

# UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

## ESCUELA DE POST GRADO

### MAESTRÍA EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE



**“REMOCIÓN DE ARSÉNICO (V) Y CROMO (VI) PRESENTE EN  
LECHOS ACUÁTICOS MEDIANTE EL USO DE TIERRA DE  
DIATOMEAS RECUBIERTA CON SALES DE HIERRO, AREQUIPA  
2016”**

Tesis presentada por la Bachiller:

Rojas Tamata, Karen

Para optar el Grado Académico de  
Maestro en Química del Medio Ambiente

Asesor: Dr. Julio César Bernabé

Arequipa – Perú

2016

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnológica que mediante el Convenio de Gestión N° 016-2013-FONDECYT me dio la oportunidad de estudiar la maestría en Química del Medio Ambiente y así desarrollar el presente trabajo de investigación.

A mis maestros investigadores Dr. Gonzalo Dávila Del Carpio, PhD José A. Villanueva Saladas, PhD Badhín Gomez Valdez y PhD Jaime Cárdenas García, por su amistad y sugerencias.

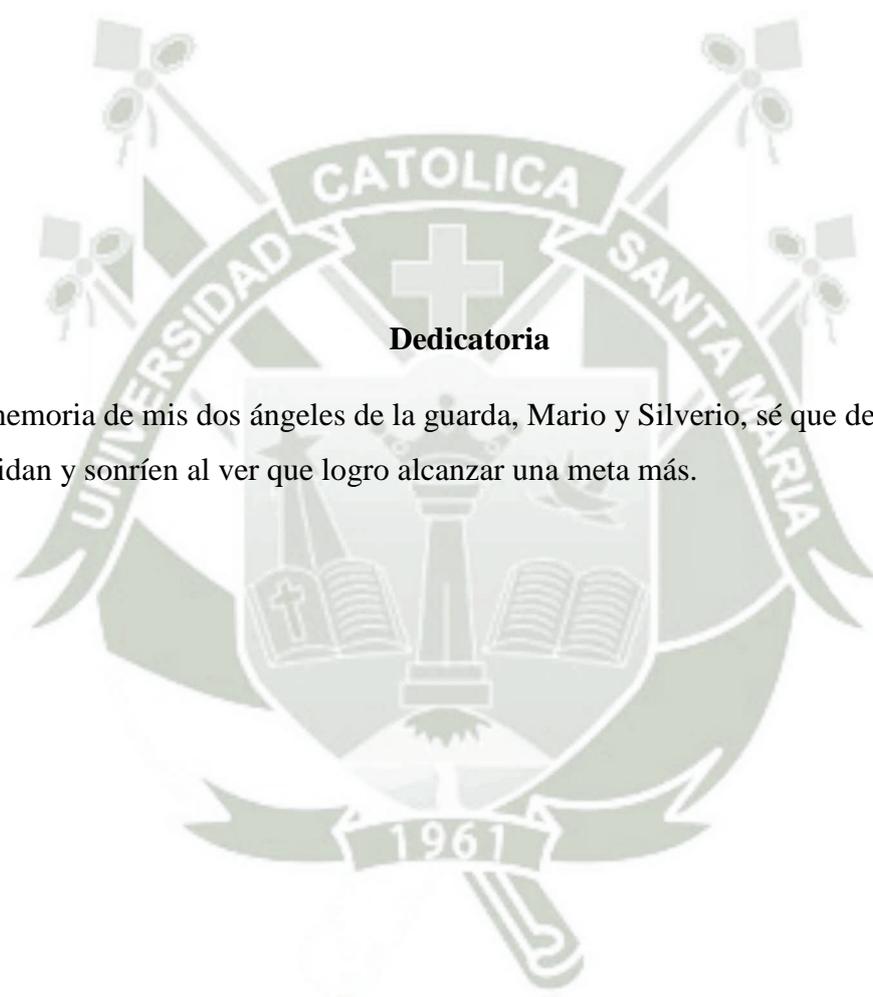
Al Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la UCSM, por el soporte técnico durante la ejecución del trabajo de investigación.

Durante esta nueva etapa de mi vida, muchas han sido las personas que Dios ha puesto en mi camino, creo que nada es casualidad muy por el contrario todo lo que pasa es obra del señor.

Sin pensarlo y de la manera más divertida conocí Harry Yucra C. a quien debo especial agradecimiento por su apoyo y amistad incondicional,. Sheyla Angulo V. y Celia Choquenaira Q. símbolo de verdadera amistad, son de aquellas personas que pueden iluminar el día más gris, son esa mano amiga que siempre está dispuesta a levantarte y empujarte a seguir, gracias Dios, por poner a estas tres personas en mi vida y que durante los dos años de maestría han sido mi grupo de trabajo.

Kukuli Medina y Ricardo Abril, desde hace muchos años son mis amigos, y maestros, gracias por sus consejos y sugerencias, todas sus observaciones siempre han sido para mejorar no sólo en mi vida académica sino también en mi vida personal.

A mis padres Juan José Rojas A. y Nilda Tamata C. y mis hermanos Jhon, Tatiana y Yanina, son mi motivo para querer mejorar cada día, son mis compañeros en momentos de alegría y tristeza, es por ello que siempre les estaré eternamente agradecida, por nunca dejarme sola.



### **Dedicatoria**

A la memoria de mis dos ángeles de la guarda, Mario y Silverio, sé que desde el cielo me cuidan y sonríen al ver que logro alcanzar una meta más.

## INDICE

RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	2
PREÁMBULO.....	3
INTRODUCCIÓN.....	6
CAPITULO I .....	11
MARCO TEÓRICO.....	11
1.1.    Calidad de agua.....	11
1.2.    Arsénico: Características físico químicas de este contaminante.....	11
LAS TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES.....	14
LA OXIDACIÓN Y LA REDUCCIÓN .....	14
PRECIPITACIÓN.....	15
LA COAGULACIÓN Y FILTRACIÓN.....	15
ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO .....	16
1.3.    CROMO: CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS DE ESTE CONTAMINANTE .....	18
1.4.    Tierra de diatomeas: Características y usos .....	20
DISTRIBUCIÓN DE LAS DIATOMITAS EN EL PERÚ.....	22
1.5.    CUANTIFICACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO A PLASMA .....	24
2.    ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS .....	26
CAPITULO II .....	28
MATERIALES Y MÉTODOS .....	28
1.    CAMPO DE APLICACIÓN .....	28
2.    MATERIALES .....	29
3.    MÉTODOS.....	30
CAPITULO III .....	35
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	35
1.    RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA .....	35
2.    IDENTIFICACIÓN MICROSCÓPICA Y QUÍMICA .....	37
3.    RECUBRIMIENTO CON SALES DE HIERRO .....	40
a.    LAVADO DE LA TIERRA DE DIATOMEAS .....	40
b.    ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS ORGÁNICAS .....	41

c.	RECUBRIMIENTO CON SALES DE HIERRO .....	42
d.	PRUEBA PILOTO PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y CROMO CON TIERRA DE DIATOMEAS RECUBIERTA. ....	44
e.	PRUEBA PILOTO PARA MEJORAR LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO.....	47
f.	MECANISMO DEL RECUBRIMIENTO.....	49
g.	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN PARA CROMO Y ARSÉNICO MEDIANTE ICP-OES .....	51
4.	PROCESO DE ADSORCIÓN .....	57
a.	Prueba para determinar la máxima cantidad de contaminante a emplear. ....	58
b.	Prueba para determinar la máxima cantidad de diatomea recubierta a emplear. ...	58
5.	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	59
a.	MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR .....	60
b.	MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH .....	64
6.	MODELAMIENTO CINÉTICO DE ADSORCIÓN .....	67
a.	MODELO CINÉTICO DE ADSORCIÓN .....	70
b.	ADSORCIÓN DEL ARSÉNICO Y CROMO .....	71
7.	TIEMPO MEDIO DE REMOCIÓN .....	83
	CONCLUSIONES .....	88
	SUGERENCIAS.....	89
	BIBLIOGRAFÍA .....	90
	ANEXOS .....	99

## RESUMEN

La región de Arequipa cuenta con recursos naturales minerales y no minerales con mucho potencial comercial, entre ellas se destaca a la tierra de diatomeas, el 23% de las diatomeas del Perú están en nuestra región; por la naturaleza del terreno volcánico la presencia de arsénico es inminente en el agua, además existen empresas dedicadas a la curtiembre del cuero que eliminan sus desechos sin ningún otro tipo de tratamiento, por lo cual existen concentraciones elevadas de dichos metales en el agua, poniendo en riesgo la salud de la población. Frente a esta realidad y con la intención de dar un valor agregado a los recursos de nuestra región es que se propone un tratamiento para remover cromo y arsénico del agua, es así que se obtuvo tierra de diatomea del distrito de Polobaya, esta fue recubierta con  $\text{FeCl}_3$  (sal de hierro que mejor resultados mostró para la adsorción de arsénico y cromo), se demostró que el proceso de adsorción sigue el modelo de isoterma de Langmuir.

Se trabajó a tres temperaturas ( $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$  y  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ), a pH 4,6 para arsénico y pH 6 para cromo, los mejores resultados de remoción para el arsénico se obtuvieron trabajando a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  se logró remover  $173,08 \pm 0,003$  mg de arsénico/g diatomea recubierta y para el caso del cromo, los mejores resultados se obtuvieron trabajando a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , se logró remover  $124,88 \pm 0,002$  mg de cromo/g diatomea recubierta, resaltemos que el tiempo de exposición fue de 270 minutos.

Asimismo, se realizó el cálculo del tiempo de remoción media, con la finalidad de optimizar la remoción de estos metales en posteriores análisis, así tenemos que el tiempo medio de remoción para arsénico es de 0,65 minutos y para cromo de 46 minutos.

Por lo tanto; el tratamiento de agua empleando tierra de diatomeas recubiertas es viable e incluso podemos disminuir el tiempo de exposición del contaminante con la tierra y de esta manera podemos agilizar el proceso de remoción.

**Palabras clave:** Diatomeas, adsorción, cinética de adsorción, cromo y arsénico

## ABSTRACT

Arequipa is a region with natural minerals and non-mineral resources with significant market potential, including stands to diatomaceous earth, 23% of Peru diatoms are in our region. By the nature of the volcanic soil arsenic is imminent in the water, there are also companies dedicated to the tanning of leather dispose of their waste without any other treatment, so there are high concentrations of these metals in the water, putting at risk the health of the population. Faced with this reality and intended to give added value to the resources of our region is a treatment to remove chromium and arsenic from water is proposed, so that the diatomite obtained from the district Polobaya was coated with  $\text{FeCl}_3$  (iron salt showed better results for the adsorption of arsenic and chromium), it demonstrated that the adsorption process is modeled Langmuir isotherm.

Work at three temperatures (10 °C, 20 °C and 30 C), at pH 4.6 to pH 6 to arsenic and chromium, the best results for arsenic removal obtained working at 30 °C is achieved remove  $173,08 \pm 0,003$  mg of arsenic /g diatom coated and in the case of chromium, the best results are obtained working at 20 °C, it is achieved remove chromium  $124,88 \pm 0,002$  mg / g diatom coated us emphasize that the exposure time was 270 minutes.

Additional them time calculation of average removal was performed in order to optimize the removal of these metals in subsequent analyzes, so we have that the average time for arsenic removal is 0.65 minutes for chromium 46 minutes.

Water treatment using diatomaceous earth coated, it is feasible, and can even reduce contaminant exposure time to the land, and to expedite the removal process

**Keywords:** diatoms, adsorption, adsorption kinetics, chromium and arsenic

## PREÁMBULO

Decir que el agua se encuentra contaminada o no es un concepto relativo, pues no se puede hacer una clasificación absoluta de la “calidad” del agua. El agua destilada que, desde el punto de vista de la pureza, tiene un mayor grado de calidad, no es adecuada para beber, esto es porque el grado de calidad del agua ha de referirse a los usos para los que se destina. La determinación del estado de la calidad de un agua estará referida al uso previsto para la misma. De igual manera el concepto de contaminación ha de estar referido, a los usos posteriores del agua(1).

La Ley 28611- Ley General del Ambiente, establece que toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida, y el deber de contribuir a una efectiva gestión ambiental y de proteger el ambiente, así como sus componentes, asegurando particularmente la salud de las personas en forma individual y colectiva, la conservación de la diversidad biológica, el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales y el desarrollo sostenible del país(2).

En países latinoamericanos como Argentina, Chile, México, El Salvador; Nicaragua, Perú y Bolivia, por lo menos cuatro millones de personas beben en forma permanente agua con niveles de arsénico, poniendo en grave riesgo su salud, en tal magnitud que en algunos países se ha convertido en un problema de salud pública. Como se conoce, en la mayoría de los casos la presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas de América Latina es natural y está asociada al volcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de Los Andes. Proviene de la disolución de minerales, la erosión y desintegración de rocas y por deposición atmosférica (aerosoles). En el agua puede encontrarse en su forma trivalente y pentavalente (3).

En el agua de bebida, por lo general el arsénico se encuentra en la forma de arsenato y puede ser absorbido con facilidad en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40 y 100%. El arsénico inorgánico ingerido es absorbido por los

tejidos y luego eliminado en la orina progresivamente por metilación a través de los riñones. Cuando la ingestión es mayor que la excreción, tiende a acumularse en el cabello y en las uñas. Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta e inhalación. Es acumulable en el organismo por exposición crónica, y a ciertas concentraciones ocasiona alteraciones de la piel con efectos secundarios en los sistemas nervioso, respiratorio, gastrointestinal, y hematopoyético y acumulación en los huesos, músculos y piel, y en menor grado en hígado y riñones(4).

Estudios toxicológicos y epidemiológicos confirman la información anterior e indican que la ingestión crónica de arsénico en el agua de bebida genera lesiones en la piel, la hiperpigmentación e hiperqueratosis palmoplantar; desórdenes del sistema nervioso; diabetes mellitus; anemia; alteraciones del hígado; enfermedades vasculares, cáncer de piel, pulmón y vejiga. El consumo de agua con arsénico a largo plazo conlleva a efectos crónicos y a la generación de arsenicismo. El tratamiento involucra proporcionar al paciente agua de bebida libre de arsénico (5) .

El elemento cromo no se encuentra en la naturaleza en estado libre, se encuentra como constituyente de numerosos minerales. La contaminación ambiental con cromo se debe principalmente a causas antropogénicas como resultado de ciertas actividades industriales, entre las que podemos citar, galvanizados (inhibidores de corrosión), pinturas, tratamiento para la preservación de postes de madera, funguicidas, tintas, curtiembres, cerámicas, preservadores de telas, en la fabricación de explosivos, etc (6).

El cromo no se halla en forma elemental en la naturaleza, sólo es posible encontrarlo en compuestos tales como la cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), que es la fuente mineral de cromo más importante. Se estima que la mayor parte del cromo presente en la corteza terrestre se encuentre asociado a rocas basálticas y ultramáficas, en las cuales se pueden encontrar concentraciones que van desde 200 hasta 2400  $\mu\text{g}$  de cromo por gramo. El cromo que se encuentra en forma de trazas, disuelto en cuerpos de agua no contaminada por las actividades humanas, su concentración varía en un intervalo que va desde los 0,05  $\mu\text{g}/\text{L}$  en agua de mar

hasta alrededor de 500  $\mu\text{g/L}$  en aguas subterráneas en sitios con climas secos y donde predominan las rocas ultramáficas en el manto freático (7).

Su extenso uso en actividades humanas, su toxicidad para las personas y su no biodegradabilidad en el medio natural, son las principales razones por las que el cromo es considerado un contaminante(8).

La concentración máxima permitida de cromo (VI) en agua potable es de 0,05  $\text{mg L}^{-1}$ , y para el arsénico 0,01  $\text{mg L}^{-1}$ , esto fue establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS)(9).



## INTRODUCCIÓN

Diatomeas, es el nombre común habitualmente utilizado para designar a las microalgas de la división Bacillariophyta. Son algas microscópicas, unicelulares y eucariotas, compuestas en un 60% de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) ya que la célula se encuentra protegida por un caparazón silicio llamado frústulo que le confiere gran dureza y resistencia, y cuya ornamentación permite la identificación taxonómica de las diferentes especies (10). Cuando las algas mueren, todo el contenido orgánico se destruye, con excepción de su esqueleto de sílice, el cual generalmente van a depositarse al fondo de las aguas, para formar al cabo de los siglos, grandes depósitos de algas fosilizadas conocidos como tierra de diatomeas que es un material inerte no tóxico (11).

Muchas son las aplicaciones que se les viene dando a las diatomeas, entre ellas se destaca la aplicación como bioindicador de la contaminación en recursos acuáticos, habitualmente se incluyen el examen de diatomeas para investigar la integridad ecológica de los recursos acuáticos sistemas, ya que dan una visión panorámica de la calidad del agua (12)(13). Una variedad de metodologías se puede utilizar para modificar la superficie de la diatomita (14), Ediz et al. Mostraron que las características de la tierra de diatomeas mejoran su uso en la filtración de cuando calcina a  $1000^\circ\text{C}$ . De esta manera la diatomita calcinada podría utilizarse con éxito para los propósitos filtrado. La mayor parte de las modificaciones que citan se refieren a la funcionalización inorgánica de diatomita. Esto ha sido en el pasado la forma más común de mejorar el rendimiento y la selectividad de la extracción del material.

Las diatomitas se han utilizado como agentes de extracción de metales pesados, pueden ser modificadas químicamente mediante la introducción en su estructura de grupos funcionales adecuados para dirigirse a un contaminante en particular. Sin duda, el enriquecimiento de los materiales de origen natural para la eliminación selectiva de contaminantes iónicos constituye una alternativa económica para la remoción de contaminantes metálicos (15).

La presencia del arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua captadas para consumo humano se debe a factores naturales de origen geológico (Argentina, Chile, México, Perú) (16), así como a actividades antropogénicas que involucran la explotación minera y refinación de metales por fundición (Bolivia, Chile y Perú), procesos electrolíticos de producción de metales de alta calidad como cadmio y cinc (Brasil), y en menor proporción en la agricultura el empleo de plaguicidas arsenicales orgánicos (México). La presencia natural de arsénico en aguas superficiales y subterráneas de América Latina está asociada al volcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de Los Andes, proceso que aún continúa y que se muestra en flujos de lava, géiseres, fumarolas, aguas termales y fenómenos geotérmicos relacionados con el volcanismo circumpacífico del llamado “Círculo de fuego del Pacífico”. Este volcanismo también ejerce influencia en algunas características de estas aguas como son pH alto, alcalinidad variable, baja dureza, moderada salinidad y presencia de boro, flúor, sílice y vanadio.

En la corteza terrestre existe un 0,037% a 0,044% de sales de cromo, se encuentra en general en dos estados de oxidación como Cr (III) y Cr (VI). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el cromo (VI) es uno de los metales más tóxicos en la naturaleza, es un agente muy usado en el curtido de cuero en combinación con aluminio (17), diversas aplicaciones industriales ya sea en el curtido de cuero (18), o como agente de cromador. El cromado un proceso de galvanoplastia, donde una capa fina de cromo se deposita sobre una superficie de metal con el propósito de revestirlo y proporcionarle una mejor resistencia a la corrosión (19).

Arsénico y cromo son catalogados por la OMS como elementos tóxicos para el hombre, sabemos que estos se encuentran de forma natural y que su presencia en lechos acuáticos y suelo se incrementa por actividades antropogénicas que facilitan su diseminación al ambiente. Existen diversos tratamientos de agua que pueden ayudarnos a mermar la presencia de estos elementos hasta niveles aceptados por la OMS, (0,05 ppm para cromo y 0,01 ppm de arsénico) (9).

Dentro de estos nuevos procesos de tratamiento de agua que se vienen investigando nos llama la atención el uso de la tierra de diatomeas, dado que este recurso no

mineral es abundante en nuestro país, y nuestra Región, Arequipa tiene el 23% de diatomeas del Perú. Con la presente investigación buscamos darle un valor agregado a este recurso, para nos permita remover arsénico y cromo del agua hasta niveles aceptados por la OMS.

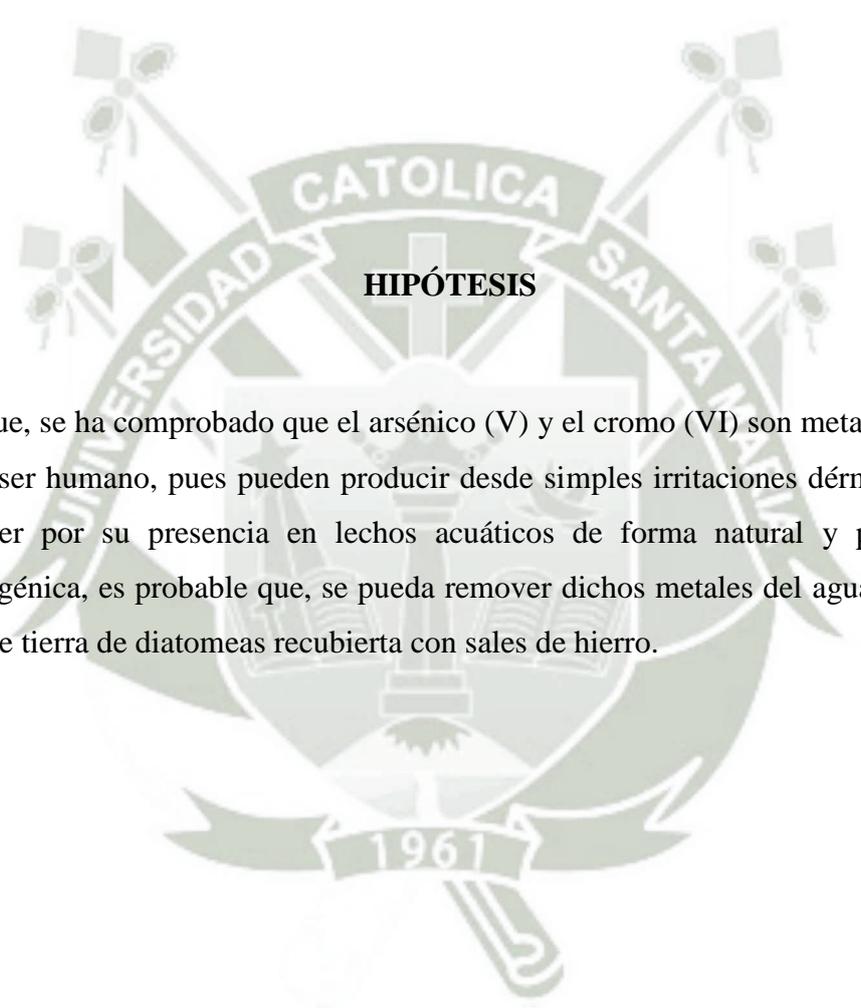


### **OBJETIVO GENERAL**

Remover arsénico (V) y cromo (VI) de lechos acuáticos empleando diatomeas recubiertas con sales de hierro.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Determinar los parámetros óptimos para el recubrimiento de las tierras de diatomeas con sales de hierro (Cloruro férrico, Sulfato ferroso y Nitrato férrico).
2. Evaluar el modelo matemático óptimo para analizar tanto las isotermas de adsorción como el comportamiento cinético de adsorción trabajando a 10 °C, 20 °C y 30 °C.
3. Determinar cuáles son las condiciones óptimas de temperatura, y tiempo que permita obtener mayor remoción de arsénico (V) y cromo (VI) disueltos en agua.



