proporcionado que en un tiempo de 20 minutos logra una remoción de arsénico del 99%. (Ramirez *et al.*, 2012: pp. 49-92)

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El arsénico es un elemento químico que se lo encuentra en la naturaleza en varias formas; muy pocas veces se lo halla en forma sólida y se lo puede encontrar en las plantas y animales en su forma orgánica que es la menos tóxica. En el mayor de los casos el arsénico se combina con el oxígeno, cloro y azufre para crear compuestos inorgánicos de arsénico que son más tóxicos. Cuando apuntamos principalmente a las aguas que son para el consumo humano, el arsénico procede de pozos subterráneos donde existe pirita o arsenopirita (composición de hierro, azufre y arsénico), sin embargo muchas veces también procede de fuentes de agua geotermal. (Stellman, 2013, pp. 63.5-63.8)

Una solución al problema es ejecutar un tratamiento con arena recubierta con óxidos de hierro naturales que son materiales que se pueden obtener dentro del país; para la adsorción de arsénico se han manipulado gran variedad de materiales, incluyendo a los óxidos de hierro en las fases de magnetita y hematita, mediante estudios se ha determinado que la hematita tiene mejor capacidad de adsorción, principalmente a pH ácido. (Klein *et al.*, 2013: pp. 73-76)

“Por tal razón es material que vale evaluar la capacidad de la arena recubierta con óxidos de hierro naturales para adsorber arsénico del medio acuoso”

OBJETIVOS

Objetivo General

- Evaluar la remoción de arsénico desde medios acuosos mediante el uso de arena recubierta con óxidos de hierro naturales por adsorción.

Objetivos Específicos

- Aislar la arena recubierta con óxidos de hierro extraída desde un andosol ecuatoriano.
- Identificar las condiciones adecuadas de la solución de arsénico preparada, para obtener una máxima adsorción del arsénico mediante los óxidos de hierro.
- Determinar la capacidad de remoción de arsénico desde medios acuosos.

HIPOTESIS Y VARIABLES.

Hipótesis General

La arena recubierta con óxidos de hierro naturales extraída de un andosol ecuatoriano influirá en la capacidad de adsorción de arsénico y permitirá su remoción desde medios acuosos.

Identificación De Variables

Variable dependiente: Capacidad de adsorción de la arena recubierta con óxidos de hierro.

Variable independiente: Remoción de la presencia de arsénico en medios acuosos.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Arsénico.

El arsénico (As) es un metaloide, su número atómico 33, el arsénico posee diferentes alótropos en las formas de gris, amarillo y negro, de todas las anteriores la forma gris es la más frecuente y se lo utiliza con fines industriales. Se localiza distribuido por todo el medio ambiente, especialmente en la corteza terrestre, aire, agua, suelo, sedimentos, etc.; alrededor del 0.00015% de la corteza terrestre tiene incrustado este metaloide, especialmente en forma de sales como: arseniatos, arseniuros, sulfuro de arsénico, entre otros. (Scoop, 2016, pp. 2)

La concentración de arsénico presente en el agua dulce es de aproximadamente de 10 mg.L^{-1} , y en agua de mar es aproximadamente de 1.5 mg.L^{-1} . (Rieuwert, 2015, pp. 143-147).

El arsénico se encuentra en el lugar 53 más abundante en la corteza terrestre y en el puesto 12 por ser el elemento que se encuentra más vigente en el cuerpo humano y el 14 en estar más vigente en el agua de mar, todo esto en relación a otros elementos que se pueden encontrar en mayor proporción en el agua de mar y en el cuerpo humano. (Morales *et al.*, 2015: pp. 1-4)

El arsénico se encuentra presente en el medio ambiente en formas orgánicas y también en inorgánicas. Por ejemplo: el ácido cacodílico ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$), ácido arsanílico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{AsNO}_3$), adamsita ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AsClN}$), lewisita ($\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_3$), arsenobetaína ($\text{C}_3\text{H}_{11}\text{AsO}_2$) y numerosos más, son unos de los ejemplos de los compuestos orgánicos del arsénico. (Carmona, 2014, pp. 154-179)

Habitualmente, los estados de oxidación del arsénico más abundantes en agua son As^{+3} y As^{+5} , en su estado natural y en sus condiciones de pH en que se encuentra es como oxianión, consecuentemente hallamos de forma más común las siguientes variedades en agua; H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- y HAsO_3^{2-} para el As^{+3} y H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} para As^{+5} . La presencia de estas especies va a depender directamente del pH del medio en donde se localice el arsénico. (Alarcón, 2013, pp. 10-21)

El arsénico y sus compuestos se suelen utilizar para varios fines en el campo de la agricultura, además de la medicina, la industria, etc. Se utilizan para la elaboración de semiconductores,

vidrio, transistores, papel, etc. También se maneja como desecante de algodón, en el transcurso de curtido de pieles y en muchos productos farmacéuticos. (Carmona, 2014, pp. 154-179)

En el campo de la agricultura, los combinados de arsénico se usan como pesticidas, insecticidas, conservantes de la madera y herbicidas. (González *et al.*, 2013: p. 295)

1.2. Especiación química de arsénico.

La especie de arsénico más abundante en el ambiente, es la forma inorgánica en cualquiera de sus estados de oxidación (+5 o +3). La estabilidad de los compuestos depende de su valencia y de la naturaleza del medio. El potencial redox (Eh) y el pH son importantes en la especiación de arsénico en el medio ambiente natural. Bajo condiciones oxidantes (valor alto de Eh) el arsénico inorgánico sucede principalmente como H_3AsO_4 (As V) a $\text{pH} < 2$, y las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} en un rango de pH de 2 – 11. En ambientes reductores, valores bajos de Eh y de pH, prevalece la especie inorgánica H_3AsO_3 (As III) pero se convierte en H_2AsO_3^- , a medida que aumenta el pH. En condiciones de extrema basicidad, la especie dominante es AsO_4^{3-} . Únicamente cuando el pH excede de 12 consigue estar presente la especie HAsO_3^{2-} . En situaciones considerablemente reductoras, puede existir el arsénico elemental (0) y el arsénico en forma de arsina (-3), aunque estas condiciones son muy raras. (Ibarra, 2011, pp. 9-34)

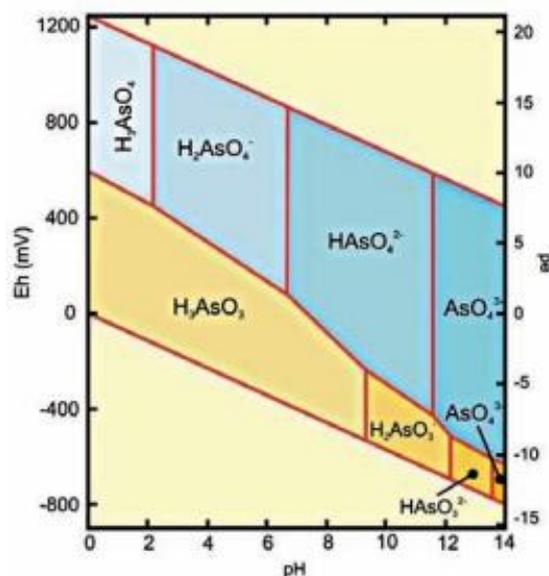


Gráfico 1-1: Potencial redox (Eh) y pH de especies de arsénico.

Fuente: (Litter *et al.*, 2009; pp. 19-21)

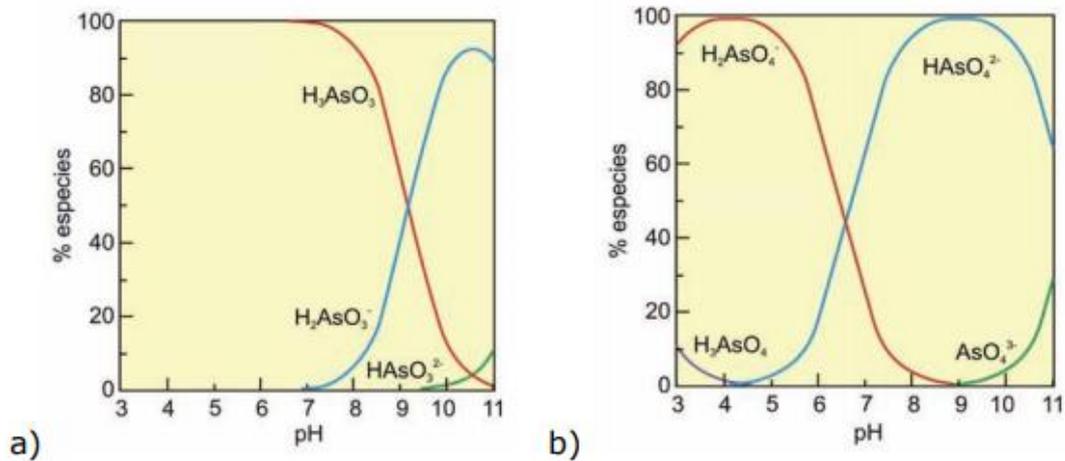


Gráfico 2-1: Especies de a) As (III) y b) As (V) en función del pH.
Fuente: (Litter *et al.*, 2009; pp. 19-21)

1.3. Técnicas de remoción.

Las técnicas de remoción de arsénico que se encuentran presentes en el agua se las presenta en la tabla 1-1:

Tabla 1-1: Técnicas de remoción de As presente en el agua.

TÉCNICAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS.
Procesos de precipitación: - Coagulación-Filtración	- Método sencillo - Productos químicos fáciles de conseguir	- Operación costosa. - Problema en la dispersión de efluentes.
Intercambio iónico: - Resinas de Intercambio aniónico.	- Resinas químicamente estables	- Alto costo del tratamiento - Alta tasa de fuga de contaminantes.
Proceso de adsorción: - Alúmina activada - Carbón activado	- Bajo costo del adsorbente - El adsorbente puede ser regenerado	- Competencia ante la presencia de cloruros y sulfatos - Pérdida de adsorción por la regeneración
Proceso de filtración por membrana: - Nanofiltración - Osmosis inversa	- Alta eficiencia - Remoción por tamaño del contaminante	- Alto costo de implementación - Preacondicionamiento del agua a tratar.

Fuente: (Armero, 2013, pp. 29-31)

Hay que tener en cuenta que la contaminación correspondiente a la presencia de arsénico en trayectorias de agua, ha permitido que se investiguen soluciones para reducir la concentración de este contaminante. Se han logrado desarrollar varios métodos de remediación, tales como:

- Remoción de arsénico mediante el uso de un sorbente polímero/inorgánico híbrido. (Zhang, *et al.* 2013: p. 903).
- Sorción de arsénico mediante el uso de óxidos de hierro como agente sorbente. (Nidheesh, *et al.* 2017: p. 418).
- Absorción de arsénico en filtros de carbón activado comerciales. (Nidheesh, *et al.* 2017: p. 418).
- Ensayo en columna de filtración con arcilla gris. (Zhang, *et al.* 2013: p. 903).
- Remoción de arsénico mediante fotocátalisis asistida por luz solar simulada. (Nidheesh, *et al.* 2017: p. 418).