## HIPÓTESIS

Dado que, se ha comprobado que el arsénico (V) y el cromo (VI) son metales tóxicos para el ser humano, pues pueden producir desde simples irritaciones dérmicas hasta el cáncer por su presencia en lechos acuáticos de forma natural y por acción antropogénica, es probable que, se pueda remover dichos metales del agua mediante el uso de tierra de diatomeas recubierta con sales de hierro.

## CAPITULO I

### MARCO TEÓRICO

#### 1.1. Calidad de agua

La Ley 28611- Ley General del Ambiente, establece que toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida, y el deber de contribuir a una efectiva gestión ambiental y de proteger el ambiente, así como sus componentes, asegurando particularmente la salud de las personas en forma individual y colectiva, la conservación de la diversidad biológica, el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales y el desarrollo sostenible del país.(20) El acceso de la población al agua de calidad es un derecho(21). La mejora del saneamiento básico de la vivienda y agua reduce la incidencia de enfermedades infecciosas entre 20 y 80% (22).

Los países de América Latina no han podido llegar a una cobertura total en abastecimiento y saneamiento de agua. El problema es aún más serio en calidad del agua y protección del recurso hídrico(23).

La gestión de los recursos hídricos es un componente integral de la gestión preventiva de la calidad del agua de consumo. La prevención de la contaminación microbiana y química del agua de origen es la primera barrera contra la contaminación del agua de consumo que supone un peligro para la salud pública. La gestión de los recursos hídricos y las actividades humanas potencialmente contaminantes en la cuenca de captación influirán en la calidad del agua aguas abajo y en los acuíferos. A su vez, esto influirá en las operaciones de tratamiento que se precisarán para garantizar la seguridad del agua, pero puede ser preferible adoptar medidas preventivas que mejorar los tratamientos (9).

#### 1.2. Arsénico: Características físico químicas de este contaminante

El arsénico es un elemento distribuido extensamente por toda la corteza terrestre, en su mayoría en forma de sulfuro de arsénico o de arseniatos y arseniuros metálicos. Los compuestos de arsénico se utilizan comercialmente y en la industria, principalmente como agentes de aleación en la fabricación de transistores, láseres y semiconductores. La principal fuente de arsénico del agua de consumo es la disolución de minerales y menas de origen natural. Excepto en las personas expuestas al arsénico por motivos laborales, la vía de exposición más importante es la vía oral, por el consumo de alimentos y bebidas. En ciertas regiones, las fuentes de agua de consumo, particularmente las aguas subterráneas, pueden contener concentraciones altas de arsénico. En algunas zonas, el arsénico del agua de consumo afecta significativamente a la salud, y el arsénico se considera una sustancia a la que debe darse una prioridad alta en el análisis sistemático de fuentes de agua de consumo. Con frecuencia, su concentración está estrechamente relacionada con la profundidad del pozo (9).

**Tabla 1 Arsénico en agua: Parámetros establecidos por la OMS(24)**

Valor de referencia provisional	0,01 mg/l El valor de referencia se designa como provisional debido a la existencia de incertidumbres científicas(25)
Presencia	Las concentraciones en aguas naturales son generalmente de 1 a 2 $\mu\text{g/l}$ , aunque pueden ser mayores (hasta 12 mg/l) en zonas con presencia de fuentes naturales de arsénico.
Toxicidad	No se ha demostrado que el arsénico sea esencial en el ser humano. Es un contaminante importante del agua de consumo, ya que es una de las pocas sustancias que se ha demostrado que producen cáncer en el ser humano por consumo de agua potable. Hay pruebas abrumadoras, de estudios epidemiológicos, de que el consumo de cantidades altas de arsénico en el agua

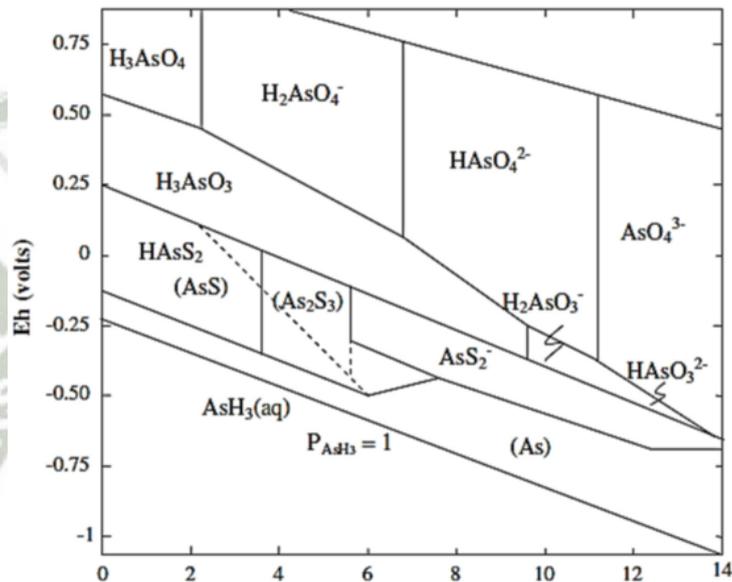
potable está relacionado causalmente con el desarrollo de cáncer en varios órganos, en particular la piel, la vejiga y los pulmones(9).

En América del Sur, especialmente en Argentina, Chile y Perú, el problema se conoce desde hace varias décadas, afectando principalmente a las poblaciones pobres urbanas y rurales no conectadas a redes de agua potable. Debido a la amplia extensión del territorio y la cantidad de personas que viven allí, el problema del arsénico alcanza el mismo orden de magnitud que en otras regiones del mundo, como el sudeste de Asia. Varios estudios se han llevado a cabo por investigadores locales, lo que lleva a diversos métodos de tratamiento. Sin embargo, las tecnologías aún no se han comercializado debido a falta de interés de las autoridades locales, las industrias y los organismos internacionales de cooperación financiera y técnica(25).

La remoción de arsénico de las aguas no es una tarea fácil. Los aspectos económicos son quizás los factores más importantes para la selección de la tecnología, teniendo en cuenta el tamaño de la población, la incidencia de enfermedades crónicas, falta de agua potable, las condiciones de pobreza, y otras variables socioeconómicas. En la mayoría de los casos, sofisticados, técnicas costosas no pueden aplicarse en poblaciones con bajos recursos económicos. Además, las unidades de tratamiento de arsénico requieren una vigilancia muy sensible y disposiciones de mantenimiento, que cae más allá del alcance económico de las comunidades pobres aisladas. Por otra parte, una serie de factores culturales y políticos juegan un papel decisivo en la aplicación de las nuevas tecnologías (26).

El arsénico puede encontrarse en forma orgánica e inorgánica, siendo esta última la forma en que se haya en las aguas naturales. A su vez presenta cuatro estados de oxidación bajo condiciones normales siendo los más comunes sus estados trivalentes As (III) (arsenitos) y pentavalente As (V) (arsenatos). En aguas superficiales, con condiciones aeróbicas, es más

frecuente encontrar el arsénico en estado pentavalente As (V), mientras que en aguas profundas o de pozo, en condición de anaerobiosis es más común encontrarlo en estado trivalente As (III). En pH de 4 a 10 el As (V) se encuentra cargado negativamente, lo que explica su mayor eficiencia en los sistemas de remoción, comparándolo con el As (III) que, a esos valores de pH, no posee carga (27).



*Fig. 1 Arsenito y arseniato son las principales especies que se espera en el medio ambiente. En aguas superficiales, estimula la formación de arseniato. Por otra parte, el potencial umbral requerido para formar arseniato se baja a un pH alto.*

## LAS TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES

Las tecnologías más comunes incluyen los procesos que se pueden utilizar solos o en combinación, tales como la oxidación, coprecipitación y adsorción sobre flóculos coagulados, tratamiento con cal, la adsorción sobre superficies adecuadas, el uso de resinas de intercambio iónico y tecnologías de membrana (28). La mayoría de ellos son confiables y tecnologías para la remoción de arsénico entiende bien en las grandes y medianas plantas de tratamiento de escala para los servicios centralizados.

## LA OXIDACIÓN Y LA REDUCCIÓN

La oxidación es una etapa requerida previamente para transformar As (III) en especies más fácilmente extraíble Como especies (V), la aireación directa

simple es un proceso lento (29) pero un número de productos químicos, incluyendo cloro gaseoso, hipoclorito, ozono, permanganato, peróxido de hidrógeno, óxidos de manganeso y el reactivo de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$ ) se pueden emplear para acelerar la oxidación (30). El cloro es un oxidante rápida y eficaz, pero puede reaccionar con la materia orgánica, la producción de trihalometanos tóxicos y cancerígenos como subproductos. El permanganato de potasio oxida eficazmente arsenito, y puede ser un reactivo de bajo costo ampliamente disponible adecuado para los países en desarrollo. El peróxido de hidrógeno puede ser un oxidante eficaz si el agua bruta contiene hierro disuelto, que a menudo se produce en relación con la contaminación por arsénico, lo que permite la aparición de reacciones Fenton.

### **PRECIPITACIÓN**

Se pueden proponer métodos que toman ventaja de la insolubilidad de ciertos compuestos inorgánicos de arsénico, tales como sulfuro de As (III), arseniato de calcio y arseniato férrico para eliminar A partir del agua. Mediante la adición de calcio, magnesio, manganeso (II) o hierro (III) sales a As (V) soluciones, que contienen los sólidos que se obtienen se pueden eliminar por sedimentación o filtración. Sin embargo, el método no es generalmente adecuado debido a la inestabilidad de la mayoría de los sólidos, también inadecuadas para su eliminación directa, a pesar de que se puede utilizar para paliar el problema de los sitios de minería, donde las sales están presentes de forma natural (31) . La solubilidad de los diferentes materiales es muy dependiente de su naturaleza, el pH y otras variables, y las soluciones acuosas en equilibrio con los arseniatos de metal tienen muy altas concentraciones de arsénico, superior a las directrices para las aguas potables e incluso para los efluentes de aguas residuales y desechos (32).

### **LA COAGULACIÓN Y FILTRACIÓN**

La tecnología más común para la eliminación de arsénico es la coagulación y la filtración. El arsénico se elimina en forma pentavalente, que se adsorbe

sobre flóculos coaguladas y puede ser eliminado por filtración. As (III) tiene que ser oxidado anteriormente, generalmente con cloro (33). Los coagulantes más utilizados son sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ ), cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ) y sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), sales de hierro son generalmente mejores agentes de eliminación.  $\text{FeCl}_3$  genera relativamente grandes flóculos, mientras que las más pequeñas se forman con  $\text{FeSO}_4$  (34).

### **ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO**

La adsorción es un proceso que utiliza sólidos como medio para la eliminación de sustancias a partir de soluciones gaseosas o líquidas (35). Básicamente, las sustancias se separan de una fase seguida de su acumulación en la superficie de otro.

Este proceso es impulsado principalmente por las fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas entre las moléculas de adsorbato y los átomos de la superficie adsorbente.

Esto hace que sea importante para caracterizar las propiedades superficiales del adsorbente (por ejemplo, superficie, polaridad) antes de ser utilizado para la adsorción (36).

Una gran variedad de sorbentes ya se ha estudiado en varias áreas de investigación, como se muestra en la Tabla 02

Estos incluyen carbón activado, carbón, lodo rojo, cenizas, plumas de pollo, caolinita, montmorillonita, goethita, zeolitas, alúmina activada, dióxido de titanio, hidróxido de hierro, hierro de valencia cero, quitosano, y resinas de intercambio catiónico volar (37).

La tabla ilustra que la adsorción a base de hierro es una técnica emergente para el tratamiento de agua contaminada con arsénico.

Esto puede explicarse por el hecho de que existe una alta afinidad entre las especies de arsénico inorgánico y de hierro (38).

El hierro puede eliminar el arsénico del agua, ya sea actuando como un sorbente, coprecipitación o agente contaminante-inmovilización, o por comportarse como reductor (39).

*Tabla 2 Evaluación comparativa de los diferentes medios de sorción utilizados previamente para la eliminación de arsénico (37)*

Adsorbent	Type of Water	Optimum pH	Adsorbent Dosage (g/L)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Temperature (°C)	Sorption Capacity (mg/g)	
						As(III)	As(V)
Coconut-shell carbon	Distilled water	5.0	5	1200	25	-	2.40
Coconut-shell carbon pretreated with Fe(III)	Distilled water	5.0	10	-	25	-	4.53
Coal-based carbon	Distilled water	5.0	5	1125	25	-	4.09
Copper-impregnated coconut husk carbon	Distilled water	6.5	2	206	30	20.35	-
Rice polish	Deionized double-distilled water	7.0	20	452	20	0.14	0.15
Sorghum biomass	Deionized water	5.0	10	-	-	3.6	-
Fly ash	Distilled water	4.0	1	0.8*	20	-	30
Activated alumina	Drinking water	7.6	1-13	370	25	0.18	-
Modified chicken feathers	Synthetic water	4.0	10	-	20	0.13	-
Allyl alcohol-treated chicken feathers	Synthetic water	7.0	10	-	25	0.115	-
Eggshell membrane	Distilled water	7.0	8	-	30	-	24.2
Synthetic zeolite H-MFI-24	Deionized water	6.5	2	450	20	-	35.8
Granular titanium dioxide	Groundwater	7.0	1	250.7	13.4	32.4	41.4
Granular ferric hydroxide (GFH)	Deionized-distilled water	6.5	0.25	240-300	20	-	1.1
Iron oxide-coated cement	Double-distilled water	7.0	30	-	15	0.73	-
Iron oxide-coated sand	Distilled water	7.5	20	-	27	0.029	-
Iron-oxide-coated manganese sand (IOCMS)	Deionized water	7.0	5	9.18*	25	2.216	5.452
Iron-modified activated carbon	Deionized-distilled water	7.6-8.0	0.1-20	723	20-23	38.8	51.3
Amorphous iron hydroxide	Deionized water	6.0-8.0	1.6	-	-	28.0	7.0
Zero-valent iron	Groundwater	10.0	5	1.8*	25	-	1.92
Goethite	Deionized water	6.0-8.0	1.6	-	-	22.0	4.0
Fe <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -Montmorillonite	Deionized water	6.0-8.0	1.6	165	-	13.0	4.0
Ti <sub>x</sub> H <sub>y</sub> -Montmorillonite	Deionized water	6.0-8.0	1.6	249	-	13.0	3.0
Natural siderite	Tap water	7.31	2	-	20	1.04	0.52
Kaolinite	-	5.0	100	33*	25	-	0.86
Modified calcined bauxite	Double-distilled water	7.0	5	-	30	-	1.566
Activated red mud	Distilled water	7.25/3.50	20	-	25	0.884	0.941
Chitosan resin	Deionized distilled water	6.0	2	-	40	4.45	-
Cerium-loaded cation exchange resin	Deionized water	5.0-6.0	10	-	25	2.5	1.03
Surface-modified diatomite	Artificial wastewater	7.0	-	50-55*	25	-	8.0

\* Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface area.

Fuentes, Technologies for arsenic removal from water: Int J Environ Res Public Health. 2015 1): 1-24.

La ionización de arsénico está expresada por la constante de disociación,  $pK_a$ , cuyos valores para el arsenato y arsenito son:

*Tabla 3 constantes de disociación para el arsénico (27)*

ARSÉNICO	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
<b>Arsenato:</b> <b><math>H_3AsO_4</math></b>	<b>2,2</b>	<b>6,94</b>	<b>11,5</b>
<b>Arsenito:</b> <b><math>H_3AsO_3</math></b>	<b>9,2</b>	<b>14,22</b>	<b>19,22</b>

La capacidad de disociación del arsenato es más alta que la del arsenito, ya que sus constantes de disociación son menores. Esto hace que el arsenato se combine más fácilmente con otros compuestos y su remoción sea más eficiente, si se lo compara con el arsenito. Esto justifica la oxidación, en caso de tener el arsénico en su estado trivalente, previo al tratamiento del agua (27).

### **1.3. CROMO: CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS DE ESTE CONTAMINANTE**

El cromo (Cr), un metal pesado localizado en el grupo VI-B de la tabla periódica, posee numerosas aplicaciones industriales y, a menudo, causa contaminación ambiental tanto de suelos como de acuíferos (40). El cromo, como todos los metales de transición, puede existir en numerosos estados de oxidación. Las especies más estables y frecuentes de este metal, el cromo trivalente y el cromo hexavalente, presentan propiedades químicas diferentes. El cromo (VI), considerada la especie más tóxica y carcinogénica(41), se encuentra combinado con el oxígeno formando iones cromato o dicromato. En contraste, el cromo (III) bajo la forma de óxidos, hidróxidos o sulfato, presenta menor movilidad y existe principalmente unido a la materia orgánica en ambientes acuáticos y en suelos (42). El cromo (VI) es un agente oxidante fuerte y, en presencia de materia orgánica,

es reducido a cromo (III). Sin embargo, niveles elevados de cromo (VI) pueden superar la capacidad reductora del ambiente y persistir como contaminante (43).

El cromo es un elemento distribuido extensamente en la corteza terrestre. Puede presentar valencias de +2 a +6. Al parecer, los alimentos son en general la fuente principal de ingesta de cromo.

Las Normas internacionales para el agua potable de la OMS de 1958 recomendaron una concentración máxima admisible de cromo (hexavalente) de 0,05 mg/l, basándose en los posibles efectos perjudiciales para la salud. Este valor se mantuvo en las Normas internacionales de 1963. El cromo no se evaluó en las Normas internacionales de 1971. En la primera edición de las Guías para la calidad del agua potable, publicada en 1984, se mantuvo el valor de referencia de 0,05 mg/l, y se especificó que se refería al cromo total debido a la dificultad de analizar únicamente la forma hexavalente. Las Guías de 1993 pusieron en duda el valor de referencia de 0,05 mg/l debido a la capacidad cancerígena del cromo hexavalente por inhalación y a su genotoxicidad, pero los datos toxicológicos disponibles no justificaban la determinación de un nuevo valor de referencia. Como medida práctica se mantuvo como valor de referencia provisional 0,05 mg/l una concentración que se considera que es poco probable que implique riesgos significativos para la salud hasta que se disponga de información nueva y el cromo pueda ser evaluado de nuevo (9).

En un estudio de carcinogenia a largo plazo en ratas a las que se suministró cromo (III) por vía oral no se observó ningún aumento de la incidencia de tumores. En ratas, el cromo (VI) es cancerígeno por inhalación, pero los escasos datos disponibles no son indicativos de capacidad cancerígena por vía oral. En estudios epidemiológicos se ha determinado una asociación entre la exposición por inhalación al cromo (VI) y el cáncer de pulmón. El CIIC ha clasificado el cromo (VI) en el Grupo 1 (cancerígeno para el ser

humano) y el cromo (III) en el Grupo 3. Los compuestos de cromo (VI) muestran actividad en una amplia diversidad de pruebas de genotoxicidad in vitro e in vivo, pero los compuestos de cromo (III) no muestran dicha actividad (9).

La recuperación de metales tales como el cromo de efluentes acuosos puede llevarse a cabo por diferentes tratamientos [2]. Además de los tratamientos mecánicos de las aguas residuales (sedimentación) o de los biológicos (lodos activados), se utilizan algunos tratamientos químicos para la eliminación de estos metales pesados. Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, la oxidación-reducción, intercambio iónico, separación sólido-liquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas. Pero el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos que tienen que estar sujetos a restricciones o la baja eficiencia del proceso en el caso de las membranas. La adsorción en carbón activo ha sido ampliamente estudiada (17).

#### **1.4. Tierra de diatomeas: Características y usos**

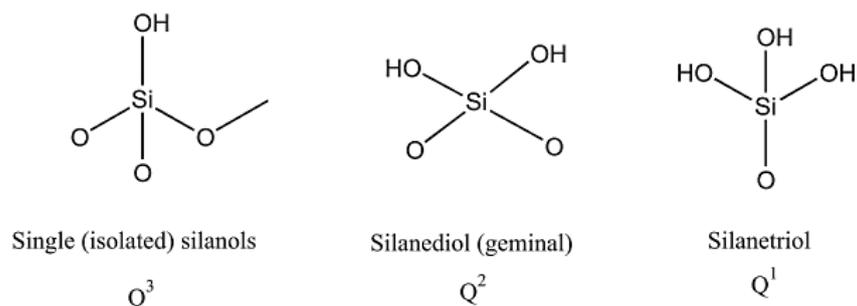
Las algas diatomeas pertenecen a la familia Bacillariophyceae, incluida en la división Heterokontophyta, y hasta la fecha se han descrito unas cien mil especies, tanto fósiles como vivientes. Son organismos microscópicos y unicelulares que poseen una cubierta formada por sílice ( $\text{SiO}_2$ ) llamada frústulo, es formada por el organismo a través de la filtración de la sílice a partir de agua (15). El frústulo está constituido por dos partes que encajan como una placa Petri: la “epiteca”, que es la superior y actúa como tapa, y la “hipoteca” que es la inferior (44).

Las diatomeas pueden presentarse individualmente o en forma de agregados laxos denominados “cenobios”. Morfológicamente, las diatomeas se dividen en dos tipos según su simetría: las “pennadas” con simetría bilateral y las “céntricas” con simetría central. La superficie de cada frústula (valva) puede estar ornamentada con poros y perforaciones. En las diatomeas pennadas, la

zona central está recorrida de lado por una fisura longitudinal llamada “rafe”, que conceta con el nódulo central y los dos nódulos polares (44).

Las diatomeas pueden encontrarse en muchos medios acuáticos, ya sean de agua dulce o salada. Aparecen flotando libremente como componentes de fitoplacton y también sobre superficies húmedas (muros de piedra, paredes de invernaderos) e incluso como epífitas, sobre otras algas. También están presentes en el barro, el hielo y hasta en algunas viseras (hígado, riñón) del organismo humano (45).

La muerte de un gran número de diatomeas en un área conduce a la sedimentación de los minerales presentes en las paredes celulares que conduce a grandes depósitos adecuados para la minería. La propiedad notable de estos depósitos es su alta pureza, a menudo mayor que 85% de sílice (46). La diatomea no es tóxica no tiene olor, está presente de forma natural en grandes cantidades y es de alta pureza, y está disponible a bajo costo. Entre los materiales de origen natural, diatomita es de particular interés debido a sus propiedades únicas, tales como una alta porosidad, alta permeabilidad, tamaño de partícula pequeño, área de superficie alta, baja conductividad térmica, inercia química y (47). Estas propiedades de diatomita llevado a su uso temprano para la purificación del agua después de la Primera Guerra Mundial en el que se utiliza para eliminar las partículas de agua para beber (46). Más tarde, en una extensa investigación fue realizada por los EE.UU. para producir un sistema de filtro portátil para proporcionar tropas de tierra con agua potable adecuada de los suministros contaminados en la Segunda Guerra Mundial (46). Desde este tiempo, la investigación ha continuado para evaluar diatomita, diatomita modificada por su capacidad para eliminar las impurezas de las aguas residuales (15).



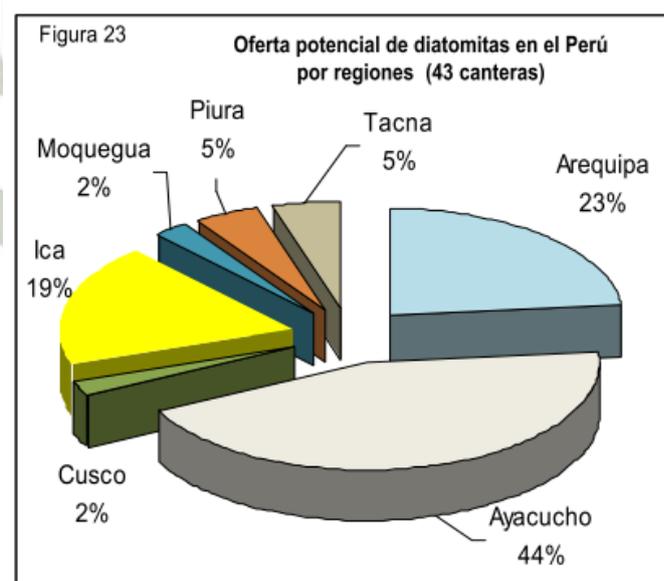
*Fig. 3 Diversas disposiciones de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la tierra de diatomeas (15)*

Diatomeas se han utilizado como agentes de extracción de metales pesados y pueden ser modificados químicamente mediante la introducción de grupos funcionales en su estructura para dirigirse a un contaminante en particular. Sin duda, el enriquecimiento de los materiales de origen natural para la eliminación selectiva de contaminantes iónicos es un área difícil de la investigación, pero que poco a poco está logrando grandes resultados.

### DISTRIBUCIÓN DE LAS DIATOMITAS EN EL PERÚ

El Perú es un país muy rico en diatomitas. La abundancia está, al parecer, vinculada con la intensa actividad hidrotermal durante el Terciario y principios del Cuaternario. Las diatomitas se encuentran en Ica, Pisco, Piura y Tumbes (Eoceno tardío). Las diatomeas depositadas en la Sierra son lacustres miopliocénicas y generalmente más puras que en la Costa. En Cajamarca, Ancash, Junín, Ayacucho, Cuzco, Arequipa, etc.

Arequipa representa el 23% de las ocurrencias y canteras registradas a nivel nacional, como podemos ver en la figura 03:



**Fig. 2 Distribución de diatomeas en el Perú. Figura reportada por el Ministerio de Energía y Minas y publicado por INGEMMET (79)**

Algunas de las canteras están actualmente en producción, debido a su situación geográfica y a su principal mercado de consumo que es el país vecino de Chile.

Ayacucho, a pesar de contar con un mayor potencial, sólo ha explotado esporádicamente las diatomeas de Ticapata. Ica es otra importante región con un potencial grande y que en el transcurso de los años ha venido incrementando su producción.

La producción regional de diatomea durante el período 2000 – 2009 mostró fluctuaciones, cuyo crecimiento promedio anual fue muy pequeño del 0,02%. Es importante resaltar que el volumen de producción de esta región representa más del 91% de la producción total de diatomeas en el Perú, seguida de Ica con el 7%.

El consumo aparte de la diatomea en la región de Arequipa, está dado por el abastecimiento local, principalmente para las industrias como ladrilleras y otras. Asimismo la demanda de diatomeas especiales para las demás industrias es satisfecha por aquellas procedentes de la región Lima y del exterior pero la cantidad es pequeña.

El gran potencial de diatomea con la que cuenta la región Arequipa le ha permitido incursionar en las explotaciones, versus las importaciones que también son pequeñas y necesarias para satisfacer los requerimientos de ciertas industrias.

Las importaciones de diatomea durante el período 2000 – 2009, es pequeña y casi estacionaria, estas estuvieron dirigidas a satisfacer la demanda de la industria cervecera y química.

Acerca de los precios de la diatomea en la región no se tiene información, por consiguiente, sólo de manera referencial se presentan los precios internacionales del mercado de los Estados Unidos.

**Tabla 4 Evolución del precio de la diatomea en el mercado Estadounidense (79)**

Tipos de Diatomitas	2005	2006	2007	2008	2009
USA calcinada para filtros, del. RU, \$ / t*	222 - 245	222 - 245	452 - 500	453 - 500	454 - 500
USA, calcinada fundida para filtros, del. RU, \$ / t*	228 - 251	228 - 251	464 - 512	465 - 512	466 - 512
USA, fob planta, \$ / t**	264	274	284	294	258

Fuentes: \*Industrial Minerals (2005-2010) \*\* Min. Commodity Summaries 2008, USGS.

## 1.5. CUANTIFICACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO A PLASMA

En las espectrometrías de emisión, como es el caso de la espectrometría ICP-OES, los átomos en su estado fundamental son excitados a estados energéticos superiores denominados estados excitados. Dichos átomos o iones excitados son inestables y tienden a volver a su estado fundamental, devolviendo la energía absorbida en forma de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características. Las frecuencias de las radiaciones emitidas están relacionadas directamente con la configuración electrónica y con la energía que proporciona la fuente de excitación. Cada elemento, por tanto, produce un conjunto de radiaciones a longitudes de onda fijas (líneas) que constituyen su espectro atómico característico. La intensidad de la radiación, que es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, se recalcula internamente mediante un sistema almacenado de curvas de calibración, obteniendo así la concentración para cada elemento.

El plasma es un gas altamente energizado y eléctricamente neutro compuesto de iones, electrones y partículas neutras. Se produce por lo general por una corriente de argón, que es energizado por un campo electromagnético de alta frecuencia (o por la energía de microondas) o por una corriente directa. Cuando esta fuente se combina con espectrómetros de alta calidad, que se traduce en una potente técnica de detección elemental. El plasma producido en estos espectrómetros por lo general tienen una alta temperatura (puede alcanzar los 8.000 K) y un ambiente químico menos reactivo que la llama atomizador. Entre las técnicas de espectrometría disponibles en el mercado, la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES) viene hoy en día se destaca debido a su versatilidad y capacidad de detección (48) y (49)

La alta temperatura producida por la fuente de plasma permite una determinación, de manera altamente sensible, de elementos que son por lo general muy difícil de ser determinado a través de otras técnicas analíticas

tales como metales refractarios o que los óxidos de forma refractarios (50), raros elementos de tierras y los elementos de luz, tales como boro [7]. En teoría, todos los elementos de la tabla periódica se pueden determinar por técnicas basadas en la ICP, pero, en la práctica, existen limitaciones en el análisis con elementos producidos artificialmente, gases inertes y oxígeno, debido a sus propiedades físicas y espectrales.

El ICP-OES se compone de dos partes: el plasma inductivamente acoplado y el espectrómetro óptico. El gas argón se utiliza típicamente para crear el plasma. Cuando la antorcha está activada, se genera un campo magnético intenso. El gas de argón se ioniza en este campo y fluye hacia el campo magnético, entonces se genera un plasma temperatura estable y alto de aproximadamente 7000 K.

Una bomba peristáltica proporciona una muestra acuosa en un nebulizador en el que se atomiza y se introduce directamente dentro de la llama de plasma. La muestra choca inmediatamente con los electrones y otros iones cargados en el plasma y se divide en iones cargados. Las diversas moléculas se rompen en sus respectivos átomos que entonces perder electrones y se recombinan varias veces en el plasma, dando frente a las longitudes de onda características de los elementos que intervienen.

El desarrollo de métodos analíticos que utilizan ICP OES como técnica de detección requiere que los objetivos del análisis de estar claramente definidos para aprovechar todas las potencialidades técnicas y para evitar la pérdida de tiempo y recursos financieros.

Por lo tanto, todas las etapas y características del método (tipo y cantidad de muestra, método de descomposición, el método de entrada de la muestra, etc.) deben ser diseñadas para que sea posible llevar a cabo el análisis y para generar resultados fiables. Por otra parte, las variables instrumentales tales como: radiofrecuencia (RF), la configuración de la antorcha (axial o radial), el flujo de gas, el flujo de aspiración de muestra, etc. También hay que establecer [10].

## 2. ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS

La tierra de diatomeas ha sido ampliamente estudiada debido a sus múltiples aplicaciones en la industria, por ejemplo un de las aplicaciones más habituales consiste en aprovechar su alta capacidad filtrante, los mejores filtros de piscinas contienen diatomeas pues es capaz de retener partículas muy finas que van entre 3 a 5 $\mu\text{m}$  (44). En la industria alimentaria también usado como filtro para obtener un grado específico de claridad y retrasar el proceso natural de turbidez en la fabricación de cervezas (51). El filtro Polygard CE Millipore, es un filtro compuesto por fibra de vidrio y sustrato inorgánico compuesto por tierra de diatomeas y polipropileno, empleado en la industria del vino y en algunas plantas de agua embotellada (52).

El empleo de diatomeas vivas como indicadores ecológicos de la calidad del agua está avalado por decenas de estudios en Europa, estas algas son buenos indicadores de la salud de los ecosistemas acuáticos, ya que responden rápidamente a los cambios que se producen en el medio, ya sean físicos, químicos biológicos (53).

Otro enfoque muy estudiado en estos últimos años está relacionado a la remoción de metales pesados del agua, en el año 2015 la revista Journal of Colloid and Interface Science publicó el artículo titulado Síntesis de diatomeas con FeOx para eliminar el arsénico y así poder cumplir con estándares de agua potable (54), la arquitectura porosa única de la diatomea se utilizó para inmovilizar óxido de hierro para formar el compuesto diatomea-FeOx, se logró 10.000  $\mu\text{g}$  / g arseniato. Este estudio abre la puerta al desarrollo de biomateriales derivados para la remediación ambiental.

En el año 2012 la revista Journal of Hazardous Materials publicó una revisión orientada a disminuir la presencia de metales pesados utilizando diatomea y diatomea modificada. En esta publicación se revisaron críticamente, artículos publicados sobre el uso de la tierra de diatomeas en bruto y modificadas para la

eliminación de contaminantes de metales, se evaluó la capacidad de remover especies de metales individuales y en mezclas considerando los términos de cinética, la termodinámica y reciclabilidad para ambos, el contaminante y el material de extracción (15).

En el año 2010 se publica el artículo Efecto de calcinación de la diatomita sobre la adsorción cromato (55), esto fue durante la segunda conferencia de internacional de ciencias sociales- ingeniería y energía. Este estudio tuvo como objetivo investigar la posibilidad tratar la diatomea con calor para ser utilizado como un adsorbente para la eliminación de Cr (VI). Las condiciones óptimas para la adsorción se determinaron mediante la variación de pH, tiempo de contacto y la cantidad de tierra de diatomeas calcinada en la sala temperatura. Los resultados mostraron que la eficiencia de adsorción de Cr (VI) fue 68,0% a 1 ppm de Cr (VI) usando 1,0 gramo de diatomita calcinada con agitación tasa de 200 rpm durante 30 min a pH 6. La isoterma de adsorción de Cr (VI) puede ser descrito por isoterma de Langmuir.



## CAPITULO II

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 1. CAMPO DE APLICACIÓN

##### 1.1. Área del conocimiento

- **Área general:** Ciencias Ambientales
- **Área específica:** Descontaminación de lechos acuáticos
- **Especialidad:** Química del Medio Ambiente
- **Línea:** Remoción de metales pesados

Según los estándares internacionales, sobre calidad de agua, los niveles máximos admisibles para agua destinada al consumo humano es de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  para Cromo, y para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  para arsénico.

Estos límites máximos admisibles, no se respetan en nuestro país, nuestra sociedad no cuenta con servicios de agua y desagüe al 100%, en zonas alejadas de las capitales de región aún se brinda el servicio de agua mediante camiones cisterna, en otros lugares simplemente se colecta el agua del río, sin pasar por ningún tratamiento previo.

Dada la naturaleza de nuestro suelo, somos conscientes de la presencia de estos metales pesados y que es muy probable estén disueltos en el agua que consume la población.

Hoy en día se ha comprobado que ambos metales son responsables de una serie de patologías que conllevan a enfermedades degenerativas crónicas e incluso el cáncer.

Si bien es cierto que nuestro suelo tiene elevadas concentraciones de metales pesados, también tenemos otros recursos naturales que nos pueden ayudar a mermar la concentración de estos contaminantes, tal es el caso de la tierra de diatomeas que Arequipa posee y que puede ser empleada para remover los metales ya mencionados.

## 1.2. Campo de verificación

### 1.2.1. Ubicación espacial:

Los ensayos serán ejecutados en la Universidad Católica de Santa María, en los laboratorios ubicados en el pabellón H, segundo piso.

### 1.2.2. Ubicación temporal:

El estudio será ejecutado en el año 2015

### 1.2.3. Unidades de estudio:

Las unidades de estudio son las diatomeas obtenidas de la región Arequipa, estas serán sometidas a un proceso de recubrimiento con sales de hierro, para evaluar su capacidad para adsorber Arsénico y Cromo.

## 2. MATERIALES

### • MATERIALES:

- Tubos falcón de 10 mL
- Papel filtro lento (celulosa)
- Beakers de 50 y 25° mL
- Fiolas de 10, 20, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mL
- Pipetas volumétricas de 10, 25 y 50 mL
- Embudos de vidrio
- Embudos para filtración al vacío
- Matraz Kitasato

### • EQUIPOS:

- Balanza analítica Nice Discovery DV215DC
- Balanza Scpit Pro - OHAUS
- Hot plate con agitador HEAT G STIR GLASSCO
- Hot plate con agitador INTELLI STIRRER MSH 300 i  
BIOSON

- Bomba de vacío LAB COMPANIAN VE-11
- Sistema de agitación de jarras
- Digestor HOT BLOCK PRO, ENVIROMENTAL EXPRESS
- Centrífuga EVA
- PHmetro ORION 525 A
- Purificador de agua PURE LAB CLASSIC
- ICP-OES óptima 8000 Perking Elmer
- Estufa MEMMERT UNB 400

### 3. MÉTODOS

#### **OBTENCIÓN DE LA TIERRA DE DIATOMEAS:**

Se solicitará a INGEMMET información sobre los yacimientos de diatomeas de la región Arequipa.

Según el Boletín N° 22 Serie B titulado Estudio Geoquímico-Económico de Rocas y Minerales Industriales e Arequipa y Alrededores. Nuestra región presenta diversos yacimientos de diatomeas.

#### **LAVADO DE LA TIERRA DE DIATOMEAS:**

Las diatomeas muestreadas, serán lavadas con agua destilada, eliminando las impurezas disueltas en ellas como también las que precipiten. Serán secadas en estufa a 80 °C.

La tierra lavada, será llevada a estufa a 700°C hasta obtener un peso constante, esto se realizará con la finalidad de eliminar la materia orgánica presente en las diatomeas. Concluida esta etapa, las diatomeas calcinadas serán lavadas nuevamente con una solución de HCl 1M, luego serán enjuagadas hasta obtener un pH próximo a la neutralidad para finalmente ser llevadas a estufa a 80°C hasta sequedad.

#### **CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MICROSCÓPICA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DE DIATOMEAS:**

Con las diatomeas limpias, se realizará la caracterización microscópica siguiendo la metodología de la *Guía de las diatomeas de la cuenca del*

*Duero*(13), que indica tomar 0,5 g de muestra lavada, suspenderla en 10 mL de agua ultra pura, centrifugar, eliminar el sobrenadante y el precipitado nuevamente será reconstituido en 10 mL de agua ultra pura para poder observarla directamente al microscopio a 100X.

Siguiendo el método sugerido por Environmental Express Hotblock®(56) se tomarán 0,5 g de muestra y se añadirán 10 mL de ácido clorhídrico, el equipo será programado a 100°C, la temperatura poco a poco irá subiendo hasta que se llegue a los cien grados, una vez culminada esta fase, se deja la muestra durante 10 a 20 minutos hasta observar que no exista presencia de sólido en el fondo. Se lleva a volumen y se procede a leer la muestra.

#### **RECUBRIR LA TIERRA DE DIATOMEAS CON SALES DE HIERRO:**

Se trabajarán con tres sales de hierro: Cloruro Férrico, Sulfato Ferroso, Nitrato Férrico al 0.5M. Parámetros:

- Temperatura del medio: 80°C
- Peso diatomea: 4 g
- Agitación: Magneto
- Tiempo de agitación: 1 hora
- Temperatura de secado: 80°C x 20 horas

#### **CUANTIFICACIÓN DE CROMO Y ARSÉNICO POR ICP-OES:**

Para la cuantificación de cromo y arsénico usando el ICP-OES se siguió el MÉTODO 200.7 de la EPA, titulado “Determinación de metales y elementos traza en agua y residuos por plasma de acoplamiento inductivo a espectrometría de emisión atómica”(57).

Se elaborará una curva de calibración bajo el siguiente esquema:

**Tabla 5 Esquema para la elaboración de la curva de calibración**

Puntos	Arsénico	Cromo
	(ppm)	(ppm)
	Blanco	Agua ultrapura + buffer
1	0,01	0,01
2	0,05	0,05
3	0,25	0,25
4	1,25	1,25
5	6,25	6,25
6	31,25	31,25

Se evaluará la Exactitud, Precisión, y Repetibilidad del método siguiendo el método sugerido por el proveedor del ICP-OES Óptima 8000- Perking Elmer.

Las longitudes de onda específicas para este método sugerido por la EPA son:

**Tabla 6 Longitudes de onda de calibración recomendado por la EPA 200.7**

Metal	Longitud de onda	Límite de detección estimado (µg/L)
Arsénico	193,759	53
Cromo	205,552	6,1

Otras longitudes de onda pueden ser sustituidas si proporcionan la sensibilidad necesaria y están corregidos para la interferencia espectral, esta aclaración se hace debido a la diferencia entre las diversas marcas y

modelos de los espectrómetros. Las condiciones del instrumento y de operación utilizados para la determinación debe ser capaz de proporcionar datos de calidad aceptable.

### **PRUEBA PILOTO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD ADSORBENTE DE LA TIERRA DE DIATOMEAS MODIFICADA.**

Se preparará una solución de Arsénico ( $As^{+5}$ ) y Cr ( $Cr^{+6}$ ) a 4 ppm bajo el siguiente criterio: 10 mL buffer pH 6 (Britton Robinson modificado) 0.1 M y 2.5 mL de ácido nítrico al 3%. El pH 6 se eligió por datos que la bibliografía indica, (15) Sungwora Wong Pana y S. Pengprecha demostró que el pH óptimo para remover cromo es el 6, asimismo el arsenato es estable a pH 3 y 6.

Se usará un sistema de agitación de jarras, donde se colocarán en cada vaso 50 mL de solución de Ar y Cr a 4 ppm y aproximadamente 200 mg de las diferentes tierras de diatomeas recubiertas, con la finalidad de evaluar que sal de hierro remueve mayor cantidad de contaminante. Se determinará el porcentaje de remoción para determinar que sal muestra mayor eficiencia.

### **PRUEBA PARA DETERMINAR LA MÁXIMA CANTIDAD DE CONTAMINANTE A EMPLEAR.**

Se emplearon 100 mg de tierra de diatomea recubierta (con la sal que de mejor resultado). Se tomarán 50 ml de las soluciones con concentraciones ascendentes de Arsénico y Cromo (2, 4, 8, 16, 20, 30, 40 y 50 ppm) . Los resultados de este experimento nos permitirán determinar la cantidad de diatomea a emplear en los ensayos de cinética. Elaborar una gráfica que permita visualizar el punto de quiebre donde la adsorción disminuya para así determinar la máxima cantidad de contaminante a usar.