1.4. Andosoles.

Los andosoles son aquellos que se sitúan en elevación y que se localizan cercanos a conos volcánicos. A una altura menor, emergen suelos rojos arcillosos, ferralíticos, en franjas más inferiores muestran un horizonte fibroso, llamado localmente tepetate; es el nombre que toma un horizonte del suelo fibroso similar a roca y que es particular de las zonas volcánicas de América, surge imperceptiblemente en la superficie, después de la erosión del suelo. (Alvarado, 2015, pp. 1-2)

Los andosoles se encuentran presentes en zonas volcánicas en todo el mundo, habitualmente se localizan concentraciones significativas en torno al borde del Pacífico: en la costa oeste de Sudamérica, en América Central, son suelos de rápida intemperización o alteración biogeoquímica del material volcánico esponjoso, lo que induce un depósito de complejos órgano metálico firme con elevada relación catión/anión. (Cosio, 2011: pp. 1-2)

Sus importantes propiedades son:

- Poseen textura fina, aunque su contenido de arcilla es de 20 a 25%.
- Está formado por agregados muy selectos de tamaño de limo y arena fina, sin embargo mayor sea su evolución menor cantidad de arena contiene.
- Organización porosa con densidad aparente del suelo muy baja que oscila entre 0,5 y 0,8 Kg dm⁻³, y cuenta con una permeabilidad muy elevada.

Los andosoles poseen una gran ventaja en la producción agrícola, sin embargo muchos de ellos no se emplean hasta su capacidad, las formas de mejora para disminuir esta consecuencia

incluyen la aplicación de calcáreo, sílice, material orgánico, y fertilización fosfatada; también los andosoles potentemente hidratados son difíciles de labrar por su baja capacidad de carga y adhesividad, uno de los ejemplos de andosoles que se laboran con una complejidad amplia de productos son: caña de azúcar, batata (tolerante a bajo nivel de fosfato), té, trigo y cultivos hortícolas (tomate, pimiento, lechuga). (Lutkova *et al.*, 2011: pp. 151-162)

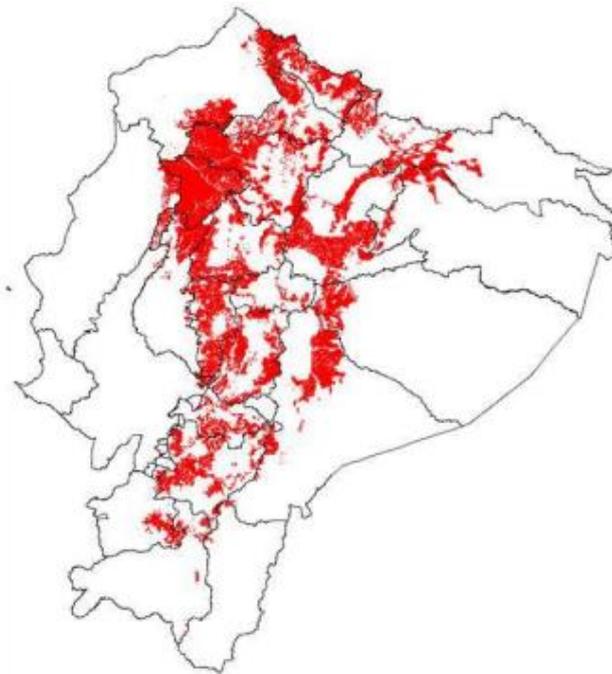


Figura 1-1: Mapa de la distribución de suelo andosol en Ecuador.
Fuente: (Sigtierras, 2017)

Como se puede observar en la figura (1-1), la gran distancia a la que lograron depositarse las cenizas volcánicas, son la causa para que en el Ecuador existan suelos volcánicos en áreas de diferentes condiciones climáticas, desde zonas altas y frías hasta zonas cálidas y húmedas. En Ecuador estos suelos abarcan una superficie de 3`819.796 hectáreas, que representan el 24 % del territorio nacional cartografiado. Se ubican predominantemente en los relieves de las vertientes externas de la cordillera occidental y en los relieves del gran cono tabular de la llanura costera. (Sigtierras, 2017)

1.5. Óxidos de hierro.

Los óxidos de hierro son minerales de neoformación que proceden de la modificación de rocas y suelos, debido a que no se localizan unidos de forma química o de forma estructural a los silicatos, aparecen como óxidos libres, estos óxidos de hierro en el suelo son importantes porque

no existe habitualmente un suelo donde no se localicen presentes, aunque sea en pequeñas cantidades. (Pawlik *et al.*, 2013: pp. 71-76)

Todos los óxidos de hierro son los óxidos metálicos más abundantes en el suelo; el discernimiento y estudio de su estructura, propiedades en los últimos tiempos, se encomiendan de demostrar las complejas relaciones que se forman entre los óxidos y los otros elementos orgánicos e inorgánicos del suelo, además los óxidos de hierro que se encuentran en el suelo, se localizan depositados como recubrimientos de minerales primarios y secundarios en agregados de arcilla, perturban la carga eléctrica, cambian las propiedades de superficie y aumentan la capacidad amortiguadora del suelo; el hierro tiene un papel importante en la incorporación de partículas y también en la formación de la estructura del suelo. (Castro, 2013, pp. 81-88)

Los minerales más usuales son:

- Oligisto (Fe_2O_3), distinguido como especularita o hierro especular, en la terminología anglosajona, cuando se muestra en cristales o agregados mayoritariamente cristalinos, con mucho brillo metálico, o hematites roja (óxido de hierro rojo) si surge en agregados informes, más o menos arcillosos, de color rojizo.
- Goethita ($\alpha\text{FeO}\cdot\text{OH}$) o hierro acicular, que presenta un color pardo amarillento.
- Lepidocroíta ($\gamma\text{FeO}\cdot\text{OH}$), polimorfo del anterior mineral, al que va habitualmente asociado.
- Magnetita (Fe_3O_4), óxido de hierro negro o conocida como piedra imán, de color negro de hierro y con brillo metálico.
- La limonita (hierro pardo) es un nombre genéricamente que se les da a los óxidos de hierro hidratados de identidad dudosa ($\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). (Castro, 2013, pp. 81-88)

1.6. Adsorción química.

En el transcurso de adsorción, las moléculas de adsorbato (especie que se adsorbe) logran llegar desde la parte de afuera de las partículas de adsorbente (sólido donde ocurre la adsorción) y se propagan entre de las partículas para ocupar totalmente los sitios de adsorción; da como razón la dependencia de la estructura del adsorbente, varios mecanismos de difusión son los arbitrarios en el proceso y algunas veces lidian o se favorecen entre ellos. El mecanismo absoluto depende asimismo del sistema adsorbato-adsorbente en estudio, así como de las circunstancias a las cuales se lleva a cabo el proceso, entre ellas son la temperatura y la concentración. (Ramírez *et al.* 2012, pp. 49-92)

La adsorción consigue clasificarse en fisisorción y quimisorción siempre y cuando dependa de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre el adsorbato y el adsorbente. La fisisorción implica fuerzas respectivamente débiles como las fuerzas Van der Waals ($<10 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), por otra parte la quimisorción sucede cuando el adsorbato reacciona con el adsorbente creando enlaces químicos del tipo iónicos o covalentes ($>20 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Este proceso es afectado por muchos factores como: los grupos superficiales, el área específica y tamaño de poro del adsorbente, la forma química del adsorbato, el pH, la temperatura, el potencial redox, la concentración de iones, la fuerza iónica, entre otros. (Renna *et al.*, 2013: pp. 31-40)

Existen cuatro pasos sucesivos primordiales en el proceso de adsorción sobre adsorbentes porosos:

1. El primero de ellos es la transferencia del adsorbato, o soluto, en la fase líquida. Prácticamente es rápido debido a la agitación.
2. El segundo paso se refiere al transporte a través de la laminilla fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente conocido como difusión de película.
3. El tercer paso es la propagación del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión de poro), excluyendo la pequeña cantidad de adsorción que sucede en la superficie externa del adsorbente a continuación del transporte a través de la capa exterior. La difusión en el poro consigue llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro y/o en las áreas activas a lo largo de la superficie de las paredes del poro conocido como difusión superficial.
4. En último lugar la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente. (Renna *et al.*, 2013, pp. 31-40)

1.6.1. Adsorción de arsénico.

Es una ruta alternativa para la eliminación de arsénico del agua, la adsorción es considerada un fenómeno de superficie establecido en la atracción entre la superficie sólida (adsorbente) y las moléculas o iones en solución (adsorbato). Las partículas sólidas tienen un diámetro más pequeño, también una gran área superficial y una gran cantidad de sitios activos, de entorno poroso y amorfo, alcanzan a reducir de manera significativa la concentración de arsénico en el agua. (Hao *et al.*, 2015: pp. 152-162)

El adsorbente usado para la eliminación de arsénico tiene que ser eficaz, económico, fácil de preparar y sobre todo abundante en la naturaleza. Se han utilizado grandiosas cantidades de adsorbentes para la limpieza con arsénico del agua, que envuelve diferentes tipos de minerales de arcilla, biomasa y zeolita. No obstante, la mayoría de estos adsorbentes no son muy seguros a

bajas concentraciones de arsénico e inclusive causan el lodo tóxico. El carbón activado (AC), un sólido altamente poroso e imperfecto, es el considerado el adsorbente más común utilizado, pero su generación es dificultosa, lo que lo hace costoso y, consiguientemente, limita la aplicación. (Hao *et al.*, 2015: pp. 152-162)

Los óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso constan de forma propagada en el medio acuático natural, en el cual juegan un papel significativo en el ciclo geoquímico de nutrientes y contaminantes. Estos óxidos son amigables con el medio ambiente y considerablemente utilizados como adsorbentes para la exclusión de diversos contaminantes del agua. Estos óxidos adsorben efectivamente aniones y cationes de sus soluciones acuosas. (Siddiqui *et al.*, 2017: pp. 592-599).

Los iones de arsénico consiguen acoplarse a la superficie del óxido de metal por intermedio de adsorción química o física, la alta correlación de área superficial a volumen, los defectos superficiales de alto nivel, la alta densidad de reactivos, las áreas en la superficie, la alta reactividad intrínseca de los sitios superficiales, hacen que las partículas de óxido de hierro estén útiles en la exclusión de los contaminantes. (Siddiqui *et al.*, 2017: pp. 592-599).

El carácter de aniónico del arsénico (As) y ligando (O) de oxianiones de arsénico suministra la forma más factible de aproximarse a la superficie de los óxidos metálicos a través de la complejación superficial consecuentemente, los óxidos metálicos poseen un gran potencial para la remediación de arsénico del agua; generalmente, los óxidos metálicos presentan una mayor capacidad de eliminación para As (V) en comparación con las especies As (III), mientras que las especies As (III) son más tóxicas y requieren un mayor cuidado para la eliminación. (Siddiqui *et al.*, 2017: pp. 592-599).

La oxidación de As (III) a As (V) se requiere primordialmente para la eliminación eficiente de especies As (III), los oxidantes frecuentes como el ozono, el cloro y el permanganato se pueden utilizar para la oxidación de As (III) a As (V), no obstante, el período de oxidación hace que el proceso sea ineficaz y crece el riesgo de formación de subproductos no saludables. Por ejemplo, el cloro logra reaccionar con la materia orgánica presente en el agua para establecer subproductos clorados no saludables. (Siddiqui *et al.*, 2017: pp. 592-599).