## **PRUEBA PARA DETERMINAR LA MÁXIMA CANTIDAD DE DIATOMEA RECUBIERTA A EMPLEAR.**

Se realizarán pruebas con ocho cantidades de diatomeas 10, 20, 40, 50, 100, 200 y 400 mg, La concentración del contaminante a usar, es aquella que represente el punto de inflexión del ensayo ejecutado anteriormente, del mismo modo se usan los buffers que correspondan según el tipo de contaminante. Estos resultados permitirán determinar la cantidad de diatomea emplear en posteriores análisis.

### **ISOTERMAS DE ADSORCIÓN A 20 °C**

Con los valores obtenidos en los anteriores análisis, trabajaremos a 20°C durante dos horas de exposición tanto del contaminante como de las diatomeas. Los resultados obtenidos serán analizados con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

### **EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN A 10 °C, 20°C Y 30 °C**

Con los valores obtenidos para cantidad de diatomea a usar y concentración máxima de contaminante a emplear, se trabajaran 270 minutos a diferentes temperaturas 10 °C, 20°C Y 30 °C, para arsénico y para cromo.

Se tomarán 16 muestras, siguiendo el siguiente esquema:

Tiempo (min): 0; 1; 2; 4; 8; 16; 30; 45; 60; 75; 90; 120; 150; 180; 210; 240 y 270.

Los resultados obtenidos serán analizados por el software Origin Pro 9.0, y también por Wolfram Mathematica 10. Ambos programas nos muestran modelos matemáticos que se ajustan a diferentes tipos de cinéticas de adsorción, además podemos procesar los datos y hacer proyecciones según el modelo que se ajuste a nuestros resultados.

## CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

## 1. RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA

Para poder hacer la recolección de la muestra se solicitó información a INGEMET (Instituto Geológico Minero y Metalúrgico) en el año 2010 emitió el Boletín N° 22 Serie B titulado Estudio Geoquímico-Económico de Rocas y Minerales Industriales e Arequipa y Alrededores (58), en el cual figuran los siguientes datos:

- ✓ Definición de la diatomita
  - ✓ Descripción de las canteras de diatomea en Arequipa, entre ellas: Cantera Poci, Cantera Luchito I, Cantera Santa Inés 400, Cantera Sabian.
  - ✓ Este boletín describe además de la ubicación, resultados de análisis por difracción con rayos X y resultados químicos de la diatomea de cada cantera.
- Los resultados presentados en el Boletín N° 22 muestran los siguientes resultados respecto a la diatomea de la región Arequipa.

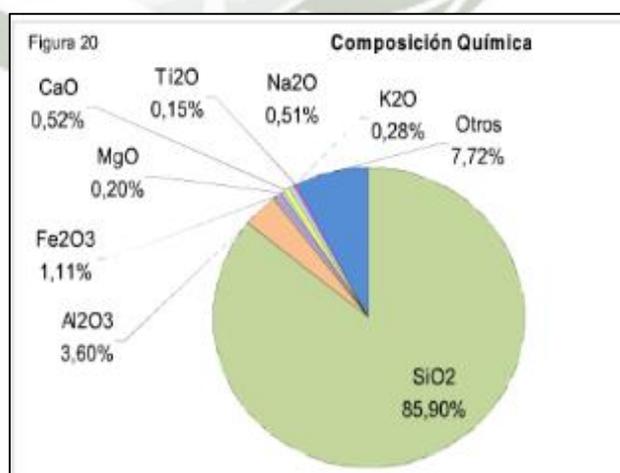


Fig. 3 Composición química de diatomitas, elaborada según los datos obtenidos por INGEMMET, publicados en el Boletín N° 22 Serie B-2010 (58)

Las diatomeas presentes en la región de Arequipa pueden ser consideradas un material muy puro ya que el 85.90% de su composición es dióxido de silicio.

Las diatomeas utilizadas en este trabajo fueron obtenidas del anexo de Agua Buena, distrito de Polobaya, Provincia de Arequipa. De acuerdo a los análisis realizados a la muestra en bruto por INGEMMET se puede decir, que son diatomitas económicamente aprovechables, ya que el contenido de  $\text{SiO}_2$  es mayor al 80%.

La Sra. Polonia Huamán, nos guio hasta un punto llamado “la moledora” donde antes las empresas dedicadas a la extracción de diatomea llevaban las rocas grandes a ese punto para posteriormente reducir su tamaño y poder transportarlo. Nos comentó que esta actividad ya no se realiza debido a que los pobladores presentaron quejas a la municipalidad, pues el polvo de la tierra de diatomeas contaminó el pasto que sirve de alimento para el ganado, provocando en sus animales cuadros diarreicos y también alergias en los mismos pobladores.



Fig. 4 Pobladora de Polobaya, Polonia Huamán, señalando el punto de muestreo



Fig. 5 Tierra de diatomea extraída de Polobaya

## 2. IDENTIFICACIÓN MICROSCÓPICA Y QUÍMICA

Para tener certeza de que las muestras colectadas eran realmente diatomeas, se realizó un análisis microscópico, para ello siguió la metodología de la *Guía de las diatomeas de la cuenca del Duero*(13), se tuvo que reducir el tamaño de la tierra de diatomea, para ser lavada con agua ultrapura (4 lavados, y filtraciones al vacío) luego se llevó a estufa por 24 horas a 100°C. Se tomó 0.5 de muestra lavada, esta fue suspendida con 10 mL de agua ultra pura, y finalmente se centrifugó a 6000 RPM. Se eliminó el sobrenadante y el precipitado fue nuevamente reconstituido en 10 mL de agua ultra pura para poder observarla directamente al microscopio a 100X.

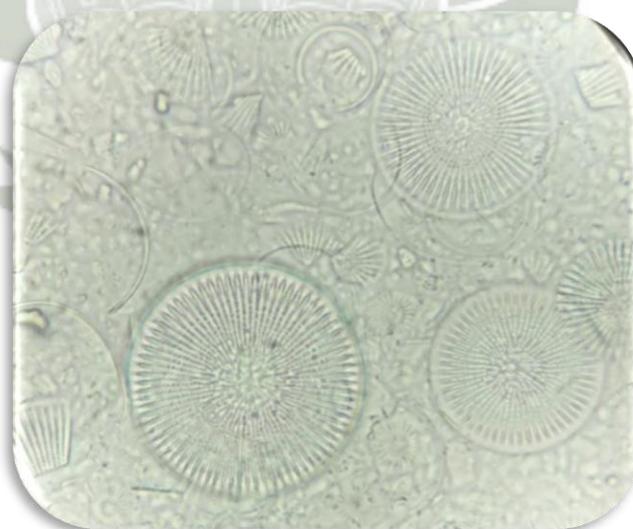


Fig. 6 Vista microscópica de las diatomeas extraídas de Polobaya con un aumento de 100 X

Para tener la seguridad de que la muestra obtenida es realmente diatomea, las vistas al microscopio fueron contrastadas las ilustraciones de algunos libros.

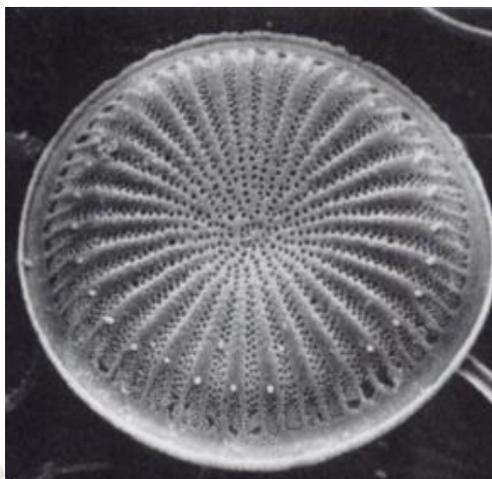


Fig. 7 Diatomea del género *Cyclotephanos*, Imagen extraída del libro: *Diatoms: Biology and Morphology of the General*, pág. 146 - Cambridge University (78).

Mediante esta comparación podemos afirmar que la muestra colectada es tierra de diatomeas.

Concluida la caracterización microscópica, se procedió a analizar su composición química, siguiendo el método sugerido por Environmental Express Hotblock®(56) se tomarán 0,5 g de muestra, se añadió 10 mL de ácido clorhídrico, y se programó el equipo a 100°C. La temperatura sube poco a poco hasta que se alcanzan los cien grados, una vez culminada esta fase, se dejó la muestra durante 10 minutos y tiempo que tardó en desaparecer todo el sólido presente. Se llevó a un volumen de 50 mL y se procedió a leer la muestra usando el ICP-OES-Perking Elmer Óptima 8000, ubicado en el Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la Universidad Católica de Santa María, ubicado en el pabellón H 203. Los resultados son los siguientes. Se siguió el método 200.7 de la EPA (57).

Tabla 7 Resultados obtenidos por ICP-OES, después de la digestión de la tierra de diatomea.

<b>Metal</b>	<b>Lectura ppm</b>	<b>Concentración (ppm) aproximada en 100 g muestra</b>
Sn	0,022	4,40
Tl	-0,001	-0,20
As	0,039	7,80
Hg	-0,187	-37,40
Se	0,038	7,60
Mo	0,019	3,80
Cr	0,066	13,20
Zn	0,187	37,40
Sb	0,036	7,20
P	0,404	80,80
Zn	0,238	47,60
P	0,365	73,00
Pb	0,207	41,40
Co	0,021	4,20
Be	0,008	1,60
Ca	13,37	2674,00
Cu	0,226	45,20
Ag	0,019	3,80
Ti	2,74	548,00
Al	34,55	6910,00
Sr	0,231	46,20
Ce	0,043	8,60
Sr	0,237	47,40
Na	3,01	602,00
Li	0,133	26,60
K	4,031	806,20

Cd	0,02	4,00
Ni	0,04	8,00
Ba	0,405	81,00
B	0,336	67,20
Si	1,308	261,60
Hg	-0,238	-47,60
Mn	0,194	38,80
Fe	18,97	3794,00
Cr	0,087	17,40
Mg	4,879	975,80
V	0,639	127,80

Fueron 37 elementos analizados, de los cuales todos los que tiene signo negativo, están ausentes en la muestra digerida. Resaltamos la elevada concentración de Aluminio 6910 ppm, Calcio 2674 ppm, Hierro 3794 ppm, si bien es cierto que se esperaba esperábamos que el silicio estuviera en mayor proporción y sólo se detectó 261,6 ppm, la EPA 200.7 refiere que este método no es adecuado para la determinación de la sílice en los sólidos, pero como el objetivo de este análisis era evaluar la presencia de otros elementos debemos considerar que el silicio ha de estar en mayor proporción sólo que este método no es el más adecuado.

### **3.RECUBRIMIENTO CON SALES DE HIERRO**

#### **a. LAVADO DE LA TIERRA DE DIATOMEAS**

Las rocas de diatomeas fueron trituradas con ayuda de un mortero se pesó aproximadamente 50 g y mezcló con 200 mL agua destilada, se homogenizó

durante un minuto, se dejó sedimentar por 30 segundos, para poder separar el sobrenadante y eliminar el primer precipitado pues este contenía piedras y demás impurezas.

El sobrenadante fue agitado por 2 minutos con magneto, luego se llevó a tubo falcon y se centrifugó a 6000 RPM por 3 minutos. Se eliminó el sobrenadante y el pellet obtenido es nuevamente lavado con agua destilada. Se lavan tres veces. Finalmente se llevó a estufa a 80°C hasta sequedad en placas petri. Una vez seca se procedió a reducir su tamaño y almacenar en bolsas herméticas.



Fig. 8 Diatomeas lavadas y secadas a 80 °C en estufa.

#### **b. ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS ORGÁNICAS**

El material lavado, fue llevado a estufa a 700°C por 18 – 20 horas, este procedimiento se realizó con la finalidad de eliminar la materia orgánica presente en las diatomeas (59).

En un vaso de precipitados se colocaron 10 g de tierra de diatomeas calcinada y 35 mL HCl 1M, esta proporción se determinó según el grado

de hidratación del material, se deseaba una cantidad de ácido que permita contener con algo de exceso a toda la diatomea lavada. Se agitó con magneto durante una hora, concluido el tiempo se filtró al vacío y se midió el pH siendo para el primer lavado el pH de 1, las diatomeas fueron filtradas y el pellet resuspendido con 200 mL de agua destilada. Se realizaron cuatro lavados hasta llegar a un pH estable que fue de 5. Concluida la activación, la tierra fue llevada a estufa a 80°C hasta sequedad.



Fig. 9 Se observa el cambio de color de las diatomeas, conforme va siendo sometida a lavados, hasta obtener diatomeas libres de materia orgánica y demás impurezas.

### c. RECUBRIMIENTO CON SALES DE HIERRO

Se trabajaron con tres sales de hierro: Cloruro Férrico, Sulfato Ferroso, Nitrato Férrico al 0.5M.

## Parámetros:

- Temperatura del medio: 80°C
- Peso diatomea: 4 g
- Agitación: Magneto
- Tiempo de agitación: 1 hora
- Temperatura de secado: 80°C x 20 horas
- pH: 5, trabajando sólo con agua destilada
- pH: 9, trabajando en medio básico con NaOH.

No se tomó en cuenta el tamaño de partícula puesto que las diatomeas pasaban el tamiz más fino que el laboratorio disponía que es de 70  $\mu\text{m}$ . El procedimiento para el recubrimiento con sales de hierro consistió en someter aproximadamente 20 g de diatomeas con 50 mL a 0.5 N de cada una de las sales de hierro (cloruro férrico, sulfato ferroso y nitrato férrico), el pH medido empleando sólo agua fue de 5, mientras que al adicionar 2 mL de NaOH al 50% el pH es de 9, se eligió este pH pues se desea disolver parcialmente a la sílice presente (60). Se agitó durante una hora, concluido este período se procedió a enjuagar y secar las diatomeas (80°C por 20 horas).

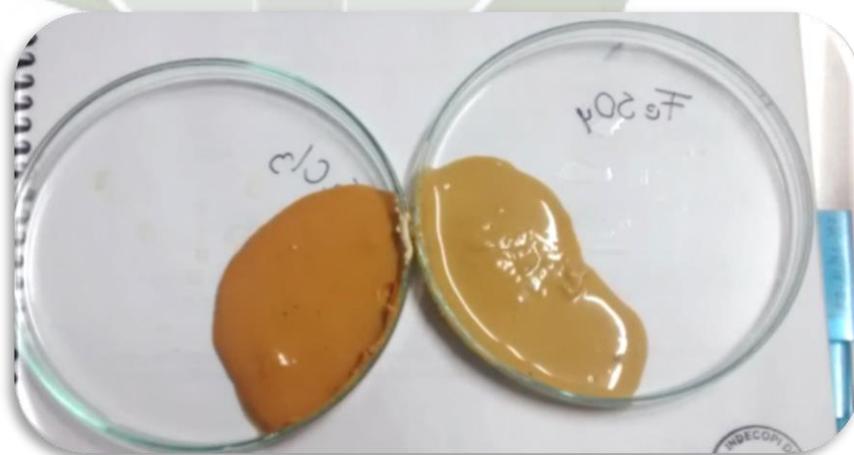


Fig. 10 La placa de la izquierda, es diatomea recubierta con cloruro férrico, y la placa de la derecha con Sulfato ferroso a pH 5.



Fig. 11 Diatomea recubierta con Cloruro Férrico a pH 9, el color evidencia la presencia de hierro

#### d. PRUEBA PILOTO PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y CROMO CON TIERRA DE DIATOMEAS RECUBIERTA.

Se preparó una solución de Arsénico ( $\text{As}^{+5}$ ) y Cromo ( $\text{Cr}^{+6}$ ) a 4 ppm bajo el siguiente criterio: 10 mL buffer pH 6 (Britton Robbinson modificado) 0.1 M. El pH 6 se eligió por datos que la bibliografía indica, (55) Sungwora Wong Pana y S. Pengprecha demostraron que el pH óptimo para remover cromo es el 6, asimismo el arsenato es estable a pH 3 y 6.

Haciendo uso de un sistema de agitación de jarras, se colocaron en cada vaso 50 mL de solución de As y Cr a 4 ppm y aproximadamente 200 mg de las diferentes tierras de diatomeas recubiertas, con la finalidad de evaluar que sal de hierro remueve mayor cantidad de contaminante.

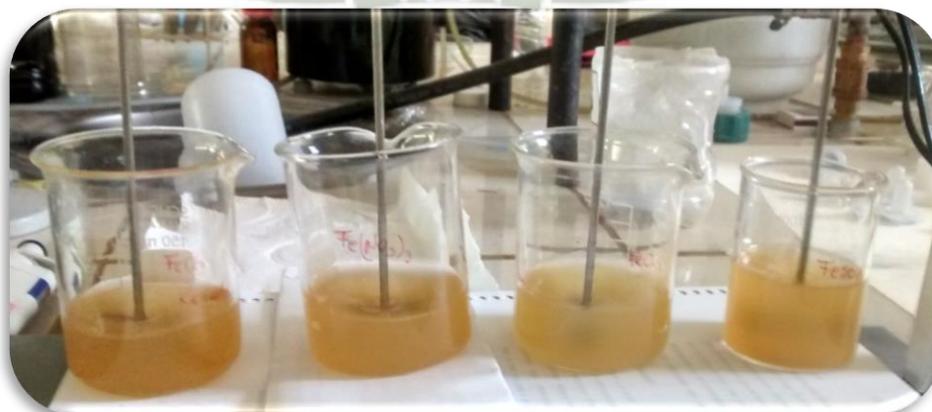


Fig. 12 Equipo de agitación en jarras, la prueba piloto se llevó a cabo a temperatura ambiente

Se agitó durante una hora y se tomaron 10 mL de muestra de cada vaso, se centrifugó y el sobrenadante se llevó a filtración con papel filtro lento y posterior a ello, el filtrado fue llevado al ICP para su cuantificación.

Se prepararon estándares tanto de arsénico como de cromo, siendo la concentración inicial para el arsénico de 4,025 ppm y para Cr 3,952 ppm

*Tabla 8 Resultados de la primera prueba piloto, buscando la sal de hierro que mejor adsorba el Cr o el As a pH 5*

Sal de hierro empleada a pH 5	Cromo		Arsénico	
	Concentración final (ppm)	Remoción (%)	Concentración final (ppm)	Remoción (%)
FeCl <sub>3</sub>	0,010	99,75	3,995	0,75
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,015	99,62	4,010	0,37
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,023	99,42	4,009	0,40

Las diatomeas recubiertas en condiciones ácidas, muestran ser efectivas para la remoción del cromo, mas no para arsénico. Se trabajó con el buffer Briton Robinson a pH 6, obtuvimos un 99,75% de remoción usando FeCl<sub>3</sub>, un 99,62% para el sulfato ferroso y un 99,42% para el nitrato férrico, pero para el caso del As sólo obtuvimos máximo de 0,75% de remoción empleando cloruro férrico. Todas las sales de hierro son efectivas para remover el cromo, mas no el arsénico, es por esta razón que se realizó otra prueba piloto, pero esta vez con las diatomeas recubiertas bajo condiciones alcalinas.

Muchos trabajos de investigación respaldan el uso de sales de hierro para modificar la superficie de las diatomeas, tal es el caso de la investigación publicada por R. Knoerr et all (61), donde señalan que el sulfato ferroso es efectivo para la remoción de Arsénico (III), pues logra remover 16 mg/g de tierra modificada. El tratamiento que se le da a las diatomeas ha de variar

según el analito que se desea remover, existen investigaciones que muestran buenos resultados empleando sólo diatomea calcinada (55).

Trabajando con las diatomeas recubiertas en condiciones alcalinas (pH 9) se prepararon y analizaron las muestras con soluciones contaminadas de cromo y arsénico, la concentración de Cr inicial fue de 4,098 ppm y de Arsénico de 4,044 ppm.

*Tabla 9 Resultados de la primera prueba piloto, buscando la sal de hierro que mejor adsorba el Cr o el As a pH 9*

Sal de hierro empleada a pH 9	Cromo		Arsénico	
	Concentración final (ppm)	Remoción (%)	Concentración final (ppm)	Remoción (%)
FeCl <sub>3</sub>	0,008	99,80	3,572	11,67
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,036	99,12	4,001	1,06
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,023	99,44	3,984	1,48

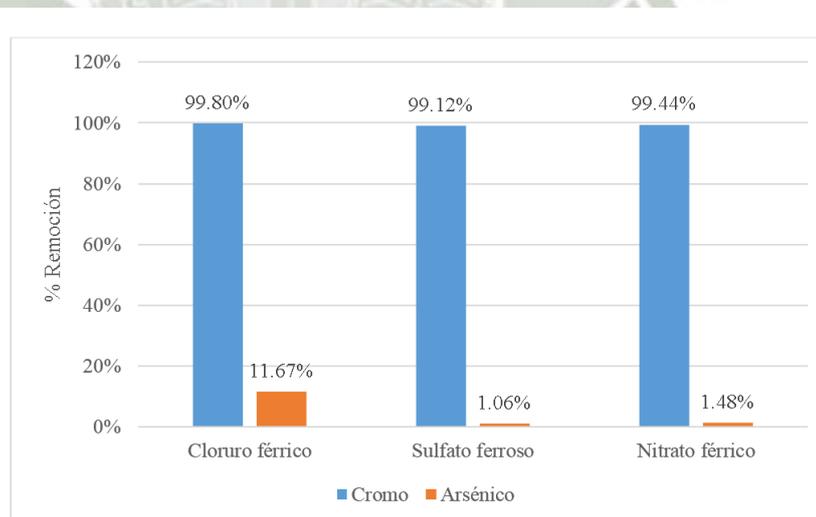


Fig. 13 Porcentaje de remoción de cromo y arsénico empleado diferentes sales de hierro.

El mayor porcentaje de remoción de cromo se obtiene usando  $\text{FeCl}_3$  puesto que obtenemos hasta un 99,80% de remoción para Cromo, pero para el caso del arsénico la remoción es baja, el máximo porcentaje que se obtiene es del 11,67%, a raíz de estos resultados es que decidimos cambiar del buffer, ya que es probable que uno de los componentes esté reaccionando con los aniones.

Fig. 11 las barras azules corresponden al porcentaje de remoción del cromo y las barras naranjas a la remoción del arsénico, trabajando con diatomeas recubiertas en condiciones alcalinas. Estas pruebas piloto fueron ejecutadas con la finalidad de determinar que sal de hierro nos da mejores resultados y que método de recubrimiento es el más efectivo. Los valores obtenidos fueron procesados con el software estadístico *Statgraphics Centurión*, donde la prueba ANOVA de una vía relacionó el porcentaje de remoción del arsénico y cromo versus los diferentes sales, comparando las diferencias significativas entre los procesos de adsorción con las diferentes variables utilizadas en los ensayos ( $p \leq 0,05$ ); se demuestra que el cloruro férrico es la sal que muestra mayor porcentaje de remoción para arsénico y cromo. La comparación entre los diferentes niveles de cada variable se hizo mediante el test de Tukey, confirmando así que existe diferencia significativa en la remoción de cromo y arsénico trabajando con diatomeas recubiertas en pH básico (Anexo 09).

Frente a los resultados obtenidos en esta primera etapa de experimentación se decidió trabajar con el  $\text{FeCl}_3$  en un medio alcalino ya que llega a adsorber un 99,44% de cromo y un 11,67% de arsénico, las pruebas estadísticas ANOVA de un vía demuestran que existe diferencia significativa trabajando con el cloruro férrico ya que es la sal que removió en mayor porcentaje el arsénico, en comparación con las otras sales (Anexo 09), sin embargo la remoción del arsénico es inferior en comparación con el cromo, por lo cual se realizaron otros ensayos para mejorar la adsorción del arsénico..

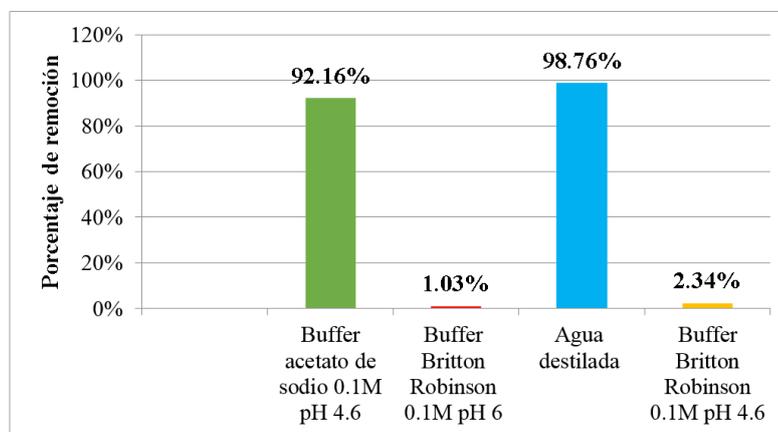
#### **e. PRUEBA PILOTO PARA MEJORAR LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO**

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios para el caso del Cromo, pero para el Arsénico no, por lo que se cambió el buffer del medio. Es así que se hicieron pruebas bajo las siguientes condiciones:

**Tabla 10 Nuevos parámetros para mejorar la remoción de arsénico**

Medio	Concentración inicial As (ppm)	Concentración As después de 1h (ppm)	Porcentaje de remoción
Buffer acetato de sodio 0.1M pH 4.6	5,319	0,417	92,16%
Buffer Britton Robinson 0.1M pH 6	4,831	4,781	1,03%
Agua destilada	5,153	0,064	98,76%
Buffer Britton Robinson 0.1M pH 4.6	5,122	5,002	2,34%

Todos los buffers estuvieron a una concentración de 0,1 M trabajamos con el buffer Britton Robinson y Acetato de sodio y agua.



*Fig. 14 Resultados obtenidos trabajando con diferentes buffers, buscando mejorar la adsorción de arsénico.*

La remoción del arsénico mejora drásticamente empleando buffer acetato de sodio 0,1M pH 4,6. Se analizaron los valores obtenidos con el software estadístico *Statgraphics Centurión*, donde la prueba ANOVA de una vía relacionó el porcentaje de remoción del arsénico versus los diferentes

buffers, comparando las diferencias significativas entre los procesos de adsorción con las diferentes variables utilizadas en los ensayos ( $p \leq 0,05$ ); la comparación entre los diferentes niveles de cada variable se hizo mediante el test de Tukey, confirmando así que la sal que mayor porcentaje de remoción nos da es la de cloruro férrico (Anexo 09).

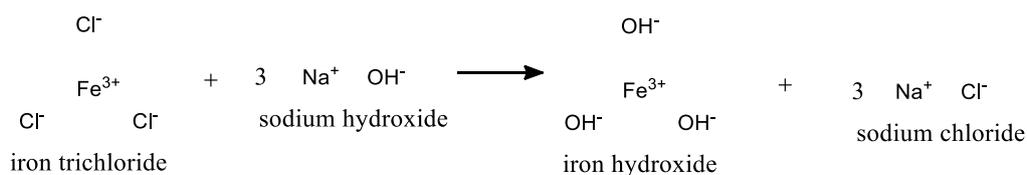
Aparentemente el ácido fosfórico presente en el buffer Britton Robinson reacciona con el arsénico presente, haciendo que este permanezca en el buffer y no quede adsorbido en la diatomea modificada (15). Es por esta razón que pese a existir bibliografía que indica que la mayor adsorción de arsénico se da en pH entre 6 y 8 se decidió trabajar a pH 4,6 puesto que se obtuvieron resultados favorables (15).

Según Alfonso Clavijo D.(62) señala que para la determinación gravimétrica del fosfato, primero se debe eliminar el arsenato por precipitación, esto fundamenta nuestra teoría de que el ácido fosfórico (presente en el buffer Britton Robinson), diversos estudios demuestran que el  $As^{+5}$  compite con el  $P^{+5}$  (63), por lo cual podemos afirmar que el P está reaccionando con el As presente en nuestra solución.

Concluida esta fase de pruebas, el siguiente paso es ejecutar las pruebas de adsorción con isotermas, para posteriormente ejecutar los ensayos de cinética de adsorción.

#### f. MECANISMO DEL RECUBRIMIENTO

El trabajar a pH alcalino durante el proceso de recubrimiento de las diatomeas, nos da un doble beneficio. Dado que la superficie de las diatomeas está constituida en su mayoría por  $SiO_2$ , este compuesto se disolvió parcialmente en la solución de NaOH.



*Fig. 15 Reacción entre el cloruro férrico y el hidróxido de sodio*

El Si disuelto contribuyó a formar el eslabón con la ferrihidrita (enlaces Si-O-Fe) esta se deposita en la superficie y los macroporos y mesoporos de diatomita.

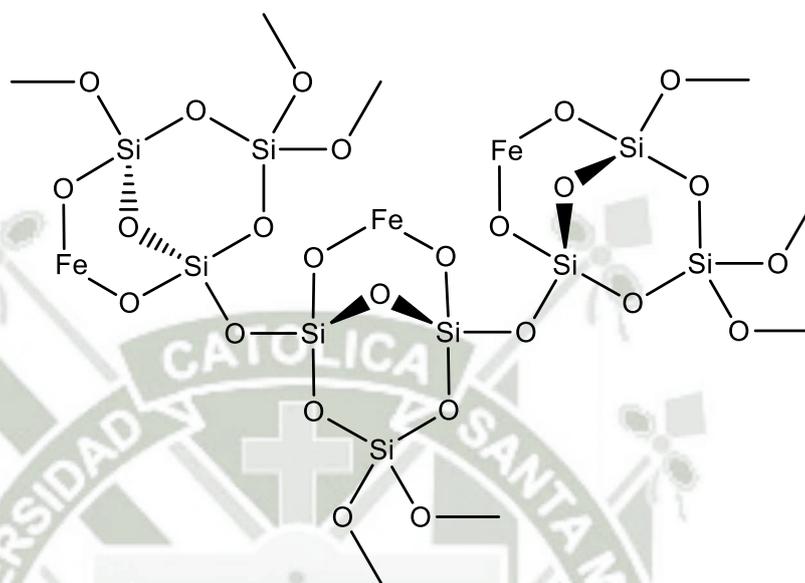


Fig. 16 Formación del eslabón ferrihidrita, unión de Si-O-Fe

El bloqueo de los macroporos y mesoporos más grandes de la tierra de diatomeas dieron como resultado mayor área superficial específica para la diatomita ferrihidrita-recubierta (64).

Además de ello, el pH alcalino hace que se formen los hidróxidos de hierro, estos son compuestos químicos que aparecen como precipitados tras alcalinizar disoluciones que contienen sales de hierro.

El arsénico y el cromo están como aniones, esto gracias a trabajar con un medio de pH controlado, estos aniones son atraídos electrostáticamente por el hierro, formando enlaces iónicos para así poder ser removidos del medio acuoso.

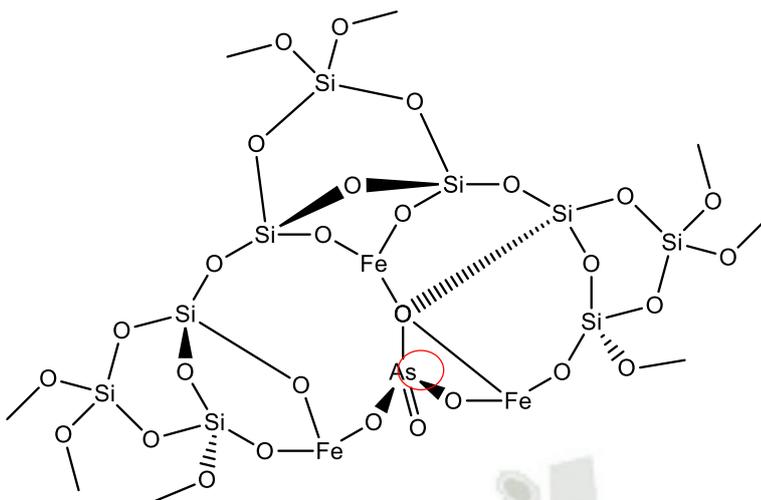


Fig. 17 Probable interacción entre el anión arsenito y las diatomeas recubiertas con cloruro férrico

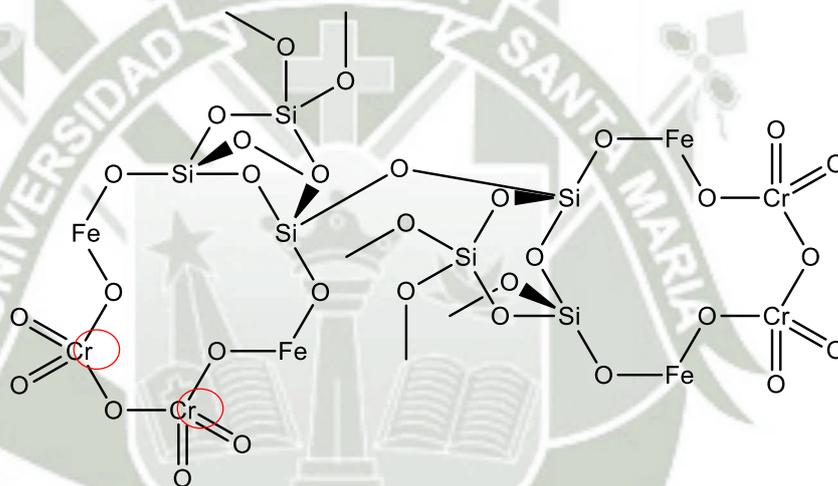


Fig. 18 Probable interacción entre el anión cromato y las diatomeas recubiertas con cloruro férrico

### g. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN PARA CROMO Y ARSÉNICO MEDIANTE ICP-OES

La validación de un método analítico es el proceso por el cual queda establecido por estudios experimentales que la capacidad del método satisface los requisitos para la aplicación analítica deseada (65).

El objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es apto para el propósito indicado(66).

Los valores obtenidos en cada una de las determinaciones se muestran en el anexo N° 05.

### **LINEALIDAD**

Es la capacidad del método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración o cantidad del analito en un rango definido.<sup>2</sup> Se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados obtenidos en el análisis del analito a diferentes cantidades o concentraciones. La selección del rango y del número de puntos experimentales está estrictamente relacionado con la aplicación del método (67).

La curva de regresión se determina sobre los puntos individuales sin promediar por el método de los mínimos cuadrados. En el eje de las "x" aparecerá la cantidad o la concentración del analito y en el eje "y", la respuesta analítica (intensidad en el caso del ICP-OES). Los estimadores de regresión son:

- Coeficiente de correlación ( $r^2$ ). Muchos autores plantean que para que el método se considere lineal, el coeficiente de correlación debe ser mayor que 0,999 (65).
- Pendiente: (conocida también como coeficiente de regresión) Indica la sensibilidad de calibración o del método y se expresa en unidades de respuesta sobre unidades de concentración o cantidad del analito. Se obtiene dividiendo la pendiente de la curva de calibración por la desviación estándar de las respuestas en cada punto o concentración. Se considera que a mayor pendiente, mayor sensibilidad y que mientras más pequeño sea el coeficiente de variación de la pendiente mayor será la linealidad (coeficientes de variación de la pendiente mayores que el 5,0 % indican falta de linealidad) (65).

- Intercepto: Es el estimador que se relaciona con la presencia de interferencias o errores sistemáticos. El intervalo de confianza del intercepto debe incluir al cero para cumplir con el requisito de proporcionalidad (como se exige para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en los métodos espectrofotométricos) (65).

Construimos dos curvas de calibración, cada una con 6 puntos y respetando el buffer que les corresponde, así tenemos:

Tabla 11 Resultados obtenidos tras la construcción de las curvas de calibración para cromo y arsénico

CONCENTRACIÓN (ppm)	INTENSIDAD PROMEDIO	
	ARSENICO	CROMO
0,01	103,80	839,37
0,05	269,37	3902,33
0,25	2222,70	18724,74
1,25	11734,77	92724,54
6,25	59258,30	466320,72
31,25	293544,33	2429056,60

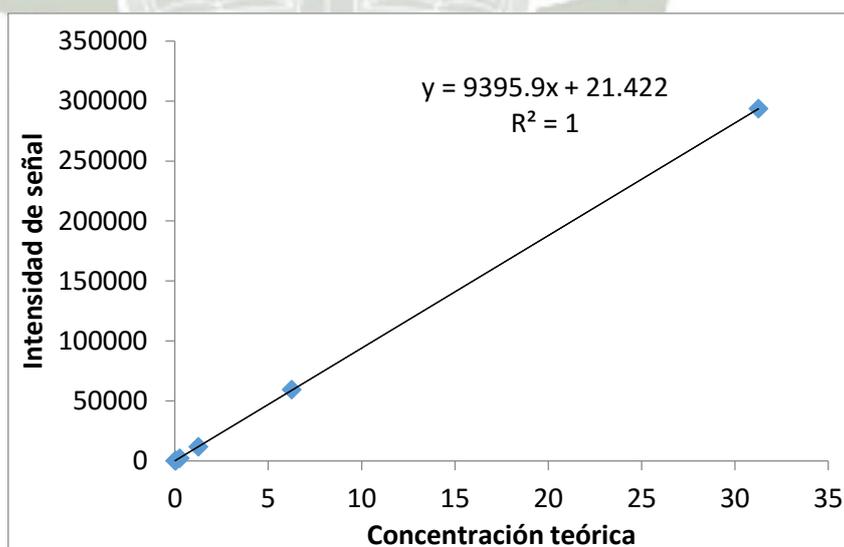


Fig. 19 Curva de calibración obtenida para arsénico

La bibliografía nos señala que, se debe obtener un valor de  $R^2$  que esté próximo a la unidad. Observamos que en la calibración de arsénico se obtiene 1, pero este valor fue redondeado, que se obtuvimos un valor  $R^2$  de 0,99999488.

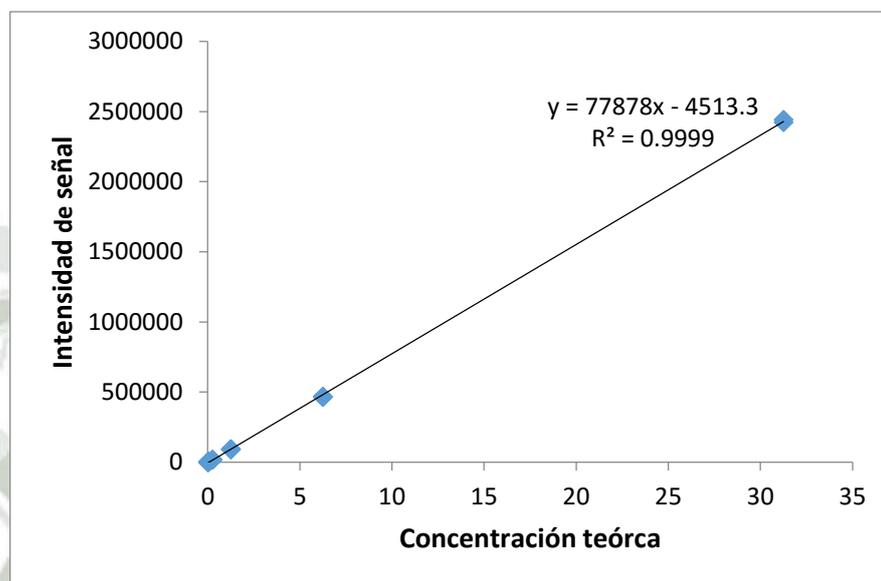


Fig. 20 Curva de calibración obtenida para cromo

Tabla 12 Tabla resumen de los valores obtenidos empleando la ecuación de la recta

Elemento	Intercepto (a)	Pendiente (b)	Correlación lineal $R^2$
Arsénico	4513,3	77878	0,99999488
Cromo	21,422	9395,9	0,99991263

Los criterios de aceptación indican que debemos tener un valor de  $R^2$  con por lo menos tres cifras decimales de nueve, los valores obtenidos son satisfactorios, pues indican una relación muy fuerte entre las variables.

### LÍMITE DE DETECCIÓN

La menor cantidad de analito que puede detectarse en una muestra, aunque no necesariamente cuantificarse, bajo las condiciones del experimento

indicadas. Así, las pruebas de límite confirman simplemente que la cantidad de analito se encuentra por encima o por debajo de un cierto nivel (68).

El límite de detección del método, se determinó a partir de los gráficos de calibración (69). El cálculo se realizó sustituyendo los valores en la siguiente fórmula:

$$LD = 3 * [SD_{blanco}] \dots \text{Ecuación 01}$$

Aplicando la ecuación señalada anteriormente tenemos que, el límite de detección de arsénico es 0,00126 ppm para cromo y 0,00144 ppm para arsénico.

### **LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:**

La menor cantidad de analito en una muestra que puede determinarse con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones del experimento establecidas (68).

El límite de cuantificación del método desarrollado, se determinó a partir de los gráficos de calibración, estos valores corresponden a la misma gráfica de la cual se obtuvo el límite de detección. El cálculo se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$LD = 10 * [SD_{blanco}] \dots \text{Ecuación 02}$$

Aplicando la ecuación señalada anteriormente tenemos que, el límite de cuantificación de arsénico es 0,0048 ppm para arsénico y 0,0042 ppm para cromo.

### **PRECISIÓN**

Es el grado de coincidencia entre los resultados de las muestras individuales de una muestra homogénea. La precisión debe evaluarse a través del intervalo de cuantificación especificado en el método.

Se determinaron los coeficientes de variación, a partir de las desviaciones estándar y de los promedios de las lecturas obtenidas en las curvas de

calibración para cada elemento; con la finalidad de evaluar la precisión del instrumento, se hicieron lecturas de soluciones estándar a 4 ppm aproximadamente, se realizaron 05 lecturas de esta solución. El cálculo se realizó utilizando la siguiente fórmula:

$$CV = \frac{(SD)}{X} \times 100 \dots \text{Ecuación 03}$$

Donde:

CV: Coeficiente de Variación

SD: Desviación estándar

X: promedio

Tabla 13 Valores obtenidos para el cálculo de la presión del método

Elemento	Valor teórico (ppm)	Promedio práctico	RSD	CV %
Arsénico	4	4,4392	0,0548	0,86
Cromo	4	4,3848	0,0570	0,26

La bibliografía indica que, el CV% debe ser menor al 1% para ser considerado como preciso. Los valores obtenidos son inferiores al uno por ciento, por lo que podemos afirmar que el método es preciso.

### **EXACTITUD**

Es una medida de la veracidad de los resultados en el método analítico, para evaluarla se determinó el porcentaje de recuperación. Indica la capacidad del método analítico para obtener resultados lo más próximos posibles al valor verdadero

El procedimiento fue el siguiente: se agregó a una muestra 1 mL de estándar a 9 ppm aprox. Posteriormente a ello se homogenizo y filtró la muestra para ser analizada en el ICP-OES, las lecturas fueron por quintuplicado.

Los porcentajes de recuperación se de forma independiente. El cálculo se hizo a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Recuperación} = \left( \frac{(M+SD)-M_{\text{promedio}}}{\text{Cantidad añadida}} \right) \times 100 \dots \text{Ecuación 04}$$

Tabla 14 Porcentaje de recuperación que demuestran la exactitud del método

Elemento	% Recuperación promedio	SD %
Arsénico	99,10	0,014
Cromo	99,02	0,010

Los valores obtenidos en las múltiples pruebas ejecutadas, nos demuestran que el método analítico empleado para la cuantificación de cromo y arsénico es adecuado porque se cumplen con los requisitos señalados en la USP 31 capítulo general <1225>.