1.7. Equilibrio de adsorción.

La representación más habitual de figurar el equilibrio en los procesos de adsorción se da expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_m , como función de la concentración de soluto en la solución en el equilibrio, C , a una temperatura precisa. Esto se lo conoce como “isoterma de adsorción”. Usualmente, la cantidad de soluto

adsorbido, q , aumenta al acrecentar la concentración de la solución, aunque no en compensación directa. (Ramírez *et al.*, 2012: pp. 49-92)

Constan cuatro tipos de formas manipuladas como modelos experimentales según Sposito, para representar y especificar las isotermas de adsorción.

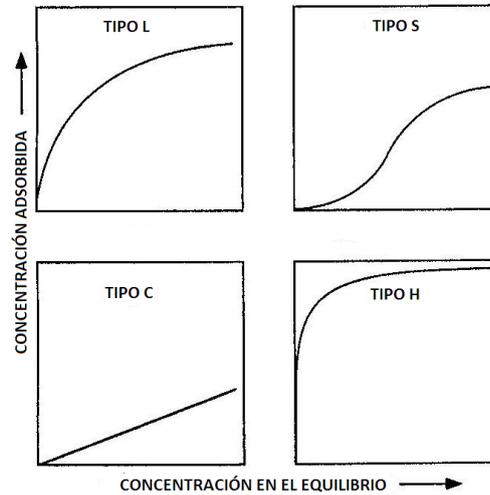


Gráfico 3-1: Clasificación de isotermas de adsorción.

Fuente: (Tabasco, 2016, p. 19)

Como podemos observar la curva tipo **L** representa una alta afinidad de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente, y comúnmente muestra que hay quimisorción. Tenemos la curva tipo **S** que representa una adsorción en asociación, mostrando que las interacciones adsorbato-adsorbato son más enérgicas que las interacciones adsorbato-adsorbente, lo que beneficia a un grupo de las moléculas de adsorbato sobre la superficie, siendo concretos quiere decir que hay una adsorción duradera a pesar de alcanzar una saturación. Por otro lado tenemos la curva tipo **C** la cual indica una afinidad referente de las moléculas de adsorbato con el adsorbente, y es observada únicamente en el rango bajo de adsorción. Finalmente tenemos la curva tipo **H** que representa una muy fuerte quimiadsorción adsorbato-adsorbente, y especialmente se describe a casos más excesivos de la curva tipo **L**. (Tabasco, 2016, pp. 5-19)

1.8. Variables que afectan los procesos de adsorción.

Existen varios factores que alteran los procesos de adsorción, entre ellos tenemos:

1.8.1. pH.

El pH de la solución afecta la carga de la superficie de los adsorbentes. El pH de la solución es uno de los primordiales factores que perturban la capacidad de adsorción, el pH interviene considerablemente, porque la carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución. También, en el proceso de compuestos que se ionizan en una solución acuosa por reacciones de aceptación y donación de protones, las interacciones entre la superficie y el soluto en solución acuosa depende de la especie iónica del soluto que se localice en solución acuosa. El efecto del pH es significativo en la adsorción de As^{+5} por arriba del $\text{pH}=8.5$ y para el As^3 entre $\text{pH}= 5$ y 7 . Se ha logrado que el As^{+5} que se encuentra especialmente en forma de H_2AsO_4^- en el intervalo de pH entre 3 y 6; en cambio que HAsO_4^{2-} prevalece en los valores de pH entre 8 y 10.5. Además en la zona intermedia, en el rango de pH entre 6 y 8, ambas especies coexisten se puede expresar que se adsorben efectivamente a un pH óptimo entre 5 y 9, considerando este rango amplio para un trabajo práctico. En general, la adsorción de los contaminantes típicos del agua aumenta al disminuir el pH. (Ramos, 2017, pp. 155-167)

1.8.2. Temperatura.

La influencia de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción, constituye una disminución de la adsorción a temperaturas mayores a 40°C , de acuerdo a lo deseado para un proceso exotérmico como es la adsorción. Esto representa que el equilibrio de adsorción se beneficia al disminuir la temperatura. (Ramos, 2017, pp. 155-167)

1.8.3. Dosis de adsorbente.

En solución acuosa las características de la superficie del adsorbente dependen de las interacciones entre el adsorbente y el medio acuoso. La capacidad de adsorción de un adsorbente no poroso, varía con el inverso del diámetro de la partícula; mientras que para un adsorbente muy poroso debería ser respectivamente independientes del diámetro de la partícula. No obstante, para los materiales porosos tales como los óxidos de hierro, al fragmentar las partículas mayores para constituir partículas de menor tamaño, consiguen en ciertos casos formarse pequeñas canalizaciones estancas disponibles para la adsorción, facilitando a una posible dependencia de la capacidad de equilibrio con el tamaño de la partícula. (Ramos, 2017, pp. 155-167)

1.8.4. Fuerza iónica.

La fuerza iónica, es una medida de la intensidad del campo eléctrico debida a los iones en una solución, es decir, que se producen las fuerzas interiónicas de atracción y de repulsión. Estas interacciones producen una región de carga neta positiva en torno a un anión definitivo. A esta región se le llama atmósfera iónica. Mientras mayor es la fuerza iónica de una solución, mayor es la carga de la atmósfera iónica. Su aplicación es importante ya que hay que tener en cuenta que acontecerá competencia entre iones. Los sulfatos, sólidos disueltos, selenio, fluoruros y nitratos lidian con el arsénico y logran afectar la eficiencia del proceso. La remoción de arsenato es eficiente, mientras que el arsenito perdura sin cambio, por lo tanto no es removido y requiere una previa oxidación. (Bennardi, 2016, pp. 1-11)

1.8.5. Concentración.

Cuando la concentración de reactivos es mayor, asimismo es mayor la posibilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir reduciendo la concentración de los reactivos, reduce la posibilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción. (Bennardi, 2016, pp. 1-11)

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO.

2.1. Delimitación del universo de investigación.

Esta investigación se realizó en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

2.1.1. Origen del material.

La arena recubierta con los óxidos de hierro naturales fueron extraídos en el territorio ecuatoriano específicamente en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, ubicada en la zona centro norte del país. Coordenadas geográficas del punto de muestreo (-0.138628,-79.078448), como se muestra en la figura 1.2

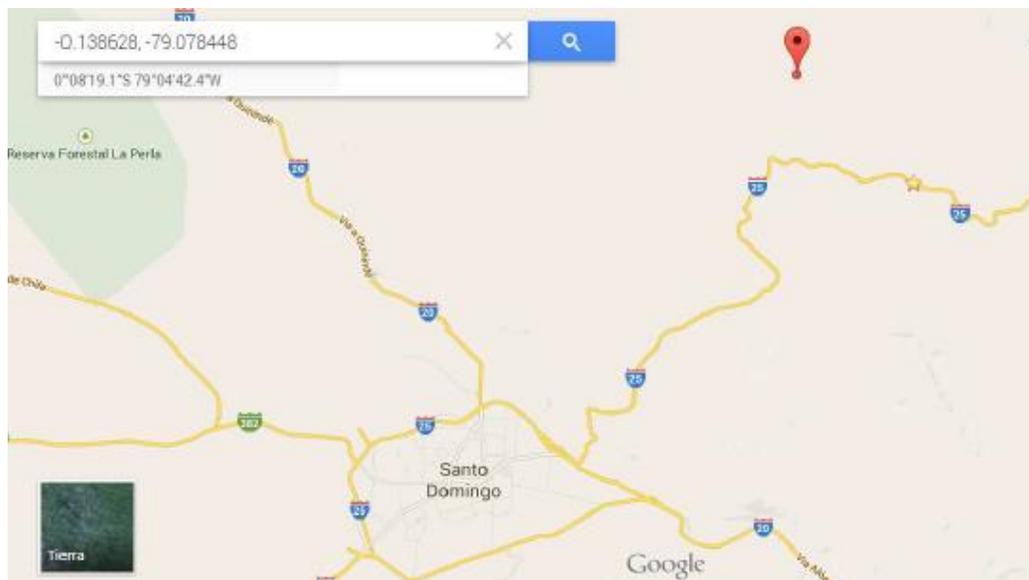


Figura 1-2: Mapa de la zona de muestreo, punto rojo muestra el lugar del muestro.
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

El punto en el cual obtuvimos la arena recubierta con óxidos de hierro naturales con las respectivas coordenadas, se ubica en la ruta hacia San Miguel de los Bancos, desde Santo Domingo hay que pasar el recinto, La Alianza de Toachi, luego el recinto 10 de agosto, pasando

la Hostería D'Carlos, se sigue en esa vía hasta llegar al Recinto Francisco de Orellana, por un camino de piedra; se pasa el Estero Tigre, luego el puente en el cual cruza el Río Aguacate y finalmente se llega al puente donde cruza el Río Aguas Frías y verificamos las coordenadas respectivas. Hay que caminar unos 100 metros hacia adelante y se llega al punto de muestreo.

2.2. Diseño del experimento.

El diseño de la investigación fue un diseño al azar, pues se controló las variables ya mencionadas: pH, concentración, tiempo de contacto, dosis de sólido que se añadió, para determinar el efecto que tienen sobre la adsorción, específicamente sobre la cantidad adsorbida del arsénico.

Tabla 1-2: Ensayo 1 estudio de la dosis de adsorbente.

Tratamiento	Código	T.U.E(mL)	UE/tratamientos
40ml solución + 0.2g de suelo.	S ₁	40	80
40ml solución + 0.4g de suelo.	S ₂	40	80
40ml solución + 0.6g de suelo.	S ₃	40	80
40ml solución + 0.8g de suelo.	S ₄	40	80
40ml solución + 1g de suelo.	S ₅	40	80
Total			400 mL As

* T.U.E. Tamaño de unidad experimental * UE Unidad experimental

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Tabla 2-2: Ensayo 2 estudio del pH.

Tratamiento	Código	T.U.E(mL)	UE/tratamientos
40ml solución + pH 2	X ₁	40	80
40ml solución + pH 4	X ₂	40	80
40ml solución + pH 6	X ₃	40	80
40ml solución + pH 8	X ₄	40	80
40ml solución + pH 10	X ₅	40	80
Total			400 mL As

* T.U.E. Tamaño de unidad experimental * UE Unidad experimental

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Tabla 3-2: Ensayo 3 estudio del tiempo de adsorción.

Tratamiento	Código	T.U.E(mL)	UE/tratamientos
40ml solución + 1 hora	H ₁	40	80
40ml solución + 2 horas	H ₂	40	80
40ml solución + 3 horas	H ₃	40	80
40ml solución + 4 horas	H ₄	40	80
40ml solución + 5 horas	H ₅	40	80
Total			400 mL As

* T.U.E. Tamaño de unidad experimental * UE Unidad experimental

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Tabla 4-2: Ensayo 4 estudio de la concentración.