#### 4. PROCESO DE ADSORCIÓN

Con el fin de investigar capacidad de adsorción de las diatomeas recubiertas con  $\text{FeCl}_3$  y poder ver su comportamiento cinético, se llevaron a cabo dos experimentos a  $20^\circ\text{C}$  con el objetivo de determinar la cantidad de diatomeas a usar y que concentración de contaminante emplear de tal forma que podamos ver su comportamiento cinético en el tiempo.

**a. Prueba para determinar la máxima cantidad de contaminante a emplear.**

Se emplearon 100 mg de tierra de diatomea recubierta y 50 ml de soluciones con concentraciones ascendentes de Arsénico y Cromo (2, 4, 8, 16, 20, 30, 40 y 50 ppm) por cada 100 mL de solución se añadió 4 mL del buffer que corresponda según el contaminante.

Los resultados de este experimento nos permitirán determinar la cantidad de diatomea a emplear en los ensayos de cinética, además podremos determinar qué modelo de isoterma se ajusta a nuestro experimento, por lo tanto podremos inferir como es el proceso de adsorción en la superficie de la tierra de diatomea.

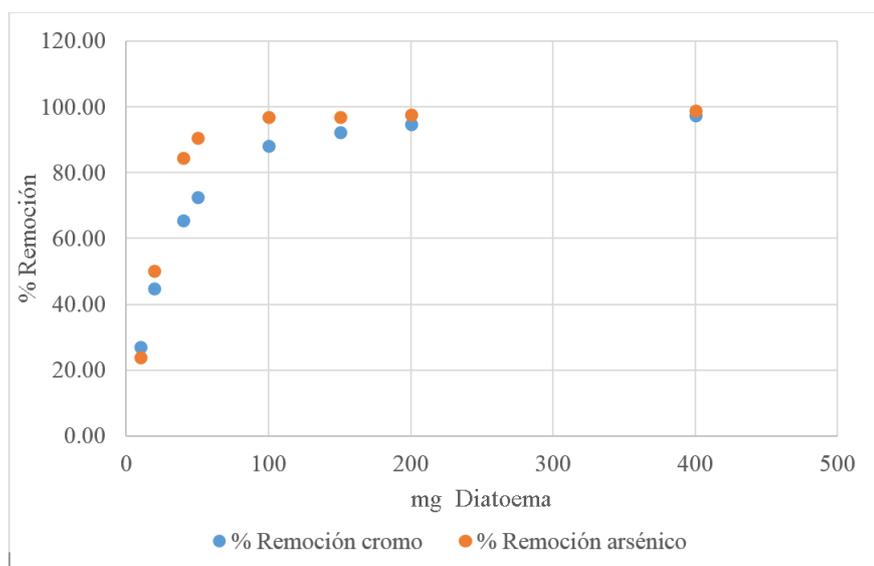
Esta prueba se ejecutó en el momento de evaluar las isotermas de adsorción, pues el esquema era el mismo salvo que se especificaba que el medio iba a estar programado a 20°C.

Los datos obtenidos demostraron gráficamente que a partir de las 16 ppm de contaminante empleado la curva de adsorción se volvía asintótica, por lo cual se decidió trabajar en posteriores ensayos, con concentraciones menos a las de 16 ppm de contaminante (cromo o arsénico).

**b. Prueba para determinar la máxima cantidad de diatomea recubierta a emplear.**

Se trabajaron con ocho cantidades de diatomeas 10, 20, 40, 50, 100, 200 y 400 mg, La concentración del contaminante a usar, es aquella que represente el punto de inflexión del ensayo ejecutado anteriormente, del mismo modo se usan los buffers que correspondan según el tipo de contaminante.

Estos resultados permitirán determinar la cantidad de diatomea usar en posteriores ensayos.



*Fig. 19 Remoción de cromo y arsénico empleando cantidades ascendentes de diatomea recubierta*

Observamos que partir de los 100 mg de diatomea la adsorción se vuelve asintótica, pues se llega a un porcentaje de remoción más alto, por lo cual consideramos que en posteriores análisis se debe trabajar con una menor cantidad de diatomea, con la finalidad de poder observar su comportamiento cinético y así poder realizar predicciones.

## 5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma, las isotermas de adsorción indican como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (70). Muchos modelos describen la adsorción, sin embargo los investigadores usualmente utilizan los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y por Freundlich para comprender el fenómeno de la adsorción (71).

Las isotermas de adsorción son representaciones gráficas de las situaciones de equilibrio entre la concentración del soluto de la fase líquida y la cantidad del mismo que es o no adsorbida por el sólido a una temperatura dada (72).

Tanto para arsénico como para el cromo, se trabajaron a  $20^{\circ}\text{C} \pm 0.2$ , durante un período de exposición de dos horas, haciendo uso de un sistema de agitación de jarras con capacidad de 8 vasos (Anexo 03), este equipo tiene un baño maría que permite regular y mantener la temperatura durante todo el proceso de adsorción. Tomamos 100 mg de diatomea recubierta para adsorber 8 concentraciones ascendentes del contaminante: 2ppm, 4ppm, 8ppm, 16 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, y 50 ppm. El volumen fue de 50 mL para cada vaso. Fueron evaluados dos modelos de isotermas Freundlich y Langmuir,

La cantidad adsorbida ( $q_t$ ) fue calculada aplicando la siguiente ecuación.

$$q_t = \frac{(c_o - c_f)}{M} \times V \dots \text{Ecuación 5}$$

Donde:

$q_t$ : Cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio (mg Cr o As/g diatomea recubierta).

$C_o$ : Concentración inicial de Cr o As inicial en ppm (mg/L)

$C_r$ : Concentración de Cr o As en equilibrio (mg/L)

$V$ : Volumen (L)

$M$ : Cantidad de adsorbente (g)

Los valores obtenidos se muestran en el Anexo N° 06

#### a. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR

Langmuir idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente, cada uno de los cuales es capaz de adsorber una sola molécula. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la superficie. Cuando ello ocurre, choca con uno de estos sitios, pudiendo condensar allí y permanecer en él durante un tiempo. Langmuir centró su atención,

principalmente, en aquellos casos en los que la adsorción se limita a la primera capa (73). El modelo de Langmuir sigue la siguiente ecuación:

$$C_e = \frac{Q_m * K_1 * C_f}{1 + K_1 * C_f} \quad \dots \text{Ecuación 6}$$

Donde:

- $C_e$ : Describe el equilibrio entre los iones del metal adsorbido en las diatomemas (mg de As o Cr/g de diatomea recubierta)
- $Q_m$ : Capacidad máxima de adsorción de la superficie del adsorbente ( )
- $K_1$ : Constante relacionada con la afinidad de los sitios activos de unión con los iones metálico (L/mg)
- $C_f$ : Concentración de As o Cr remanente en la solución (mg/L)

La ecuación de Langmuir se refiere a una adsorción de monocapa dentro de una superficie que contiene un número finito de sitios disponibles.

Los resultados al aplicar este modelo isotérmico fueron:

Tabla 15 Resultados aplicando el modelo de Langmuir para la adsorción de arsénico, trabajando a 20 °C

ARSENICO			
$C_0$ (ppm)	$C_f$ (ppm)	$q_t$ (ppm)	$C_e$ (ppm)
2,090	0,105	0,993	1,0336
4,060	0,166	1,947	1,4758
8,150	1,110	3,520	3,9210
15,850	6,190	4,830	5,1475
19,650	8,960	5,345	5,2586
29,450	17,450	6,000	5,3850
38,550	27,200	5,675	5,4344
47,700	37,700	5,000	5,4594

- $C_o$ : Concentración inicial
- $C_f$ : Concentración final
- $C_e$ : Concentración en el equilibrio

Para resolver la ecuación de Langmuir, se empleó la suma de mínimos cuadrados, posterior a ello mediante la aplicación del complemento de *Excel*: Solver, se determinaron los valores de cada una de las constantes que la ecuación requiere:  $K_1$ : 2,202 y  $Q_m$ : 5,525

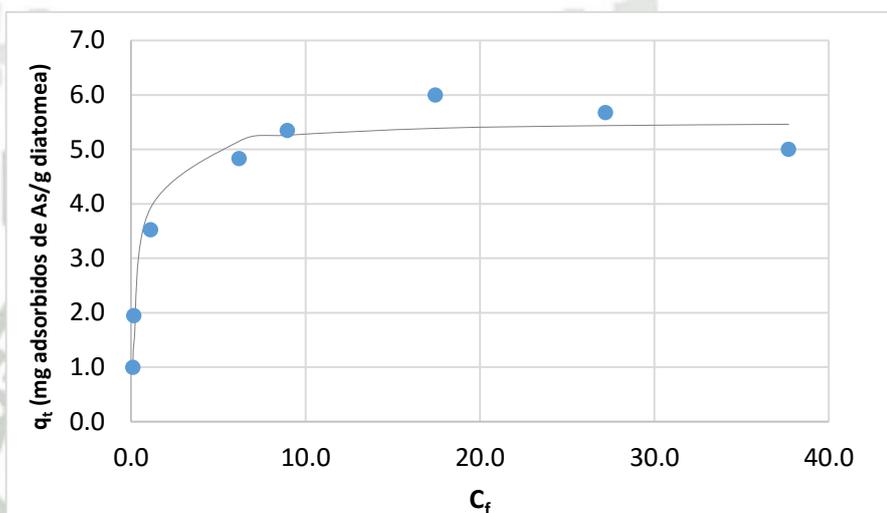


Fig. 21 Modelo de isoterma de Langmuir, aplicado a la adsorción de arsénico trabajando a 20 °C

Con estas variables resultas podemos graficar valores hallados con la ecuación de Langmuir que están representados por la línea de tendencia, y los valores hallados experimentalmente ( $q_t$ ), que son los representados por los puntos azules dispersos. Observamos que los valores prácticos se encuentran cercanos a los valores hallados con el modelo de Langmuir, esta aproximación se evidencia mediante el cálculo del coeficiente de correlación, para este caso nos da un  $R^2$  de 0,94352 para el arsénico.

Siguiendo el mismo esquema, se presenta a continuación los resultados obtenidos para la adsorción del cromo, trabajando a 20 °C

Tabla 16 Resultados aplicando el modelo de Langmuir para la adsorción de cromo, trabajando a 20 °C

CROMO			
$C_0$ (ppm)	$C_f$ (ppm)	$q_t$ (ppm)	$C_e$ (ppm)
2,570	0,205	1,183	1,716
5,056	0,666	2,195	3,284
10,200	1,990	4,105	4,499
19,570	8,570	5,500	5,247
24,330	12,960	5,685	5,338
36,930	26,580	5,175	5,432
40,130	29,480	5,325	5,441
45,700	34,720	5,490	5,454

Empleamos también la suma de mínimos cuadrados, y complemento de *Excel*: Solver, para determinar los valores de cada una de las constantes que la ecuación requiere:  $K_1$ : 1,61 y  $Q_m$ : 5,969

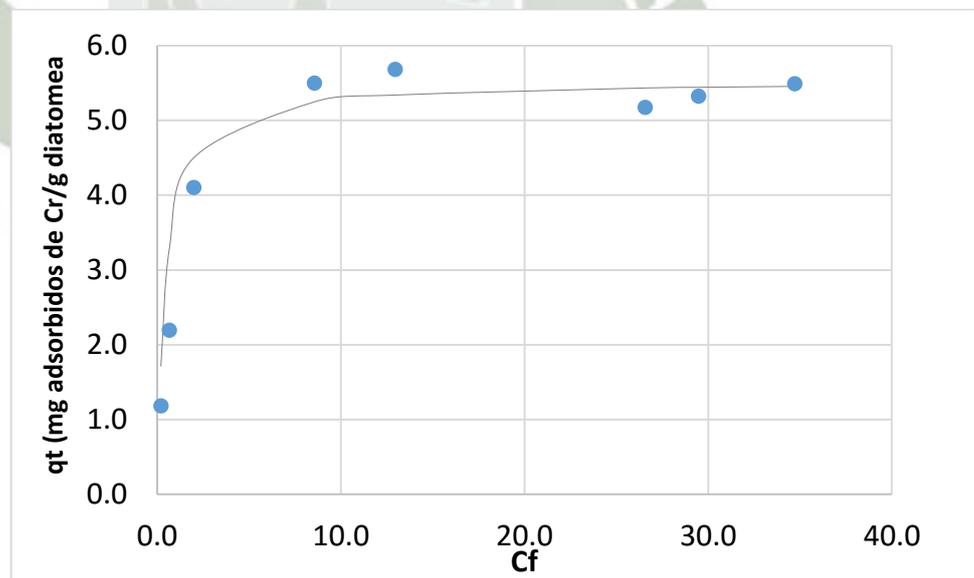


Fig. 22 Modelo de isoterma de Langmuir aplicado a la adsorción de cromo, trabajando a 20 °C

Observamos que los valores prácticos se encuentran cercanos a los valores calculados con el modelo de Langmuir, esta aproximación se evidencia mediante el cálculo del coeficiente de correlación, para este caso nos da un  $R^2$  de 0,9721 para el cromo.

#### **b. MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH**

Entre los inconvenientes del modelo de Langmuir se encuentra asumir que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento, además de asumir que la adsorción se limita a la formación de una monocapa (superficie homogénea). Sin embargo, debido a que la mayoría de las superficies son heterogéneas, existen múltiples sitios disponibles para la adsorción, es decir, el calor de adsorción varía entre un sitio y otro (74). Una de las isotermas de adsorción para superficies heterogéneas más empleada es la Isoterma de Freundlich, la cual se expresa según la ecuación número 7 (72).

La adsorción de tipo Freundlich se considera un proceso multicapa, en la que, la cantidad de soluto adsorbido por unidad de la masa de adsorbente aumenta gradualmente (75). Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente las demás. El modelo se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = K_f * C_f^{\frac{1}{n}} \quad \dots \text{Ecuación 7}$$

▪ Donde:

- $q_e$ : Cantidad de As o Cr adsorbida en equilibrio (mg de As o Cr/g diatomea recubierta)
- $K_f$ : Indicador de la capacidad de adsorción (Constante de Freundlich (mg/g) (L/mg))
- $C_f$ : Concentración de As o Cr remanente en la solución (mg/L)

- n: Efecto de la concentración en la capacidad de adsorción

Para resolver la ecuación de Freundlich, se aplicó la suma de mínimos cuadrados, posterior a ello mediante la aplicación del complemento de *Excel: Solver*, determinamos los valores de cada una de las constantes que la ecuación requiere ( $K_f$  y  $n$ ).

Los resultados al aplicar este modelo isotérmico fueron:

Tabla 17 Modelo de isoterma de Freundlich aplicado a la adsorción del arsénico, trabajando a 20 °C

ARSÉNICO			
$C_0$ (ppm)	$C_f$ (ppm)	$q_t$ (ppm)	$q_e$ (ppm)
2,090	0,105	0,993	2,0114
4,060	0,166	1,947	2,1944
8,150	1,110	3,520	3,1464
15,850	6,190	4,830	4,3566
19,650	8,960	5,345	4,6726
29,450	17,450	6,000	5,3013
38,550	27,200	5,675	5,7661
47,700	37,700	5,000	6,1338

Los valores de las constantes que requiere la fórmula son para  $K_f$ : 3,0849 y para  $n$ : 5,281, con las variables resueltas podemos graficar valores calculados con el modelo de Freundlich que están representados por la línea de tendencia, y los valores hallados experimentalmente ( $q_t$ ), que son los representados por los puntos azules dispersos.

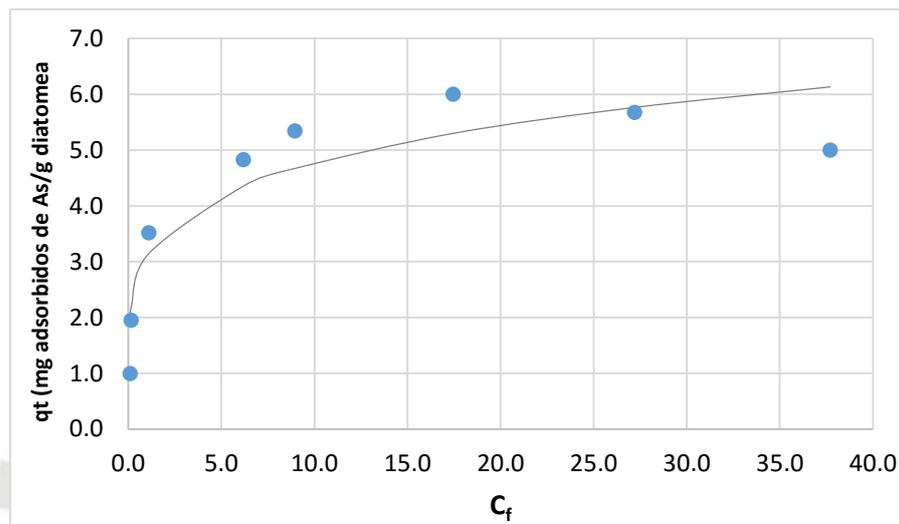


Fig. 23 Modelo de isoterma de Freundlich, aplicado para la adsorción de arsénico trabajando a 20°C

Observamos que los valores prácticos se encuentran alejados de la línea de tendencia, esto se evidencia mediante el cálculo del coeficiente de correlación, para este caso nos da un  $R^2$ : 0,8171. Bajo las mismas condiciones experimentales se trabajó con el cromo, y se aplicó la ecuación de Freundlich.

**Tabla 18 Modelo de Freundlich aplicado al cromo, trabajando a 20 °C**

**CROMO**

$C_0$ (PPM)	$C_f$ (ppm)	$q_t$ (ppm)	$q_e$ (ppm)
<b>2,570</b>	0,205	1,183	2,284
<b>5,056</b>	0,666	2,195	2,856
<b>10,200</b>	1,990	4,105	3,514
<b>19,570</b>	8,570	5,500	4,633
<b>24,330</b>	12,960	5,685	5,011
<b>36,930</b>	26,580	5,175	5,741
<b>40,130</b>	29,480	5,325	5,855
<b>45,700</b>	34,720	5,490	6,039

Empleamos la suma de mínimos cuadrados, y el complemento de *Excel: Solver*, para determinar los valores de cada una de las constantes que la ecuación requiere, así hallamos el valor de  $K_f$  2,941 y  $n$ : 5,064 y el valor de  $R^2$  0,772.

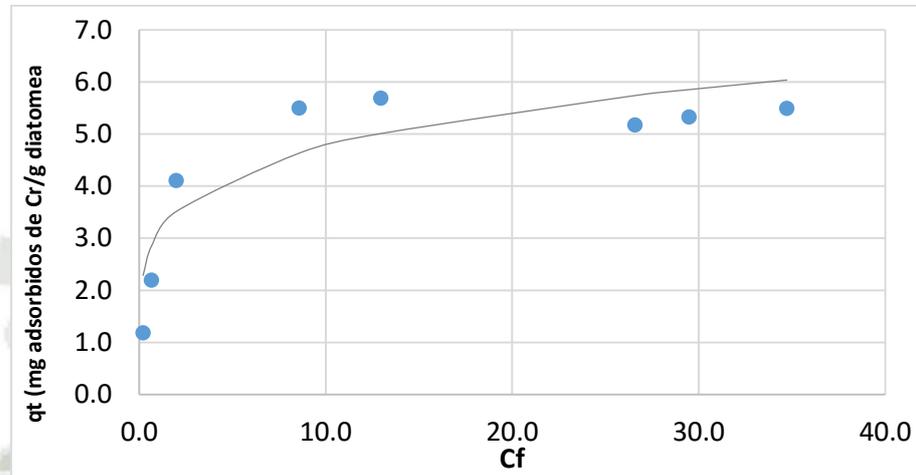


Fig. 22 Modelo de isoterma de Freundlich, aplicado a la adsorción de cromo trabajando a 20°C

Observamos que los valores prácticos ( $q_t$ ) se encuentran alejados de la línea de tendencia que representa los valores calculados con el modelo de Freundlich, esto se evidencia mediante el cálculo del coeficiente de correlación, que para este caso nos da un  $R^2$  de 0,7772.

Tras la resolución de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, hemos determinado que el modelo de Langmuir es el más adecuado para nuestros resultados, pues se obtuvo un valor de  $R^2$  de 0,9436 para el arsénico y 0,9721 para cromo, a diferencia de los valores obtenidos por el modelo de Freundlich, que nos da un  $R^2$  de 0,8171 para Arsénico y para Cromo 0,7772. Esta observación implica que las condiciones homogéneas predominan en los experimentos, y que la adsorción del cromo y el arsénico se producen por una monocapa uniforme pues es ahí donde se encuentran los sitios activos.

## 6. MODELAMIENTO CINÉTICO DE ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus múltiples aplicaciones en la industria química y en el laboratorio. Puede

definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases (76).

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de los coloides y superficies. El proceso de adsorción de átomos y moléculas en las interfases, es una de las principales formas en que las interfases de alta energía pueden modificarse para disminuir la energía total del sistema. La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (Líquido-Gas, Sólido-Gas, Líquido-Sólido), sin embargo las diferentes características de las interfases sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso (76).

Con el propósito de ver cuál es el comportamiento cinético de la tierra de diatomeas recubierta con  $\text{FeCl}_3$  frente a contaminantes como Arsénico y Cromo, se ejecutaron dos pruebas previas para determinar cantidad de diatomea a usar y concentración de contaminante a emplear.

Anteriormente se hizo la determinación de adsorción de cromo y arsénico con diferentes cantidades de contaminante para los ensayos de isotermas de adsorción, donde se observó que a 16 ppm la curva ya no sigue una adsorción exponencial, si no se torna asintótica (ver ítem 4 Proceso de adsorción). Basándonos en la gráfica se optó por trabajar a una menor concentración (8ppm teóricamente) para poder observar el comportamiento cinético de adsorción en un mayor período de tiempo (270 minutos).