Tratamiento	Código	T.U.E(mL)	UE/tratamientos
40ml solución a 10 ppm	C ₁	40	80
40ml solución a 20 ppm	C ₂	40	80
40ml solución a 30 ppm	C ₃	40	80
40ml solución a 40 ppm	C ₄	40	80
40ml solución a 50 ppm	C ₅	40	80
Total			400 mL As

* T.U.E. Tamaño de unidad experimental * UE Unidad experimental

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

2.3. Unidad experimental.

No existe población, se requiere de unidades experimentales las mismas que están constituidas por el número de tratamientos y por número de repeticiones. De esta manera en la presente investigación se presentan 4 ensayos a realizar, cada ensayo con 5 tratamientos y dos repeticiones respectivas en cada tratamiento.

2.4. Esquema del experimento.

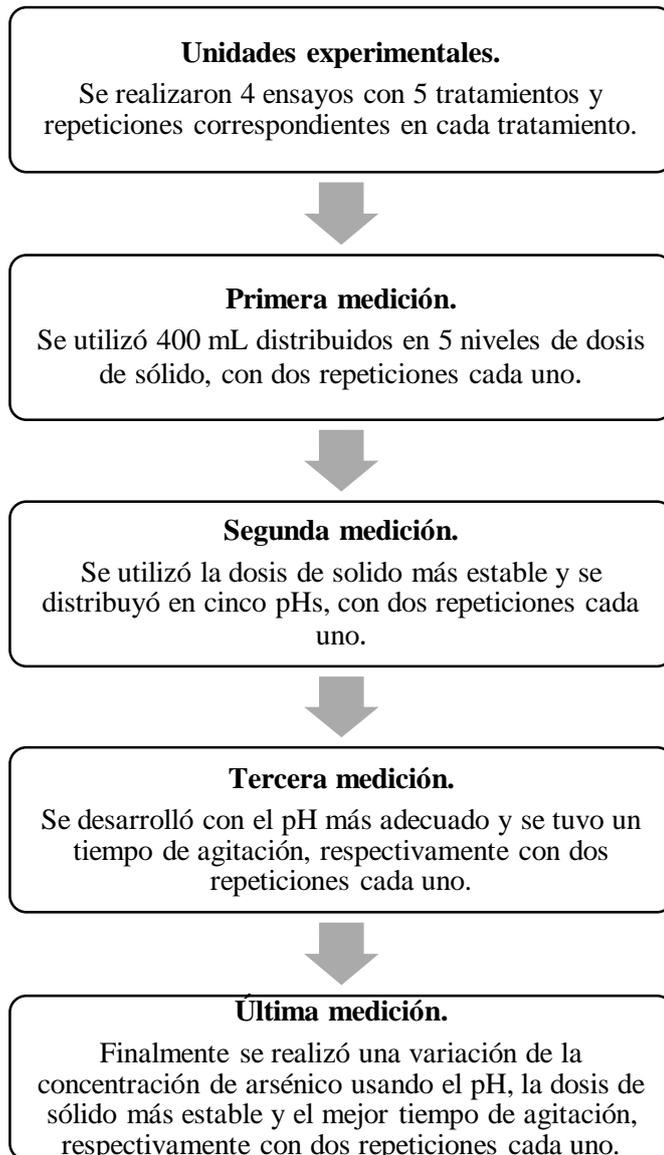


Gráfico 1-2: Esquema de la realización del proyecto.
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

2.5. Materiales y equipos.

2.5.1. Materiales.

- Arena recubierta con óxidos de hierro.
- Standard Absorción atómica ARSENICO, 1.000 ppm, envase de 125 ml, con certificación trazabilidad NIST.

2.5.2. Equipos.

- Espectrofotómetro Infrarrojo FT/IR-4100 Jasco
- Microscopio Electrónico de Barrido Jeol SEM JSM-IT 100
- Espectrofotómetro ICP-MS.

2.6. Métodos y técnicas.

2.6.1. Métodos.

Los métodos que se utilizan en el desarrollo de la investigación son científicos, analíticos y estadísticos.

2.6.1.1. Método científico.

Condiciones adecuadas para la máxima adsorción del arsénico mediante óxidos de hierro naturales.

2.6.1.2. Método analítico.

Recolección de datos, que proporcionó el equipo de absorción ICP-MS.

2.6.1.3. Método estadístico.

El diseño de la investigación fue de tipo experimental, es decir un diseño al azar, pues se controlará las variables ya mencionadas.

Para los estudios cinéticos se determinó por elementos independientes de puntos fijos.

El análisis de datos se realizará ANOVA, con prueba de Tukey ($P < 0,05$)

Emplearemos el software estadístico InfoStat/L.

CAPÍTULO III

3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1. Obtención de tamaño de la partícula.

El suelo andosol fue sometido a una molienda para poder disminuir su diámetro, después de realizar la molienda se separa en arena, que consta de una textura fina la cual es primordial para poder realizar el tamizaje. Nosotros trabajamos con el tamiz de 53 μm que forma parte de la torre de tamiz Aparecchi Scientifici Cecchinato A. s.a.s.

3.2. Microscopía óptica.

Se realizó una microscopía óptica con un microscopio binocular Fisher Scientific, la cual nos permite visualizar con el lente de 10x un color amarillento que deduce a la goethita $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$ (Kaufhold *et al.*, 2010: pp. 707-716) que es característico de la arena recubierta con estos óxidos de hierro, como se puede observar en la Fig. 1-3.

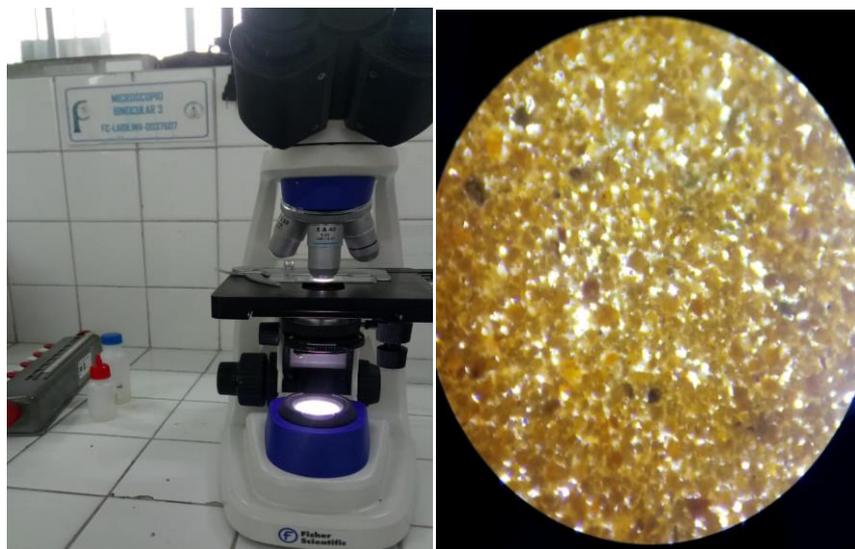


Figura. 1-3: Microscopio binocular, muestra de arena recubierta con óxido de hierro.
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

En un estudio realizado por Manosalva en el año 2007, acerca de la Caracterización Metalográfica de minerales y óxidos de hierro, se encuentran resultados de imágenes muy similares con el color amarillento y con brillo metálico, tal como se obtuvieron en este proyecto de la microscopía de los presentes óxidos de hierro, dejando en claro que el presente resultado de nuestra investigación se encuentra apropiado. (Manosalva *et al.*, 2007: pp. 89-100)

3.3. Análisis de espectroscopía IR.

Se realizó una espectrometría IR a la muestra de arena recubierta con óxidos de hierro natural en un espectrofotómetro infrarrojo FT/IR-4100 Jasco, en el cual se colocó 0,05 g de muestra, luego se realizó la espectrometría en el intervalo de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , correspondiente a la región IR medio.

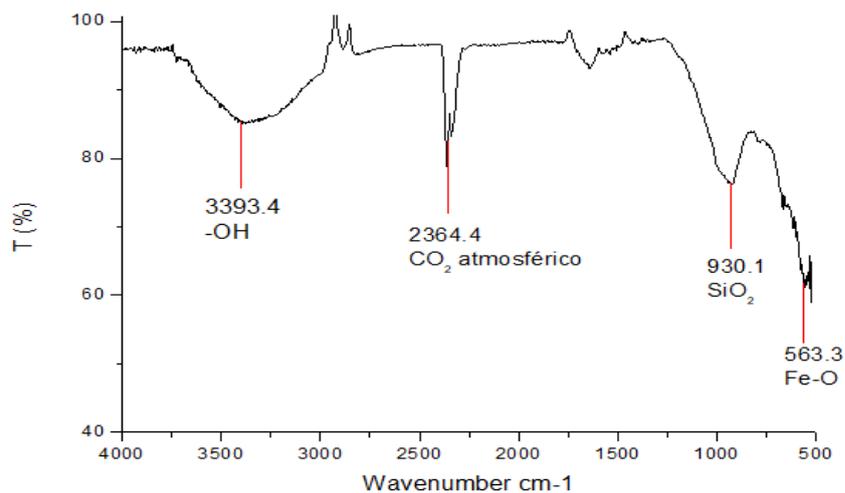


Gráfico 1-3: Espectro IR del óxido de hierro natural.
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

En un estudio realizado por Lara en el año 2017, acerca de Sistemas magnéticos estructurados tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ basados en magnetita (Fe_3O_4); se encuentra un espectro infrarrojo similar al de este proyecto referente al análisis IR, en el cual podemos coincidir que la banda de 563.3 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Fe-O. También se evidencia la banda 930.1 cm^{-1} que es procedente del dióxido de silicio (SiO_2). Por otro lado, se evidencia la banda 3393.4 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión de los enlaces O-H. La banda 2364.4 cm^{-1} se asocia a CO_2 atmosférico. Todos estos resultados confirman que nuestra investigación es ventajosa. (Lara, 2017, pp. 49-59)

3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó una Microscopía Electrónica de Barrido o Scanning Electron Microscope (SEM) a la muestra de arena recubierta con óxidos de hierro natural en un microscopio electrónico de barrido Jeol SEM JSM-IT100, seguido del análisis (Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía o Energy - dispersive X-ray spectroscopy) EDX, el cual nos proporcionó la abundancia de los elementos presentes en la muestra, oxígeno (O), aluminio (Al), silicio (Si) y hierro (Fe).

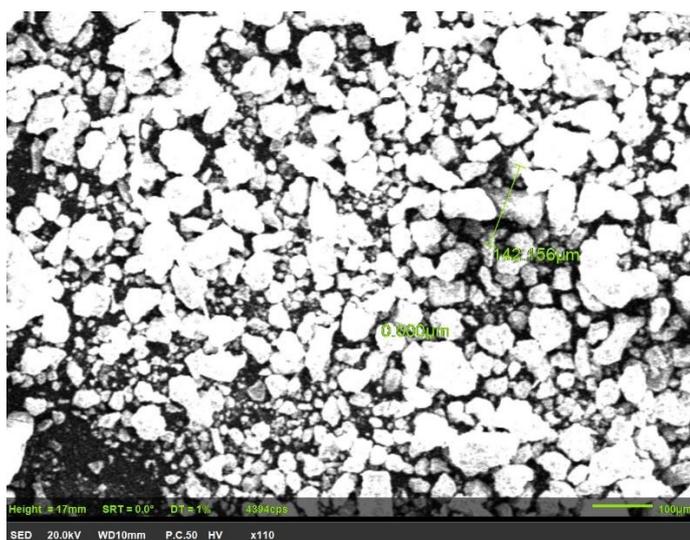


Figura. 2-3: Imagen SEM de partículas de óxido de hierro natural.
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Se puede observar en la figura (2-3) la imagen de la arena recubierta con óxido de hierro natural, la cual muestra la distribución del tamaño de partícula presente en este material, en la cual se encuentra mayoritariamente la partícula de arena en el rango de 100 μm . Por otro lado, podemos observar en la tabla 1-3 los elementos que se encuentran en el óxido de hierro natural.

El análisis EDX proporcionó información de los elementos presentes en la muestra de arena recubierta con óxidos de hierro naturales.

Tabla 1-3: Valores de las concentraciones atómicas de la arena recubierta por óxidos de hierro.

Óxido de hierro natural, porcentaje en concentración (%)			
Elemento	Fórmula	Masa (%)	Atómica (%)
Oxígeno	O	1.56	58.32
Aluminio	Al	1.06	23.66
Silicio	Si	0.66	14.00
Hierro	Fe	0.37	4.02

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

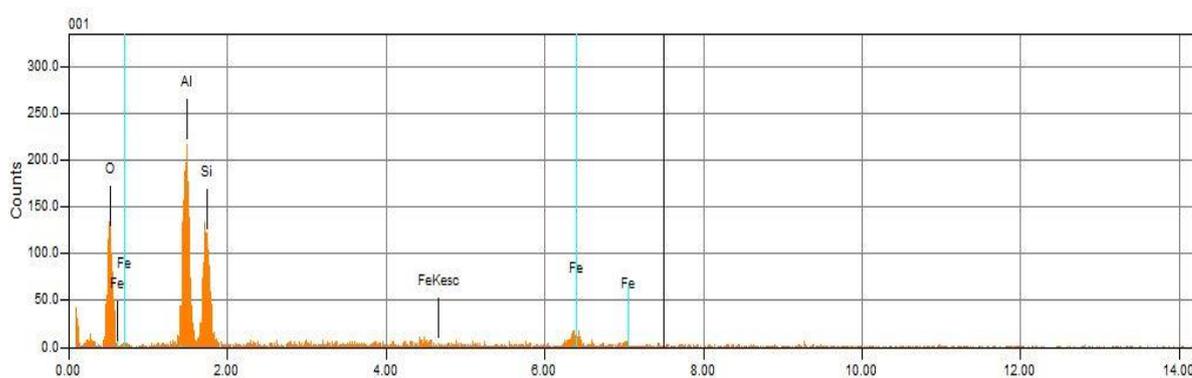


Gráfico 2-3: Espectro EDX de partícula de óxido de hierro natural.

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Podemos observar la presencia de hierro (Fe) en bajos porcentajes, sin embargo visualmente se encuentra recubriendo la arena. Se aprecia la presencia de hierro, aunque en baja concentración, la presencia de Al y Si se debe a la presencia de tectosilicatos, la presencia de hierro se debería a la presencia de óxidos de hierro como: hematita Fe_2O_3 , goethita $\alpha-Fe^{3+}O(OH)$ que se encuentran recubriendo la arena, lo cual se confirma por la coloración observada mediante la microscopía óptica.

3.5. Efecto de la dosis en la adsorción de arsénico.

Se realizó el primer análisis de las variables que es la dosis de sólido, el porcentaje de eliminación de As (III) en este proyecto, aumentó al aumentar la dosis de adsorbente, el aumento de la dosis de 0,2 g a 1,0 g llevó a un aumento en el porcentaje de eliminación de As (III) de 24,16% a 74,78%. Grafico 3-3. Esto se debe principalmente a un aumento en el número de sitios de unión intercambiables disponibles para la absorción de iones. Una mayor dosis de adsorbente puede proporcionar sitios de adsorción más activos, de modo que los sitios de

adsorción permanecen insaturados durante la adsorción, lo que lleva a su plena utilización. (Tatah, 2017, pp. 3-9)

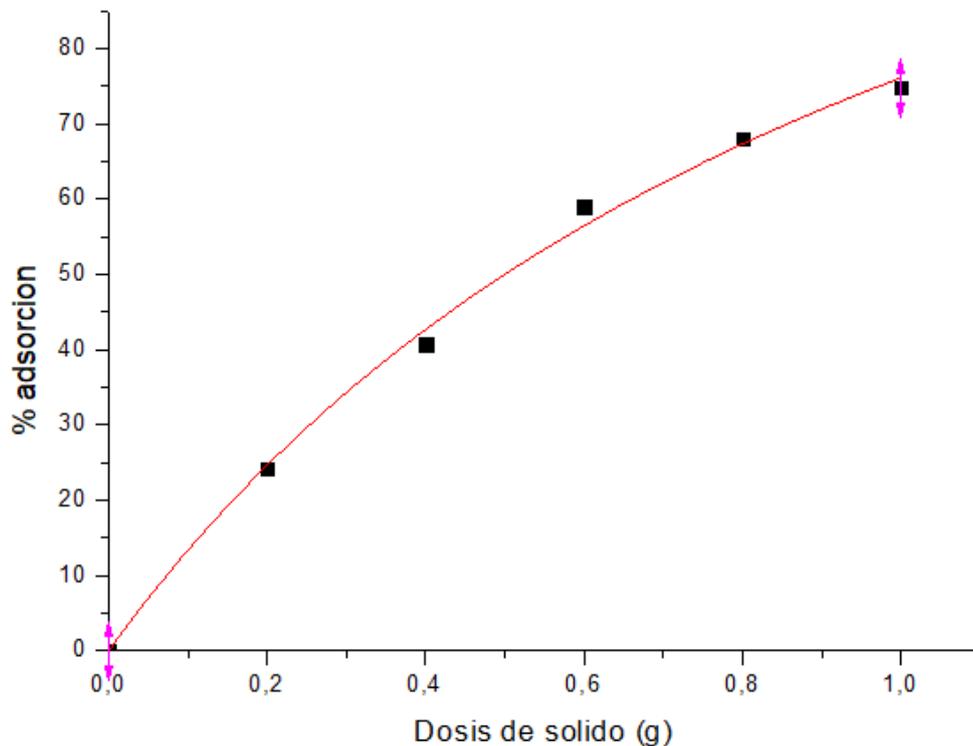


Gráfico 3-3: Efecto de la dosificación sobre el % de adsorción de As (III) en medio acuoso. Realizado por: Luis Sánchez, 2019

En el gráfico (3-3) podemos observar que existe una máxima adsorción de arsénico al añadir 1 gramo de arena recubierta con óxidos de hierro naturales, el proyecto propuesto tiene como objetivo utilizar estos intervalos en gramos, por tal razón se escogió valor de 1 gramo para realizar el segundo análisis con la segunda variable que es el pH.

3.6. Efecto del pH en la adsorción de arsénico.

El segundo análisis de variables que se realizó fue el efecto del pH tomando en cuenta que en esta variable ya trabajamos con una dosis fija de 1 g de óxidos de hierro, inicialmente el pH de la solución de As es ácido, y se trabajó con NaOH al 2% para determinar la concentración de pH que más adsorbe en la solución. En este proyecto el pH más estable resultó ser 7.33. A medida que aumenta el pH de la solución, va a disminuir la adsorción ya que el sólido se carga positivamente y el arsénico esta como anión. (Giri *et al.*, 2012: pp. 71-78)

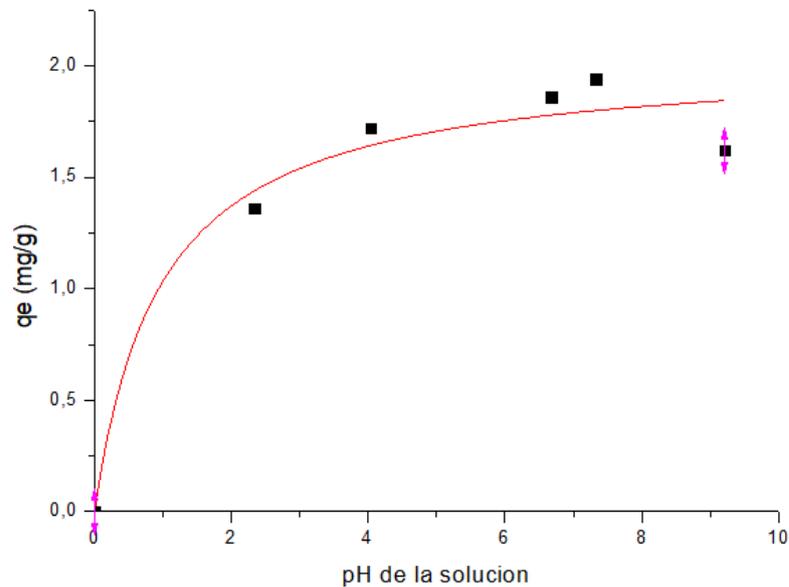


Gráfico 4-3: Efecto del pH en la adsorción de As (III).
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

En el gráfico (4-3) nos muestra el efecto del pH en la adsorción de arsénico, al observar el q_e máximo que es de $1,94 \text{ mg.g}^{-1}$ hace referencia al pH de la solución que se encuentra en 7.33 en el cual hubo la mayor adsorción de arsénico, por esta razón se tomó este valor de pH para trabajar con la tercera variable que es el tiempo de agitación.

3.7. Cinética de adsorción.

El tercer análisis de variables que se realizó es el tiempo de agitación tomando en cuenta que en esta variable ya trabajamos con una dosis fija de 1 g de arena recubierta con óxidos de hierro y con un pH de 7.33; la remoción de arsénico se incrementa también con un aumento del tiempo de contacto (Gráfico 5-3). La adsorción es mayor en la etapa inicial, debido a la gran superficie disponible en el adsorbente y la disponibilidad de abundantes sitios de unión en la superficie. La rápida captación inicial así mismo se debe a la rápida acumulación de los iones de arsénico en la superficie del adsorbente. A medida que estos sitios se terminan o se saturan con el tiempo, la tasa de adsorción también se reduce. El tiempo de agitación más significativo fue de 90 min, después de lo cual la adsorción fue disminuyendo. (Folasegun *et al.*, 2014: pp. 129-141)

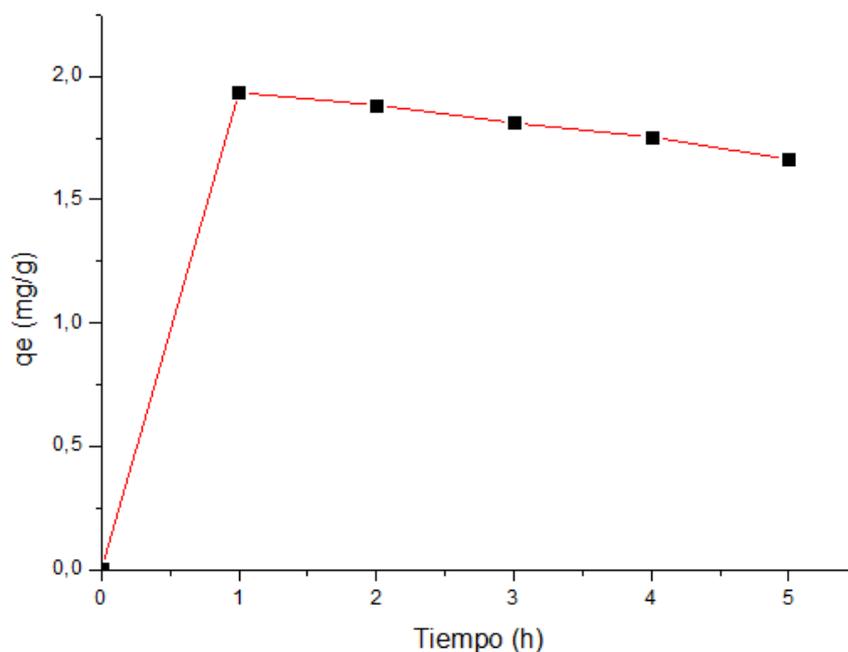


Gráfico 5-3: Efecto del tiempo de agitación en la adsorción de As (III).
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

3.8. Isotherma de adsorción de arsénico.

El cuarto análisis que se realizó es la concentración tomando en cuenta que en esta variable ya trabajamos con una dosis fija de 1 g de arena recubierta con óxidos de hierro, con un pH de 7.33 y con un tiempo de agitación de 90 minutos; en las concentraciones iniciales bajas se alcanzan capacidades de adsorción muy bajas. (Gráfico 6-3).