Pero qué cantidad de diatomea sería la adecuada para este proceso, si anteriormente se trabajó con 100 mg de forma aleatoria, para esto se ejecutó un ensayo empleando diferentes cantidades de diatomea: 10 mg, 20 mg, 40 mg, 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg y 400 mg, la solución contaminante contiene 8 ppm de Arsénico y/o Cromo, por cada 100 mL se añaden 4 mL de buffer según corresponda. Se usó el sistema de agitación de jarras, programando el equipo a

20°C ± 0,2. Cada vaso tiene capacidad para 50 mL de solución con contaminante.

El ensayo fue ejecutado por dos horas, concluido este periodo se retiraron aproximadamente 10 mL de muestra, que fue centrifugada a 6000 RPM, el sobrenadante fue filtrado para luego ser cuantificado con el ICP-OES.

Los valores obtenidos para cada una de las pruebas de cinética de adsorción se encuentran en los Anexos N° 07 y 08 y la gráfica resultante está plasmada en la Fig. 19, esta muestra que a partir de los 100 mg de diatomea empleada, la adsorción se torna lenta, dado que la adsorción de los metales contaminantes está próxima a alcanzar el 100% de remoción.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 19 Valores obtenidos utilizando 8 ppm de arsénico y cromo con cantidades acescentes de diatomeas

mg Diatomea	ARSÉNICO		CROMO	
	Conc. final ppm	% Remoción	Conc. final ppm	% Remoción
10	5,56	23,94%	5,876	19,67%
20	3,63	50,34%	4,938	32,49%
40	1,14	84,40%	3,835	47,57%
50	0,694	90,51%	3,455	52,77%
100	0,222	96,96%	2,631	64,03%
150	0,219	97,00%	2,419	66,93%
200	0,175	97,61%	2,276	68,89%
400	0,05	99,32%	2,148	70,64%

Consideremos que la concentración inicial del arsénico fue de 7,31 ppm y 7,315 para del cromo.

El porcentaje de remoción fue calculado empleando la ecuación 8.

El porcentaje de remoción:

$$R\% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \dots \text{Ecuación 8}$$

- $C_i$ : Concentración inicial (ppm)
- $C_f$ : Concentración final (ppm)

Dado que nuestro objetivo con esta prueba es determinar la cantidad de diatomea emplear en los siguientes ensayos de adsorción, elegimos trabajar con 50 mg, es decir una cantidad inferior a los 100 mg, para poder observar el proceso de adsorción en un mayor período de tiempo (270 minutos).

Para los ensayos de adsorción trabajaremos a tres temperaturas, 10 °C, 20 °C y 30 °C, usando aproximadamente 8 ppm de solución con contaminante (arsénico y/o cromo) que contiene 4mL de buffer (acetato pH 4,6 y/o Britton Robinson 6) por cada 100 mL. Finalmente la cantidad de adsorbente a emplear será 50 mg de diatomea recubierta con cloruro férrico.

Se tomaron 16 muestras durante 270 minutos, concluido el período de prueba, se retiraron 10 mL de muestra, y fueron centrifugados a 6000 RPM, el sobrenadante fue filtrado y sólo así se procedió a cuantificar por ICP-OES.

#### a. MODELO CINÉTICO DE ADSORCIÓN

Los datos obtenidos fueron procesados haciendo uso del software *Origin Pro 9.0*, se probaron tres modelos matemáticos (anexo 12) con el objetivo de hallar el modelo matemático que mejor se ajusta al comportamiento cinético de adsorción de los datos obtenidos.

Y es así que basándonos en el valor de  $R^2$  de cada uno de los modelos que *Origin Pro 9.0* ofrece, elegimos el modelo de Asociación exponencial, ya que este presenta una mejor correlación y ajuste a los datos experimentales, este modelo trabaja con la siguiente ecuación:

$$Y = Y_0 + A_1 * (1 - e^{-x/t_1}) + A_2 * (1 - e^{-x/t_2}) \dots \text{Ecuación 9}$$

Donde:

- Y: Es la cantidad (ppm) As/Cr adsorbido en un tiempo (x).
- Y0: Es la concentración inicial del contaminante en el tiempo cero.
- A1: Es la cantidad de cromo y/o arsénico que han sido adsorbidas en una fase 1.
- A2: Es la cantidad de cromo y/o arsénico que han sido adsorbidas en una fase 2.
- $-1/t_1$  y  $-1/t_2$  son constantes de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ ) para una fase 1 y una fase 2.
- x: Representa la cantidad de cromo y/o arsénico removido en un determinado tiempo.

Este modelo propone dos fases, una rápida ( $A_1$ ) que sugiere interacción entre los contaminantes y la monocapa de cloruro férrico presente en la tierra de diatomea, conforme transcurre el tiempo de exposición, los centros activos de la monocapa son saturados, pasando así a la fase lenta ( $A_2$ ), donde el proceso probablemente se dé a través de los poros de las diatomeas.

#### **b. ADSORCIÓN DEL ARSÉNICO Y CROMO**

Las pruebas para determinar la cinética de adsorción consistieron en usar 0,05 g de diatomea recubierta con cloruro férrico, se prepararon soluciones de arsénico a 8 ppm con un pH de 4,6 (empleando buffer acetato). Se tomaron en total 16 muestras en un período de 270 minutos. Se usó un equipo de agitación de jarras, rodeado por un baño María y un perltier que permitió controlar la temperatura del medio, concluido el período de exposición de la diatomea con el contaminante, se retiraron aproximadamente 10 mL de muestra, esta fue centrifugada a 6000 RPM y filtrada con papel filtro rápido, para finalmente ser cuantificada por ICP-OES.

Se trabajaron a tres diferentes temperaturas  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  el modelo cinético aplicado es el de Asociación exponencial descrito por la ecuación N° 9.

A continuación presento los valores obtenidos en cada uno de los experimentos:

Tabla 20 Remoción de arsénico trabajando a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valores cuantificados por ICP-OES

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración de Arsénico a <math>10\text{ }^{\circ}\text{C}</math> (ppm)</b>	<b>Concentración de Arsénico a <math>20\text{ }^{\circ}\text{C}</math> (ppm)</b>	<b>Concentración de Arsénico a <math>30\text{ }^{\circ}\text{C}</math> (ppm)</b>
0	9,380	8,990	9,000
1	4,900	5,080	4,095
2	4,790	5,120	4,065
4	4,770	4,235	3,490
8	4,280	3,770	3,140
16	4,020	3,425	2,880
30	3,550	2,755	1,920
45	2,990	2,510	1,441
60	2,880	2,100	1,339
75	2,550	1,915	1,194
90	2,165	1,705	1,093
120	2,080	1,520	0,809
150	1,890	1,368	0,672
180	1,378	1,089	0,460
210	1,288	1,014	0,348
240	1,204	0,972	0,463
270	1,198	0,986	0,346
45	2,990	2,510	1,441

La concentración a tiempo cero, representan la concentración inicial del contaminante, antes de ser sometido a contacto con las diatomeas recubiertas. Se describen 16 puntos de muestreo en un total de 270 minutos.

Con estos resultados se elaboraron gráficas en *Origin Pro 9.0* con la finalidad de visualizar la dispersión de los datos. El modelo de Asociación Exponencial aplicado a cada una de las cinéticas nos da las siguientes variables:

Tabla 21 Valores obtenidos al analizar los datos en el Origin Pro 9.0

Variables	Remoción de arsénico a:		
	10 °C	20 °C	30 °C
<b>Y<sub>0</sub>:</b>	9,380	8,969	8,999
<b>A<sub>1</sub>:</b>	-3,673	-4,455	-5,099
<b>t<sub>1</sub>:</b>	78,068	0,601	0,359
<b>A<sub>2</sub>:</b>	-4,602	-3,471	-3,421
<b>T<sub>2</sub>:</b>	0,306	50,295	41,358
<b>Valor R<sup>2</sup>:</b>	0,995	0,98783	0,994

Tabla 22 Descripción de las ecuaciones aplicadas a la adsorción de arsénico, estas ecuaciones fueron procesadas con el software Wolfram Mathematica 10

Adsorción de arsénico a:	Ecuación
<b>10°C</b>	$f[x_] = 9,37986 + (-3,6731 * (1 - e^{-0,0128093358*x})) + (-4,60153 * (1 - e^{-3,264027157*x}))$
<b>20°C</b>	$f[x_] = 8,96881 + (-4,45476 * (1 - e^{-1,650328415*x})) + (-3,47062 * (1 - e^{-0,01988254498*x}))$
<b>30°C</b>	$f[x_] = 8,99883 + (-5,09926 * (1 - e^{-2,784119383*x})) + (-3,42122 * (1 - e^{-0,0241788675*x}))$

Con estos valores, el software nos muestra el comportamiento cinético de adsorción del arsénico trabajando a 10 °C, 20 °C y 30 °C

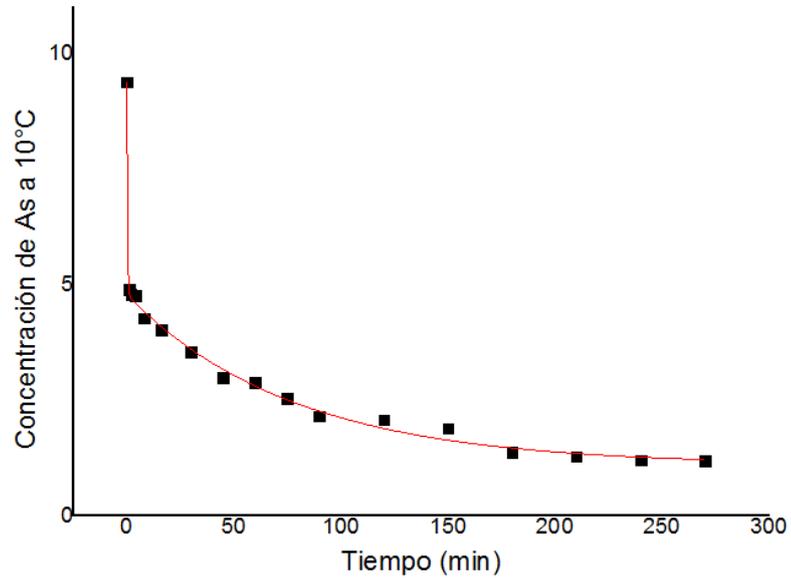


Fig. 25 Adsorción de arsénico trabajando a 10 °C, se observa que antes de los 30 minutos se ha adsorbido más de la mitad del contaminante.

La concentración inicial del contaminante arsénico, fue de 9,380 ppm y la final de 1,198 ppm, en términos porcentuales (aplicando la ecuación 4) esto representa el 87,23 % de remoción del arsénico.

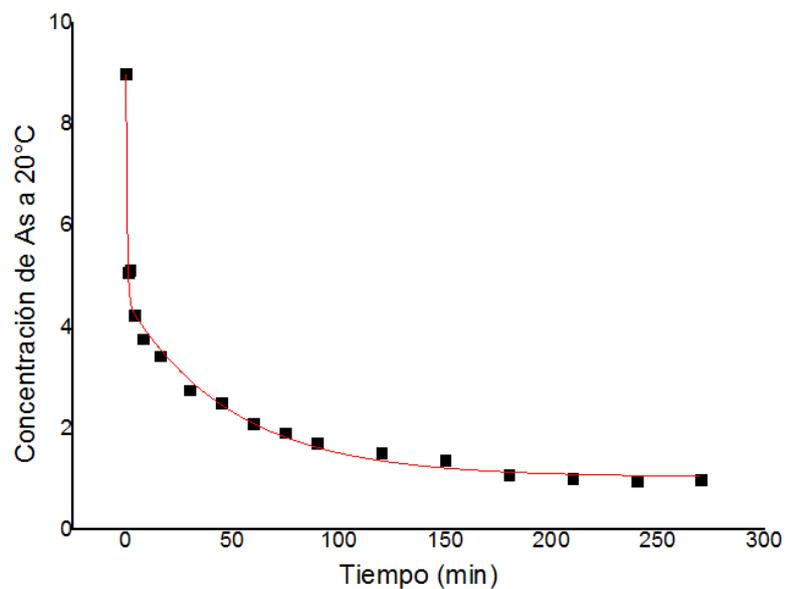


Fig. 26 Adsorción de arsénico trabajando a 20 °C, se observa que durante los primeros minutos se ha adsorbido más de la mitad de contaminante

La concentración inicial del contaminante arsénico, fue de 8,990 ppm y la final de 0,986 ppm, en términos porcentuales (aplicando la ecuación 4) esto representa el 89,04 % de remoción del arsénico.

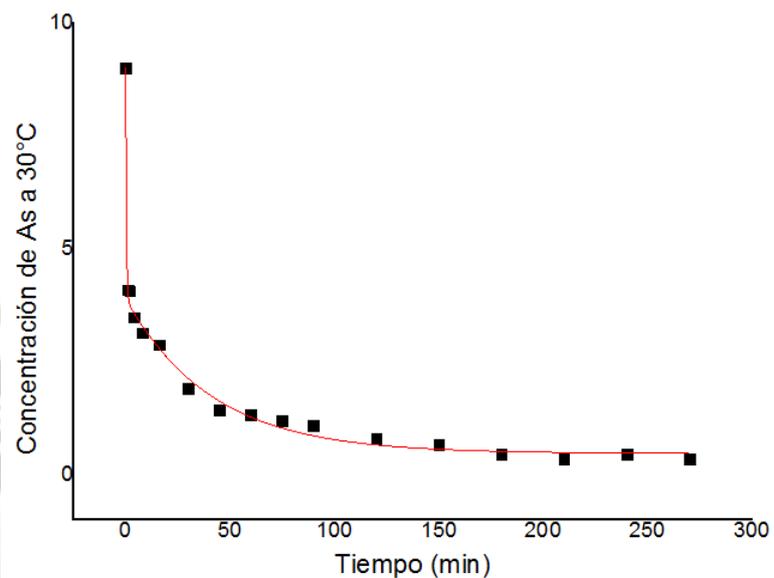


Fig. 27 Como en las anteriores figuras observamos que el proceso de adsorción es rápido, continuo y decreciente

Los valores obtenidos fueron procesados con el software estadístico Statgraphics Centurión, donde la prueba ANOVA de una vía, donde se relacionó el porcentaje de remoción del arsénico versus la temperatura, Existe diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre la media de porcentaje de Remoción entre un nivel de Temperatura y otra, con un nivel del 95.0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realizó la prueba del Test Tukey, confirmando que a 30°C se logra removerla mayor cantidad de arsénico (Anexo 10 y Anexo 07).

A continuación los resultados obtenidos para la remoción del cromo trabajando a 10 °C, 20 °C y 30 °C.

**Tabla 23 Remoción de cromo trabajando a 10 °C, 20 °C y 30 °C, datos obtenidos tras la cuantificación de las muestras por ICP-OES**

Tiempo (min)	Concentración Cromo 10 °C (ppm)	Concentración Cromo 20 °C (ppm)	Concentración Cromo 30 °C (ppm)
0	7,725	8,374	8,619
1	6,549	6,426	6,663
2	6,335	6,026	6,423
4	6,190	5,763	6,204
8	5,888	5,496	6,016
16	5,553	5,213	5,708
30	5,115	4,801	5,144
45	4,864	4,410	4,844
60	4,305	4,027	4,412
75	3,903	3,612	3,871
90	3,745	3,172	3,593
120	3,455	2,858	3,335
150	3,246	2,579	3,284
180	3,170	2,502	3,045
210	3,054	2439	2,933
240	3,038	2,409	2,597
270	2,813	2,130	2,439

La concentración a tiempo cero, representa la concentración inicial del contaminante, antes de ser sometido a contacto con las diatomeas recubiertas.

Se describen 16 puntos de muestreo en un total de 270 minutos. Con los datos obtenidos se elaboraron gráficas en *Origin Pro 9.0* para poder visualizar la dispersión de los datos y el ajuste de estos al modelo de

Asociación Exponencial, aplicando esta ecuación calculamos el valor de sus variables, así tenemos:

Tabla 24 Valores obtenidos al analizar los datos en el Origin Pro 9.0

Variables	Remoción Cr a 10°C	Remoción Cr a 20°C	Remoción Cr a 30°C
Y <sub>0</sub> :	7,723	8,374	8,618
A <sub>1</sub> :	-1,380	-3,983	-2,207
t <sub>1</sub> :	0,616	72,533	0,517
A <sub>2</sub> :	-3,487	-2,242	-3,921
T <sub>2</sub> :	68,645	0,020	80,200
Valor R <sup>2</sup> :	0,99661	0,99202	0,994

Estas son las variables calculadas con *Origin Pro 9.0*, cada uno de estos valores fueron reemplazados en la ecuación del modelo matemático (ecuación 9).

**Tabla 25 Descripción de las ecuaciones aplicadas a la adsorción de cromo. Ecuaciones procesadas con el software Wolfram Mathematica 10.**

Adsorción de cromo a	Ecuación
10°C	$f[x] = 7,72333 + (-1,38004 * (1 - e^{-1,6224*x})) + (-3,48698 * (1 - e^{-0,0146*x}))$
20°C	$f[x] = 8,374 + (-3,98312 * (1 - e^{-0,0138*x})) + (-2,24196 * (1 - e^{-5,0403*x}))$
30°C	$[x] = 8,61772 + (-2,20666 * (1 - e^{-1,936*x})) + (-3,92139 * (1 - e^{-0,0125*x}))$

Con estos valores, el software nos muestra el comportamiento cinético de adsorción del cromo para cada temperatura.

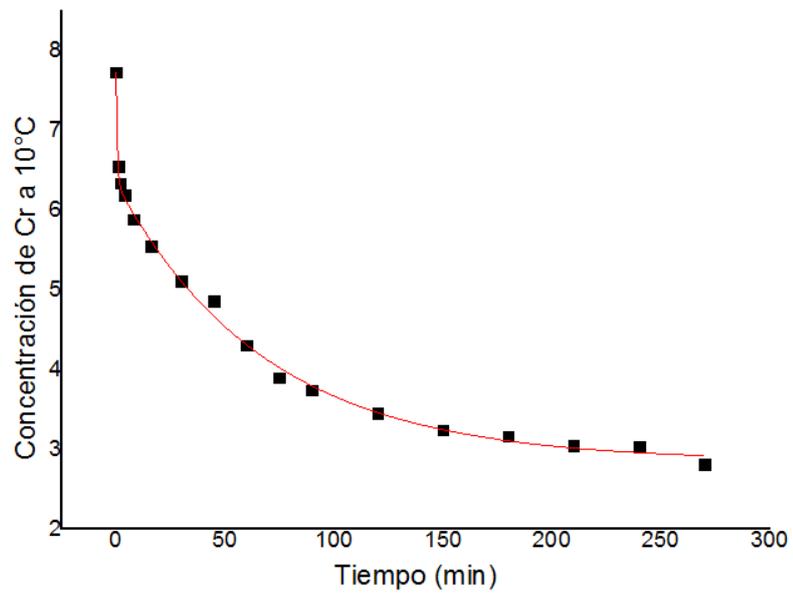


Fig. 28 Adsorción de cromo trabajando a 10 °C, observamos la disminución de la concentración inicial más lenta en comparación con la adsorción del arsénico.

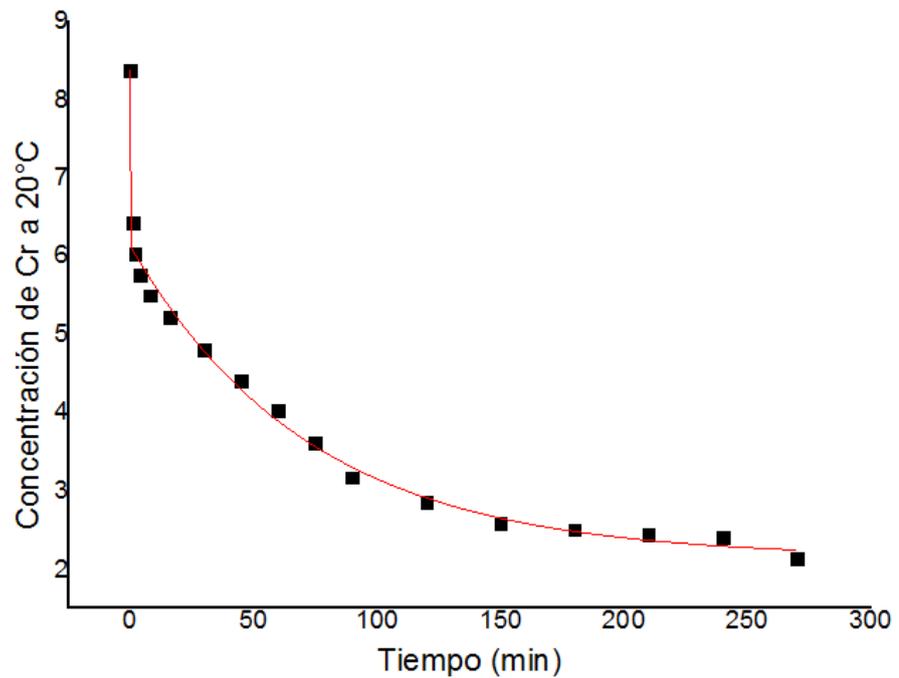


Fig. 29 Adsorción de cromo trabajando a 20 °C, la adsorción se torna más lenta en comparación con el arsénico, la adsorción se torna asintótica aproximadamente desde el minuto 150.