Tabla 2-3: Análisis de remoción de arsénico.

Concentración inicial.	Concentración final.	% de remoción.
10 mg.L ⁻¹	2.18 mg.L ⁻¹	78.2 %
20 mg.L ⁻¹	1.10 mg.L ⁻¹	94.5 %
30 mg.L ⁻¹	7.19 mg.L ⁻¹	76.03 %
40 mg.L ⁻¹	18.12 mg.L ⁻¹	54.7 %
50 mg.L ⁻¹	28.5 mg.L ⁻¹	57 %

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

El comportamiento observado en la gráfica (5-3), se debe a que a medida que transcurre el tiempo determinado, la gradiente de concentraciones entre el fluido y la superficie de los óxidos de hierro naturales es tan pequeño, que la cinética es muy lenta. Esta gradiente es la fuerza impulsora de la adsorción, explicándolo de forma concisa se puede decir que prácticamente se ha alcanzado el equilibrio. La mayor capacidad de adsorción de arsénico que se dio fue en la solución preparada de 30 mg.L^{-1} . (Tabasco, 2016, pp. 5-19)

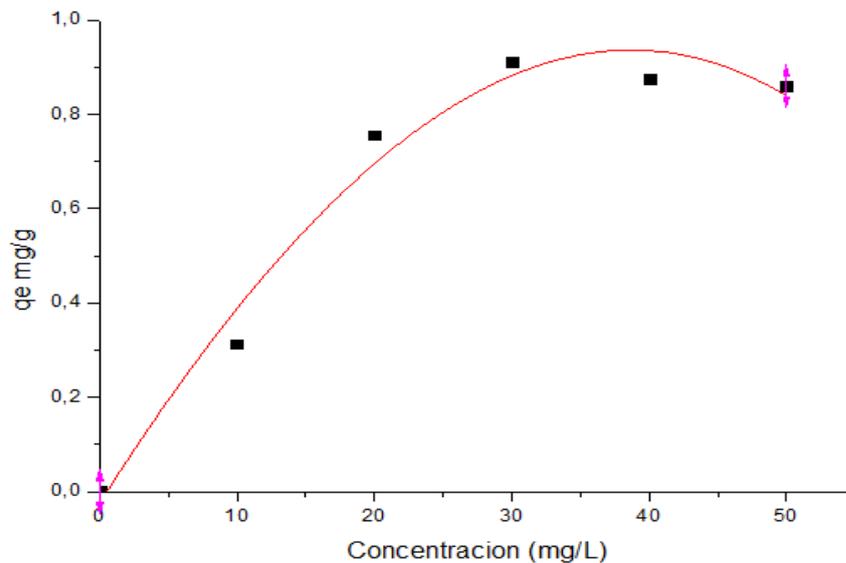


Gráfico 6-3: Efecto de la concentración de As (III).
Realizado por: Luis Sánchez, 2019

La correlación entre la dosis de sólido adsorbente (arena recubierta con óxidos de hierro naturales), el pH de la solución, el tiempo de agitación y la concentración de la solución (Arsénico), se presenta a través de modelos de isotermas como se detalló anteriormente.

En todas las variables que se realizaron para el estudio de este proyecto nos da como resultado los isotermas de curva tipo L que representa una alta afinidad de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente, y comúnmente muestra que hay quimisorción.

3.9. Capacidad de la remoción de arsénico.

Tabla 3-3: Prueba Tukey de la dosis de sólido (gramos de adsorbente).

Análisis de varianza					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	5136,00	4	1284,00	388306,52	<0,0001
g. suelo	5136,00	4	1284,00	388306,52	<0,0001
Error	0,03	10	3,3E ⁻⁰³		
Total	5136,03	14			
Test: Tukey Alfa= 0,05 DMS= 0,15452					
Error: 0,0033 gl: 10/					
g. Suelo	Medias	n	E.E.		
0,20	24,16	3	0,03 A		
0,40	40,78	3	0,03 B		
0,60	59,02	3	0,03 C		
0,80	67,88	3	0,03 D		
1,00	74,77	3	0,03 E		
Medias con una letra común no son significativas diferentes (p>0,05)					

* F.V: origen de las variaciones * SC: suma de cuadrados * gl: grados de libertad * CM: promedio de cuadrados * p-valor: significancia * DMS: diferencia mínima significativa *E.E: error estándar * F: distribución F.

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Tabla 4-3: Prueba Tukey del pH de la solución.

Análisis de varianza					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	0,27	4	0,07	5832,95	<0,0001
pH	0,27	4	0,07	5832,95	<0,0001
Error	1,2E ⁻⁰⁴	10	1,2E ⁻⁰⁵		
Total	0,27	14			
Test: Tukey Alfa= 0,05 DMS= 0,00921					
Error: 0,0000 gl: 10/					
pH	Medias	n	E.E.		
10,19	1,61	3	2,0E ⁻⁰³ A		
2,34	1,66	3	2,0E ⁻⁰³ B		
4,04	1,72	3	2,0E ⁻⁰³ C		
7,68	1,92	3	2,0E ⁻⁰³ D		
7,33	1,94	3	2,0E ⁻⁰³ E		
Medias con una letra común no son significativas diferentes (p>0,05)					

* F.V: origen de las variaciones * SC: suma de cuadrados * gl: grados de libertad * CM: promedio de cuadrados * p-valor: significancia * DMS: diferencia mínima significativa *E.E: error estándar * F: distribución F.

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Tabla 5-3: Prueba Tukey del tiempo de agitación de la solución.

Análisis de varianza					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	0,13	4	0,03	194,43	<0,0001
Tiempo (h)	0,13	4	0,03	194,43	<0,0001
Error	1,7E ⁻⁰³	10	1,7E ⁻⁰⁴		
Total	0,13	14			
Test: Tukey Alfa= 0,05 DMS= 0,03461					
Error: 0,0002 gl: 10/					
Tiempo (h)	Medias	n	E.E.		
5	1,66	3	0,01 A		
4	1,75	3	0,01 B		
3	1,81	3	0,01 C		
2	1,87	3	0,01 D		
1	1,93	3	0,01 E		
Medias con una letra común no son significativas diferentes (p>0,05)					

* F.V: origen de las variaciones * SC: suma de cuadrados * gl: grados de libertad * CM: promedio de cuadrados * p-valor: significancia * DMS: diferencia mínima significativa *E.E: error estándar * F: distribución F.

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Tabla 6-3: Prueba Tukey de la concentración de la solución.

Análisis de varianza					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	0,74	4	0,18	9248,34	<0,0001
Tiempo (h)	0,74	4	0,18	9248,34	<0,0001
Error	2,0E ⁻⁰⁴	10	2,0E ⁻⁰⁵		
Total	0,74	14			
Test: Tukey Alfa= 0,05 DMS= 0,03461					
Error: 0,0000 gl: 10/					
Concentración	Medias	n	E.E.		
10	0,31	3	2,6E ⁻⁰³ A		
20	0,76	3	2,6E ⁻⁰³ B		
50	0,86	3	2,6E ⁻⁰³ C		
40	0,88	3	2,6E ⁻⁰³ D		
30	0,91	3	2,6E ⁻⁰³ E		
Medias con una letra común no son significativas diferentes (p>0,05)					

* F.V: origen de las variaciones * SC: suma de cuadrados * gl: grados de libertad * CM: promedio de cuadrados * p-valor: significancia * DMS: diferencia mínima significativa *E.E: error estándar * F: distribución F.

Realizado por: Luis Sánchez, 2019

Mediante el método Tukey al analizar las diferentes variables (dosis de sólido, pH, concentración y tiempo de agitación), se puede observar en las tablas de capacidad de remoción de arsénico que nos muestran el p-valor, el cuál es menor a 0.05 y se concluye que hay una diferencia significativa en todas las muestras, es decir que la capacidad de adsorción de arsénico va depender de cada una de las variables. (Ramirez *et al.*, 2017: pp. 605-607)

3.10. CONCLUSIONES.

- La caracterización de la arena recubierta con los óxidos de hierro permitió establecer que el tamaño de las partículas se encuentra en el rango de los micrómetros, el análisis EDX confirmó la presencia de hierro aunque en bajos niveles, lo cual junto con la microscopía óptica indica que efectivamente los óxidos de hierro se encuentran recubriendo las partículas de arena.
- Las condiciones óptimas para conseguir una máxima capacidad de adsorción de arsénico fueron dosis de 1 gramo de sólido, pH de 7.33, tiempo de agitación de 90 minutos y concentración de 30 mg.L⁻¹.
- La capacidad de remoción de As fue de 1 mg.g⁻¹, a pesar que existe una capacidad de remoción baja, la arena recubierta por óxidos de hierro naturales puede remover el arsénico del medio acuoso.

3.11. RECOMENDACIONES.

- Se recomienda realizar un análisis XPS para determinar cómo se encuentran adheridos a la superficie de arena.
- En esta investigación se utilizó la fracción del suelo que corresponde a arena para la remoción de arsénico, se recomienda realizar investigaciones utilizando la fracción que corresponde a limo o arcilla, ya que estas al tener un menor tamaño tienen una mayor área superficial disponible para la adsorción de contaminantes lo cual podría proveer una mayor capacidad de adsorción respecto a la arena recubierta con óxidos de hierro.
- Tomando en cuenta los antecedentes de contaminación que existen en el Ecuador, es muy importante el monitoreo constante de metales pesados en el agua, sobre todo cuando esta es distribuida a la población para consumo y proviene de fuentes subterráneas.

GLOSARIO

Acuífero: es un cuerpo de agua subterránea producto de la filtración de ésta a través de las distintas capas del suelo. El agua puede provenir de la lluvia, de ríos, quebradas superficiales o subterráneas.

Contaminación antrópica: es cuando los contaminantes son introducidos en la atmósfera debido a las actividades humanas.

Lixiviación: es un proceso en el que un disolvente líquido pasa a través de un sólido pulverizado para que se produzca la disolución de uno o más de los componentes solubles del sólido.

Arsenicosis: es una enfermedad crónica causada por la exposición prolongada al arsénico por el consumo continuado de agua contaminada. Tiene relación directa con la aparición de varios tipos de cáncer y ceguera.

Disociación: ruptura de una molécula en átomos o moléculas más sencillas.

Adsorción: es el fenómeno de sorción en el que una sustancia A (adsorbato) presente en una fase fluida (líquido o gas) queda adherida a la superficie de una sustancia B en fase sólida (adsorbente).

Andosol: son suelos de origen volcánico de color oscuro y muy poroso, además tienen una gran capacidad de retención de agua y mucha capacidad de intercambio catiónico.

Potencial redox: es una forma de cuantificar si una sustancia es un fuerte agente oxidante o un fuerte agente reductor. De los agentes reductores fuertes pueden decirse que tienen un alto potencial de transferencia de electrones. Los agentes oxidantes fuertes tienen un bajo potencial de transferencia de electrones.

Neoformación: es un fenómeno que se manifiesta durante el transporte de determinadas rocas, como las graníticas, que como se sabe están formadas por cuarzos, feldespatos y micas.

Fisisorción: es el fenómeno por el cual un compuesto químico (adsorbato) se adhiere a una superficie, y en el que la especie adsorbida conserva su naturaleza química.

Quimisorción: se forman enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y localizaciones específicas de la superficie del adsorbente, también llamadas sitios activos.

BILBIOGRAFÍA

Alarcón, M. *Arsénico en Agua*. [en línea] 1a ed. Chihuahua, México Editorial Centro de Investigación en Materiales Avanzados. 2013 [1 septiembre 2018] Disponible en: https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/1056/1/Libro_2013-Arsenico_en_el_Agua_con_ISBN.pdf.

Alvarado, M. "Suelos de costa rica orden andisol". *INTA* nº 2 (2015) San José- Costa Rica. pp. 1-2

Aredes, S; et al. "The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals", *Journal of Cleaner Production*. [en línea] (2013) Canadá 60,(3). pp. 71–76. [Consulta: 24 septiembre 2018]. ISSN: 0959-6526. Disponible en doi: 10.1016/j.jclepro.2012.10.035.

Bennardi, D. "Soluciones salinas y actividad." (2016). España. [Consulta: 30 agosto 2018]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/323826736/Soluciones-Salinas-y-Actividad>.

Carmona, M. "El arsénico y la salud." (2014) España. [Consulta: 4 octubre 2018]. Disponible en: <https://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/600/617>.

Castro, R. Technological options for the removal of arsenic in the drinking water process: bibliographic review and bibliometric analysis. [en línea] (tesis) Universidad de Cantabria, Santander, España. (2013). pp. 81-88. Disponible en: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/5297/369237.pdf?sequence=1>.

Cosio, J; et al. *Los Andosoles, suelos volcánicos*. [blog] (2011). [Consulta: 7 octubre 2018]. Disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2011/11/23/140258>.

Cumbal, L; et al. *The origin of arsenic in waters and sediments from Papallacta lake area in Ecuador*, Escuela Politecnica del Ejercito (ESPE), Sangolqui, Ecuador [en línea]. (2009). Quito, Ecuador. pp. 81-90. [Consulta: 23 de octubre 2018]. Disponible en: <http://www.crcpress.com/product/isbn/9780415407717>.

Folasegun, A; et al. (2014) "Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn (II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay", *Integrative Medicine Research*. [en línea] (2014). Nigeria. 3(2), pp. 129–141. [Consulta: 29 diciembre 2018]. Disponible en doi: 10.1016/j.jmrt.2014.03.002.

Giri, A; et al. "Removal of Cr (VI) from aqueous solution by Eichhornia crassipes root biomass-derived activated carbon", *Chemical Engineering Journal*. [en línea] (2012). India. 185(186), pp. 71–81. [Consulta: 18 diciembre 2018]. Disponible en doi: 10.1016/j.cej.2012.01.025.

Hao, J. et al. "SERS detection of arsenic in water : A review", *JES*. [en línea] (2015). China. 36,(5). pp. 152–162. [Consulta: 10 septiembre 2018]. ISSN: 1001-0742. Disponible en doi: 10.1016/j.jes.2015.05.013.

Ibarra, C. Caracterización y cuantificación de las especies de arsénico presentes en acuíferos que abastecen de agua potable a la Ciudad de Chihuahua. [en línea]. (tesis) (Maestría) Centro de investigación en materiales avanzados, Chihuahua, México. (2011). pp. 9-34. [consulta: 7 de octubre 2018]. Disponible en: [https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/588/1/Tesis Claudia Patricia Peregrino Ibarra.pdf](https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/588/1/Tesis%20Claudia%20Patricia%20Peregrino%20Ibarra.pdf).

INEN. *Agua potable requisitos*. [en línea]. Quito, Ecuador: *ECUATORIANA NTE INEN 1108*. 4ta edición (2014). [Consulta: 5 octubre 2018]. Disponible en: <http://www.pudeleco.com/files/a16057d.pdf>.

Kapp, J. *Arsenic : Properties and Determination*. [en línea]. New York, USA. , *Encyclopedia of Food and Health*. 1a ed. Elsevier Ltd. (2016). [Consulta: 30 agosto 2018]. Disponible en doi: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00042-8.

Kaufhold, S; et al. "Quantification of allophane from Ecuador", *Clays and Clay Minerals*. [en línea]. (2010) Ecuador. 58(5). pp. 707–716. [Consulta: 12 enero 2019]. ISSN: 00098604. Disponible en doi: 10.1346/CCMN.2010.0580509.

La Hora. "Arsénico contamina el agua de las parroquias." [en línea]. Cotopaxi, Ecuador. (2018). [Consulta: 7 enero 2019] Disponible en: <https://lahora.com.ec/cotopaxi/noticia/1102201549/arsenico-contamina-el-agua-de-las-parroquias->

Lara, V. Sistemas magnéticos estructurados tipo core-shell Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ basados en magnetita (Fe₃O₄): diseño , caracterización y aplicaciones en catálisis heterogénea. [en línea]. (tesis) (Maestría) Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Química Bogotá, Colombia. (2017). pp. 49-59. [Consulta: 20 septiembre 2018] Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/320705963_Sistemas_magneticos_estructurados_tipo_core-shell_Fe3O4-TiO2_y_Fe3O4-SiO2_basados_en_magnetita_Fe3O4_diseno_caracterizacion_y_aplicaciones_en_catalisis_heterogenea.

Litter, M; et al. *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. [en línea] 2da ed. Argentina. CYTED. (2009). [Consulta: 10 septiembre 2018]. Disponible en: https://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/Monografia2_000.pdf.

Lutkova, K. "Propiedades físicas de un andosol mólico bajo labranza de conservación physical properties of a mollic andosol under conservation tillage." [en línea] (2011) Mexico. pp. 151-162. [Consulta: 2 noviembre 2018] Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/remexca/v2nsp1/v2sp1a12.pdf>.

Manosalva, S. (2007) "Caracterización Metalográfica de las Manifestaciones de Mineral de Hierro, Paipa (Boyacá, Colombia)", *Boletín De Ciencias De La Tierra*, [en línea]. Medellín, Colombia. 12,(20). pp. 89–100. ISSN 0120-3630 Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/bcdt/n20/n20a05.pdf>.

Martínez, M. Diseño del Proceso de Tratamiento de Efluentes Contaminados con Arsénico Mediante la Combinación de Adsorción, Precipitación Química y Técnicas de Membranas. [en línea]. (tesis) (maestría). Universidad politecnica de Valencia, España. (2013). pp. 29-31. [Consulta: 9 octubre 2018] Disponible en: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/54794/TFM_Marta_Evelia_Martinez_Armero.pdf?sequence=1.

Ministerio Coordinador de Seguridad. "La Tragedia de la Minería Ilegal"[Video en línea] (2012). [Consulta: 9 enero 2019]. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=1nfjvEXm5CA>

Morales, L; et al. "Consumo de arsénico y riesgo cardiovascular". *Medicina Legal*. nº 32 (2015). Costa Rica. pp. 1-4.

Nicolau, A. "Ocre, hematites y óxido de hierro: el problema terminológico" *Espacio, Tiempo y Forma*. [en línea] (2016). Universidad Nacional de Educación a Distancia Madrid. 14,(9). pp. 14–19. [Consulta: 11 agosto 2018]. ISSN: 1131-7698 Disponible en doi: 10.5944/etfi.9.2016.16056.

Nidheesh, P; et al. "Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism", *Chemosphere*. [en línea]. (2017) CSIR-National Environmental Engineering Research Institute, Nagpur, Maharastra, India. 34,(181). pp. 418–432. [Consulta: 15 septiembre 2018]. ISSN: 18791298. Disponible en doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.082.

Nuncio, R; et al. "Comportamiento del arsénico en suelos de la región Lagunera de Coahuila, México", *Terra Latinoamericana*. [en línea]. Chapingo, México (2013) 31,(4). pp. 295–296. [Consulta: 9 septiembre 2018]. ISSN: 2395-8030. Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/573/57329629004.pdf>.

Otero, X. et al. "Science of the Total Environment Arsenic in rice agrosystems (water , soil and rice plants) in Guayas and Los Ríos provinces , Ecuador", *Science of the Total*

Environment. [en línea]. (2016). Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. 573(78), pp. 778–787. [Consulta: 14 de octubre 2018]. Disponible en doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.162.

Ramírez, N; et al. “Evaluación de minerales de hierro naturales como posibles colectores de arsénico y fluoruro”, *Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.* [en línea]. (2017) Distrito Federal, México. 16,(2). pp. 605–607. [Consulta: 14 octubre 2018]. ISSN: 1665-2738. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62052087024>

Ramírez, P; et al. Remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción. [en línea]. (tesis) (Maestría) Universidad Nacional Autónoma de México. (2012). pp. 49-92. [Consulta: 2 noviembre 2018] Disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/5084/Tesis.pdf>.

Ramos, R. "Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida." *Investigación Científica y Tecnológica*. 14,(9) (2017). San Luis Potosí, México. pp. 155-167

Renna, R. et al. (2013) “*Stormwater Harvesting Using Retention and In-Line Pipes for Treatment Consistent with the new Statewide Stormwater Rule*” [en línea]. 3ra edición. Orlando,USA. Editorial Review by Erica Kresh. [Consulta: 30 octubre 2018]. Disponible en: <http://stormwater.ucf.edu/wp-content/uploads/2014/09/FinalReportFDOTMay2013.pdf>.

Rieuwerts, J. *The Elements of Environmental Pollution*. [en línea]. 2da edición. New York, USA. Third Avenue, NY 10017. (2015). [Consulta: 27 agosto 2018] Disponible en: <https://www.book2look.com/embed/9781135126797>.

Scoop, T. "Arsénico." *Aecosan*. 13,nº11 (2016). España. pp. 11-12.

Senior, W; et al. “Metales pesados (cadmio, plomo, mercurio) y arsénico en pescados congelados de elevado consumo en el Ecuador”, *Zootecnia tropical*. [en línea]. (2016). El Oro, Ecuador. 34(2). pp. 143–153. [Consulta: 11de enero 2019] Disponible en: <https://osf.io/tvx3c>.

Siddiqui, S; et al. “Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement”, *Process Safety and Environmental Protection*. [en línea]. (2017) New Delhi, India. 111,(21). pp. 592–626. [Consulta: 23 agosto 2018]. ISSN: 0957-5820 Disponible en doi: 10.1016/j.psep.2017.08.009.

SIGTIERRAS. *Mapa Digital, Órdenes de Suelos del Ecuador*. [en línea]. Quito, Ecuador: Sistema Nacional de Información y Gestión de Tierras Rurales e Infraestructura Tecnológica (2017). [Consulta: 10 enero 2019]. Disponible en: <http://www.sigtierras.gob.ec/geoportal/#>

Silva, L. “Arsénico, el elemento inclasificable”, *Educación Química*. [en línea]. (2013) México

24,(2). pp. 495–500. [Consulta: 29 agosto 2018]. ISSN: 0187-893X. Disponible en doi: 10.1016/S0187-893X(13)72519-9.

Stellman, J. “Metales: propiedades químicas y toxicidad”. [en línea]. (2013) 4ª edición. Madrid, España. Editorial: Santander. [Consulta: 16 septiembre 2018]. Disponible en: http://www.academia.edu/30200605/metales_propiedades_quimicas_y_toxicidad

Susana, K. "Estudio de la adsorción de arsénico en suelos de la provincia de misiones. Prov. de Santa Fe. Argentina.". *Proimca – Prodeca*. [en línea]. (2017). Universidad Tecnológica Nacional, Argentina. pp. 3-5. [Consulta: 8 octubre 2018]. Disponible en: http://www.edutecne.utn.edu.ar/prodeca-proimca/actas-prodeca-2017/DCA68_Estudio-de-la-Adsorcion-.pdf

Tabasco, A. Absorbeor de arsénico para su eliminación del agua. (tesis) (Maestría) Universidad De Salamanca, España. (2016). pp. A1.1-A5.19. [Consulta: 29 septiembre 2018]. Disponible en: https://www.fundacionaquae.org/wp-content/uploads/2016/10/TFM_Alba-Martin.pdf.

Tatah, S. “Characterization and Adsorption Isotherm Studies of Cd (II) And Pb (II) Ions Bioremediation from Aqueous Solution Using Unmodified Sorghum Husk”, *Applied Biotechnology & Bioengineering*. [en línea] (2017). Nigeria. 2,(3) pp. 3–9. [Consulta: 9 diciembre 2018]. Disponible en doi: 10.15406/jabb.2017.02.00034.

Thirunavukkarasu, O; et al. “Organic arsenic removal from drinking water”, *UrbanWater*, [en línea]. (2015) Canadá. 19,(1). pp. 415–420. [Consulta: 17 septiembre 2018]. ISSN. 4115–4521. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/O_Thirunavukkarasu/publication/34427890_Removal_of_arsenic_from_drinking_water/links/54a6e9a10cf267bdb90a01af/Removal-of-arsenic-from-drinking-water.pdf.

Zhang, Q; et al. "Polymer-supported organic-inorganic nanomaterials: fabrication , characterization and environmental application.". *Materials and processes for energy*. [en línea]. (2013). Yanshan University, P. R. China. pp. 903-912. [Consulta: 1 agosto 2018]. Disponible en: <http://www.formatex.info/energymaterialsbook/book/903-912.pdf>

Zhou, Q; et al. (2018) *Arsenic Biological Effect and Poisoning* , *School of Public Health , China Medica*. [en línea]. Liaoning, Republic of China. (2018). [Consulta: 6 septimbre 2018] Disponible en doi: 10.1016/j.yrtph.2018.09.010.

ANEXOS

Anexo A. Fotografías del punto de muestreo.

Punto de muestreo en Santo Domingo de los Tsáchilas.

Ruta hacia San Miguel de los Bancos – Recinto Francisco de Orellana, (parada de buses al lado izquierdo de la carretera, es la entrada al recinto.



Al pasar por el recinto, se va encontrar con el estero Tigre y luego de varios minutos por el río Aguacate.



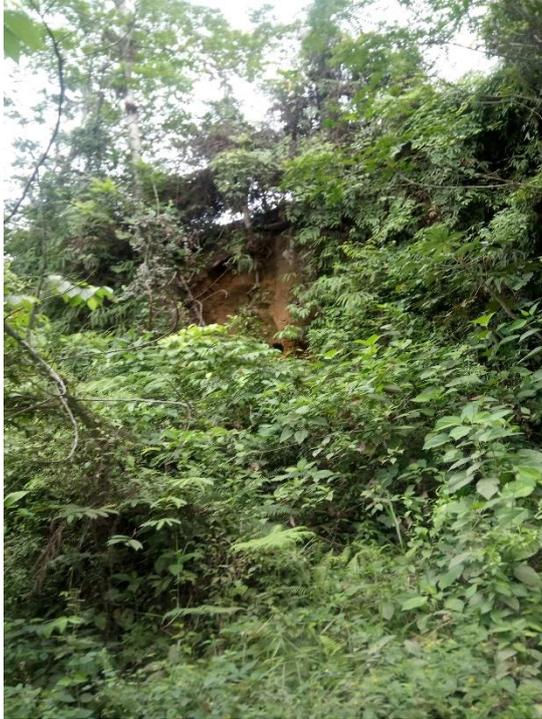
Se continúa el camino y se pasa el río Agua Frías, que por la basta vegetación no permite visualizar el letrero de una manera rápida.



Al final se llega a un puente en forma de curva y verificamos las respectivas coordenadas, las cuales nos indican que debemos avanzar unos 100 metros más, para llegar al punto de muestreo.



Este es el punto en el cual se tomó la muestra, se tuvo que eliminar la maleza para poder subir al punto de muestro, tener precaución por que el suelo es húmedo y muy resbaloso.



Anexo B. Fotografías de molienda y tamizaje.

Molienda del suelo, en molino metálico liviano BEAUCOUP.

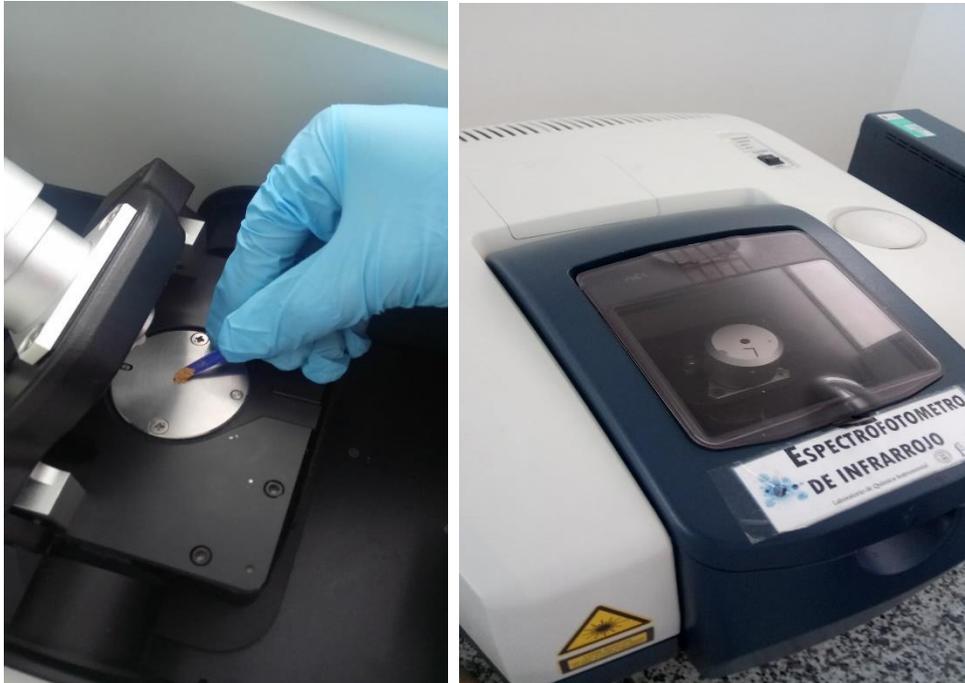


Tamizaje y selección de la muestra sólida, mediante la torre de tamices



Anexo C. Fotografías del equipo de análisis IR.

Espectrofotómetro infrarrojo FT/IR-4100 Jasco.



Anexo D. Fotografía del microscopio electrónico de barrido (SEM).

Microscopio electrónico de barrido Jeol SEM JSM-IT100.



Anexo E. Fotografías de la manipulación de variables en la adsorción química.

Standard de arsenico a 1000 ppm.



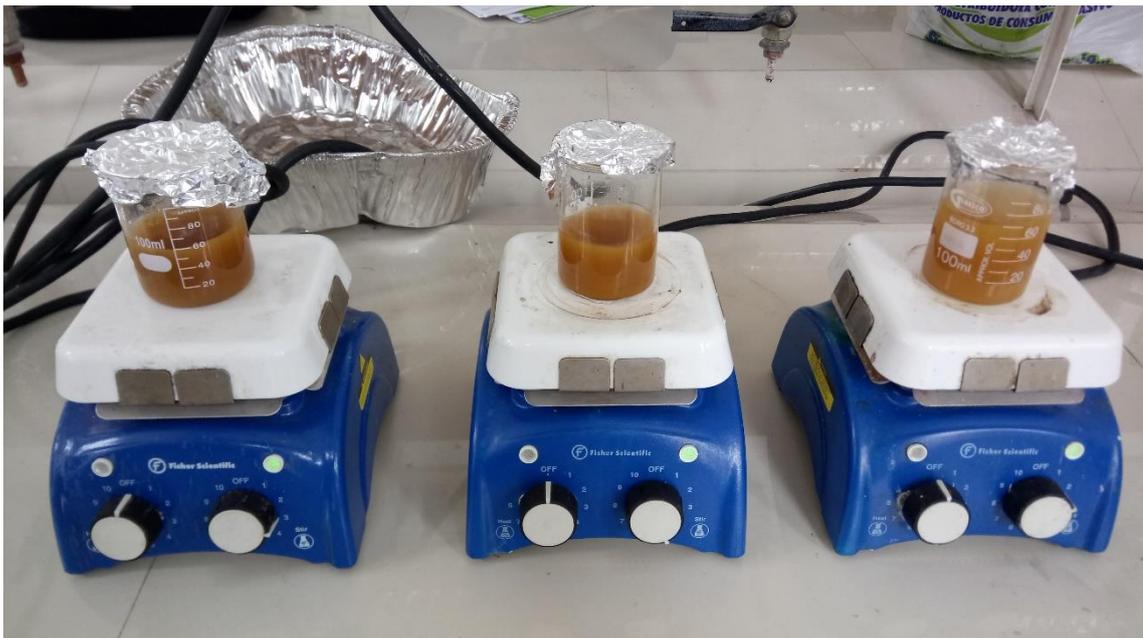
Preparación de soluciones de Arsénico.



Pesaje de la muestra sólida y medición del pH.



Tiempo de agitación de las muestras.



Anexo F. Fotografía del equipo de absorción atómica.

Espectrofotómetro ICP-MS.