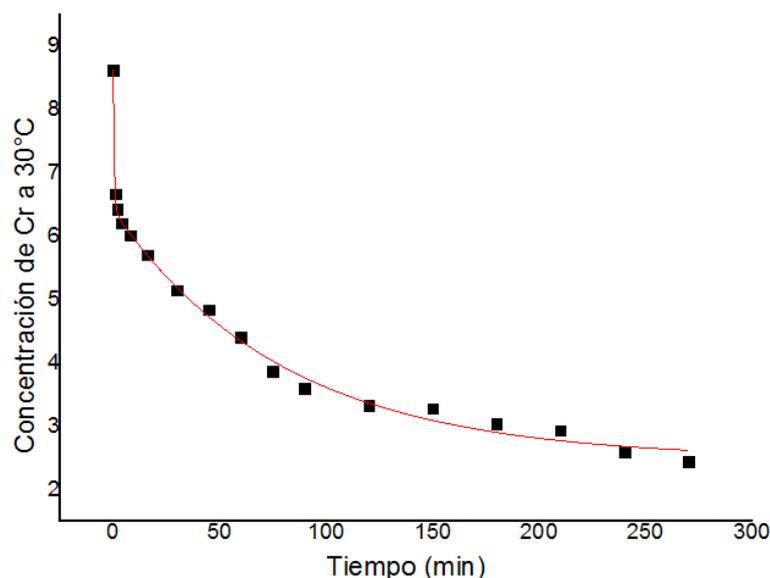


Fig. 30 Adsorción de cromo trabajando a 30 °C, observamos que conforme se incrementa la temperatura, la adsorción del cromo incrementa.

Los valores obtenidos fueron procesados con el software estadístico *Statgraphics Centurión*, donde la prueba ANOVA una vía relacionó el porcentaje de remoción del cromo versus la temperatura, y podemos afirmar que existe diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre la media de porcentaje de remoción entre un nivel de temperatura y otra, esta afirmación se realiza con un nivel de confianza del 95,0%. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realizó la prueba del Test Tukey, confirmando que a  $20^{\circ}\text{C} \pm 0,2$  se logra removerla mayor cantidad de cromo (Anexo 10 y Anexo 08).

Como se mostraron en las figuras anteriores, la ecuación del modelo matemático Exponencial Asociado se ajusta al comportamiento cinético de adsorción, los valores obtenidos para cada una de las variables de este modelo fueron procesadas en el software *Wolfram Mathematica 10*, en este programa podemos realizar interpolaciones y extrapolaciones, es decir, podemos dar valores aproximados de adsorción en cualquier tiempo, o determinar qué cantidad de arsénico o cromo ha sido adsorbida en cualquier tiempo que no haya sido probado.

Por medio de este software (*Wolfram Mathematica 10*) podemos determinar la velocidad de adsorción, aplicando la primera derivada a cada una de las ecuaciones descritas en las tablas 12 y 15.

Podemos definir a la velocidad de adsorción como la cantidad de sustancia que se adhiere a una determinada superficie por unidad de volumen y tiempo (77), la hipótesis que postulamos consiste en que el hierro presente en la superficie de la diatomea atrae a los aniones de arseniato y cromato, y es de esta manera que estos pueden ser removidos del medio, esta velocidad irá disminuyendo conforme los centros activos se vayan saturando con los iones de los contaminantes, es por ello que deseamos visualizar la velocidad con la que se da esta remoción.

Tabla 26 Velocidad de adsorción del cromo, valores obtenidos al aplicar la primera derivada a las concentraciones finales de cromo, después de haber sido removido con diatomeas recubiertas

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Cromo a 10°C (ppm/min)</b>	<b>Cromo a 20°C (ppm/min)</b>	<b>Cromo a 30°C (ppm/min)</b>
1	-0,49220	-0,12735	-0,66479
2	-0,13671	-0,05394	-0,13674
4	-0,05142	-0,05202	-0,04848
8	-0,04530	-0,04922	-0,04435
16	-0,04030	-0,04408	-0,04013
30	-0,03285	-0,03633	-0,03369
45	-0,02639	-0,02954	-0,02793
60	-0,02120	-0,02402	-0,02315
75	-0,01703	-0,01953	-0,01920
90	-0,01368	-0,01587	-0,01591
120	-0,00883	-0,01049	-0,01094
150	-0,00570	-0,00694	-0,00752
180	-0,00368	-0,00458	-0,00517

210	-0,00237	-0,00303	-0,00355
240	-0,00153	-0,00200	-0,00244
270	-0,00099	-0,00132	-0,00168

Graficando estos valores tenemos:

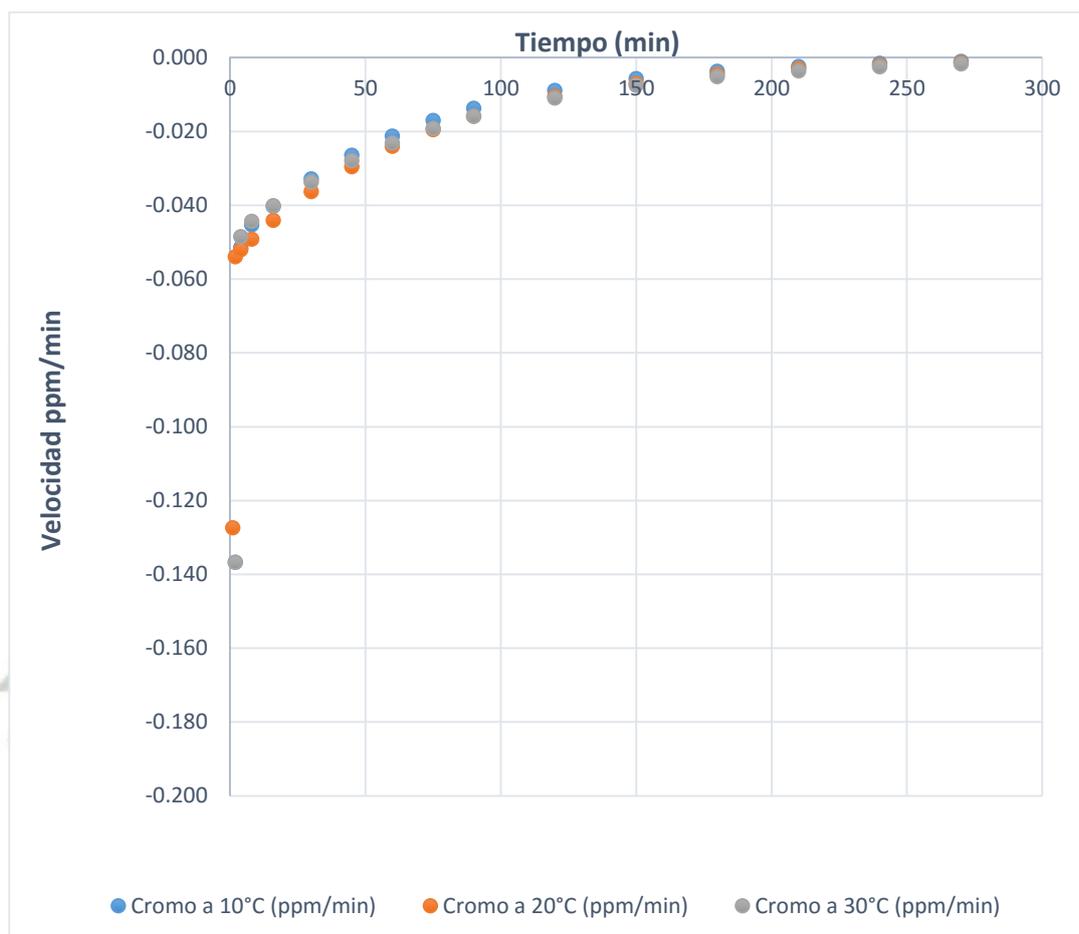


Fig. 31 Velocidad de adsorción del cromo a 10°C, 20°C y 30°C

Observamos que trabajando a 20°C la velocidad de adsorción al primer minuto es más rápida, mientras que trabajando a 30°C el proceso es más lento.

Bajo cualquiera de las temperaturas señaladas, observamos que la velocidad se hace casi constante a partir del minuto 200. Esto indica que las diatomeas recubiertas se están saturando, por lo cual el proceso se hace lento.

Tabla 27 Velocidad de adsorción del arsénico, valores obtenidos al aplicar la primera derivada a las concentraciones finales de arsénico, después de haber sido removido con diatomeas recubiertas

Tiempo	Arsénico a 10°C (ppm/min)	Arsénico a 20°C (ppm/min)	Arsénico a 30°C (ppm/min)
1	-0,62071	-1,50399	-0,95788
2	-0,06782	-0,35003	-0,13301
4	-0,04473	-0,07270	-0,07530
8	-0,04247	-0,05692	-0,06817
16	-0,03833	-0,04892	-0,05618
30	-0,03204	-0,03754	-0,04005
45	-0,02644	-0,02828	-0,02787
60	-0,02182	-0,02130	-0,01939
75	-0,01800	-0,01604	-0,01349
90	-0,01486	-0,01208	-0,00939
120	-0,01012	-0,00685	-0,00454
150	-0,00689	-0,00389	-0,00220
180	-0,00469	-0,00220	-0,00107
210	-0,00319	-0,00071	-0,00052
240	-0,00217	-0,00071	-0,00025
270	-0,00148	-0,00040	-0,00012

Observemos la gráfica que dibuja la velocidad de adsorción del arsénico a diferentes temperaturas.

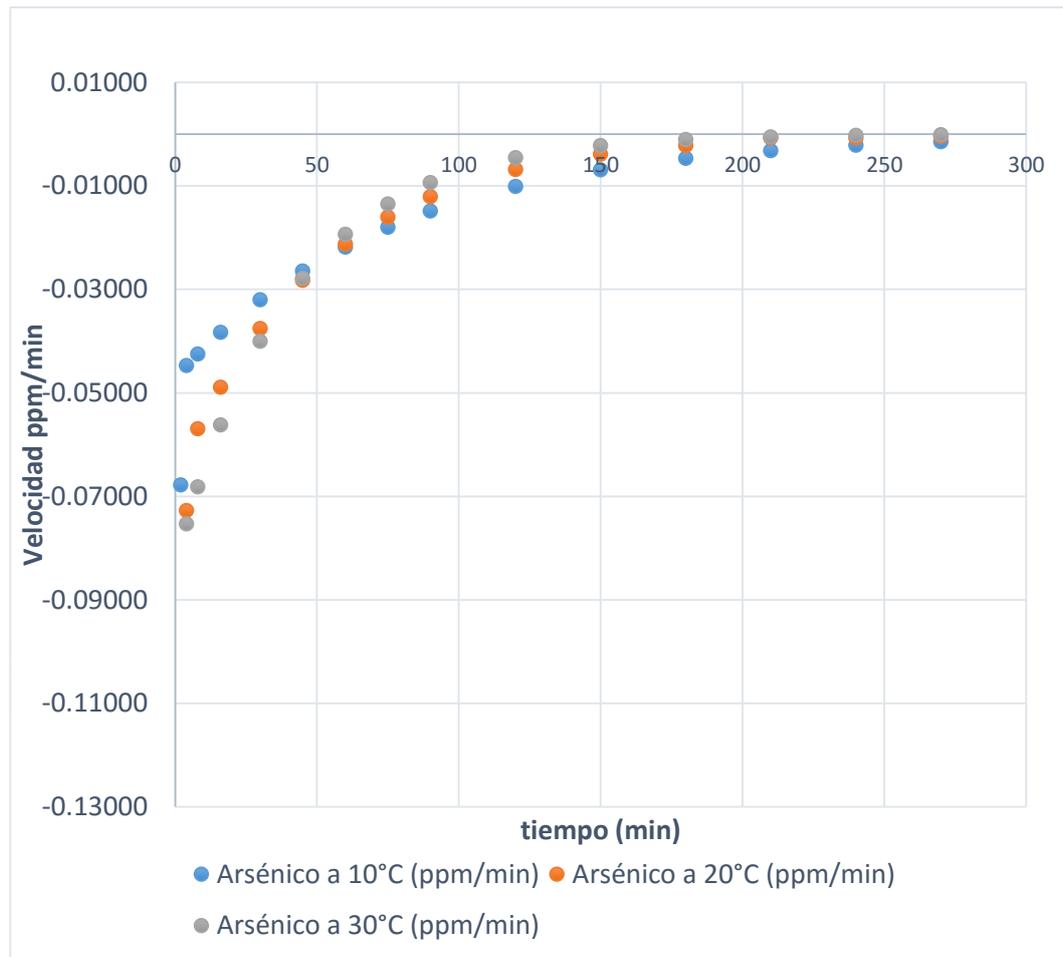


Fig. 32 Velocidad de adsorción del arsénico a 10°C, 20 °C y 30°C

Según los datos de la tabla 18 la velocidad de adsorción del arsénico a 10°C es más rápida, sin embargo conforme pasa el tiempo el proceso se hace lento, en cambio trabajando a 20°C y 30°C el proceso de adsorción sigue una velocidad constante y efectiva.

Para todos los casos se observa que cerca al minuto 150, el proceso de adsorción se torna lento y constante, lo cual indica saturación de la diatomea.

## 7. TIEMPO MEDIO DE REMOCIÓN

Frente a los resultados obtenidos en la determinación de la velocidad de adsorción, observamos que no es necesario trabajar a 270 minutos, pues se determinó que la velocidad se hace constante a partir del minuto 150 para el caso del arsénico y 200 para el caso del cromo.

Incluso si observamos los datos del Anexo 07, observamos que en la cinética de adsorción del arsénico a 20°C a los 8 minutos se ha adsorbido más del 50% del arsénico, si se trabajó hasta llegar al minuto 270 fue para determinar la máxima cantidad de arsénico que podía ser removida, pero si deseamos aplicar el uso de diatomeas recubiertas con cloruro férrico en procesos a mayor escala y no sólo a nivel laboratorio, necesitamos optimizar el proceso, en este aspecto necesitamos optimizar el tiempo de remoción.

Para esto seguiremos la siguiente ecuación del tiempo medio de remoción:

$$t_{1/2} = \frac{Y_0}{2} \dots \text{Ecuación 10}$$

Sabemos que  $Y_0$  se puede calcular a partir del modelo matemático de Decaimiento Exponencial Asociado, proporcionado por Origin Pro 9.0.

$$Y = Y_0 + A_1 * (1 - e^{-x/t_1}) + A_2 * (1 - e^{-x/t_2}) \dots \text{Ecuación 7}$$

Despejando los valores de  $\frac{Y_0}{2}$ , tenemos:

$$\frac{Y_0}{2} = Y_0 + A_1 * (1 - e^{-x/t_1}) + A_2 * (1 - e^{-x/t_2})$$

$$\frac{Y_0}{2} - Y_0 = -A_1 * (1 - e^{-x/t_1}) + A_2 * (1 - e^{-x/t_2})$$

$$\frac{Y_0}{2} = A_1 * (1 - e^{-x/t_1}) + A_2 * (1 - e^{-x/t_2}) \dots$$

Ecuación 11

Origin Pro 10 calcula cada una de las variables (tabla 11 y tabla 14), haciendo uso del complemento Solver de Excel podemos calcular el valor de X, es decir podemos hallar el tiempo medio de remoción.

### Tiempo medio de remoción del arsénico

Tabla 28 Tiempo medio de remoción para arsénico a 10 °C

Valores Origin Pro 9.0 para la adsorción de arsénico a 10°C		Tiempo medio (min)	Concentración media (ppm)
Y <sub>o</sub>	9,380	2,03	4,690
A <sub>1</sub>	-3,673		
t <sub>1</sub>	78,068		
A <sub>2</sub>	-4,602		
t <sub>2</sub>	0,306		

El tiempo medio de remoción para el arsénico trabajando a 10 °C es de 2,03 minutos, a este tiempo se remueve la mitad de contaminante presente en el agua (4.690 ppm de Arsénico).

Tabla 29 Tiempo medio de remoción para arsénico a 20 °C

Valores <i>Origin Pro 9.0</i> para la adsorción de arsénico a 20°C		Tiempo medio (min)	Concentración media (ppm)
Y <sub>o</sub>	8,969	1,65	4.485
A <sub>1</sub>	-4,455		
t <sub>1</sub>	0,601		
A <sub>2</sub>	-3,471		
t <sub>2</sub>	50,295		

El tiempo medio de remoción es de 1,65 minutos, a este tiempo se remueve la mitad de contaminante presente en el agua (4,485 ppm de Arsénico) trabajando a 20°C.

Tabla 30 Tiempo medio de remoción para arsénico a 30 °C

Valores <i>Origin Pro 9.0</i> para la adsorción de arsénico a 30°C		Tiempo medio (min)	Concentración media (ppm)
Y <sub>o</sub>	8,999	0,65	4,499
A <sub>1</sub>	-5,099		
t <sub>1</sub>	0,359		
A <sub>2</sub>	-3,421		
t <sub>2</sub>	41,358		

El tiempo medio de remoción es de 0,65 minutos, a este tiempo se remueve la mitad de contaminante presente en el agua (4,499 ppm de Arsénico) trabajando a 30°C.

**Tiempo medio de remoción del cromo:**

Tabla 31 Tiempo medio de adsorción de cromo a 10 °C

Valores <i>Origin Pro 9.0</i> para la adsorción de cromo a 10°C		Tiempo medio (min)	Concentración media (ppm)
Y <sub>o</sub>	7,723	44,12	3,862
A <sub>1</sub>	-1,380		
t <sub>1</sub>	0,616		
A <sub>2</sub>	-3,487		
t <sub>2</sub>	68,645		

El tiempo medio de remoción es de 44,12 minutos, a este tiempo se remueve la mitad de contaminante presente en el agua (3,862 ppm de Cromo) trabajando a 10°C.

Tabla 32 Tiempo medio de adsorción de cromo a 20 °C

Valores <i>Origin Pro 9.0</i> para la adsorción de cromo a 20°C		Tiempo medio (min)	Concentración media (ppm)
Y <sub>o</sub>	8,374	32,60	4,187
A <sub>1</sub>	-3,983		
t <sub>1</sub>	72,533		
A <sub>2</sub>	-2,242		
t <sub>2</sub>	0,020		

El tiempo medio de remoción es de 32,60 minutos, a este tiempo se remueve la mitad de contaminante presente en el agua (4,187 ppm de Cromo) trabajando a 20°C.

**Tabla 33 Tiempo medio de adsorción del cromo a 30 °C**

Valores <i>Origin Pro 9.0</i> para la adsorción de cromo a 30°C		Tiempo medio (min)	Concentración media (ppm)
Y <sub>o</sub>	8,618	46,35	4,309
A <sub>1</sub>	-2,207		
t <sub>1</sub>	0,517		
A <sub>2</sub>	-3,921		
t <sub>2</sub>	80,200		

El tiempo medio de remoción es de 46,35 minutos, a este tiempo se remueve la mitad de contaminante presente en el agua (4,309 ppm de Cromo) trabajando a 30°C.

## CONCLUSIONES

1. Se probaron tres sales de hierro para recubrir la tierra de diatomeas: cloruro férrico, sulfato ferroso y nitrato férrico la tierra diatomeas recubierta con cloruro férrico la mejor desempeño pues mostró mayor porcentaje de remoción ( $p \leq 0,05$ ) logra remover el 99,80% de cromo usando buffer Britton Robinson pH 6 y 92,16% de arsénico usando buffer acetato de sodio a pH 4,6.
2. La adsorción de los contaminantes en la superficie de las diatomeas se ajusta al modelo de isothermas de Langmuir ( $R^2$  arsénico 0,9436 y 0,9721 para cromo) cuyas constantes son  $K_1$  (constante de afinidad) para arsénico 2,202 L/mg y 1,61 L/mg para cromo, el valor de  $Q_m$  (capacidad de máxima adsorción) es para arsénico 5,525 mg/L y 5,969 mg/L para cromo.
3. Se evaluaron tres modelos matemáticos para determinar el comportamiento cinético de adsorción, de los tres modelos matemáticos el que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo Exponencial Asociado, cuya ecuación es:  $Y = Y_0 + A_1 * (1 - e^{-x/t_1}) + A_2 * (1 - e^{-x/t_2})$ . Este modelo mostró un mejor ajuste con los datos experimentales, pues tenemos un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,9940 para arsénico (trabajando a  $30^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) y de 0,9920 para Cromo (trabajando a  $20^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ ).

Existe diferencia significativa ( $p \leq 0,05$ ) respecto a la remoción de arsénico y cromo trabajando a diferentes temperaturas ( $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$ ) siendo la temperatura óptima para arsénico la de  $30^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  se logra remover  $173,08 \pm 0,003$  mg de arsénico/g diatomea recubierta y trabajando a  $20^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  removemos  $124,88 \pm 0,002$  mg de cromo/g de diatomea recubierta.

4. El cálculo del tiempo medio de remoción indica que 0,65 minutos de exposición puede remover 89,98 mg de arsénico/g diatomea y 46,35 mg de cromo/g de diatomea si la exposición es por 46,35 minutos.

## SUGERENCIAS

- Se sugiere continuar con la investigación con muestras de aguas superficiales destinadas al uso agrícola y de consumo humano.
- Sería importante probar la adsorción de estos metales en un sistema continuo en columna.
- Evaluar el proceso de desorción de cromo y arsénico en las diatomeas.



**BIBLIOGRAFÍA**

1. Nava-Ruíz C, Méndez-Armenta M. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). Arch Neurocienc. 2011;16(3):140–7.
2. Cafferatta N. Los principios y reglas del Derecho ambiental. Buenos Aires. 2009;
3. Castro de Esparza ML. Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. Nat Arsen Groundwaters Lat Am. 2006;(June):20–4.
4. Pontius K, Brown G, Chen C-J. Health~ .. J Am Water Work Assoc. 1994;86(9):52–63.
5. Cebrián ME. Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. Hum Heal Ecosyst Eff. John Wiley & Sons, Inc.; 1994;93–107.
6. Romero C, Pellerano R. Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales. Comun ... [Internet]. 2006;(Vi):1–4. Available from: <http://www.revistacyt.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/cyt2006/08-Exactas/2006-E-039.pdf>
7. Ball JW, Nordstrom DK. Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides. J Chem Eng Data. ACS Publications; 1998;43(6):895–918.
8. Iii C, Vi YC. Determinación De Mediante Técnicas. 2013;(Iii).
9. Who WHO, Burgos A, Calidad ÍDE, Agua DEL, Ica G, Abarca FJ, et al. Guidelines for Drinking-water Quality. Atención Primaria [Internet]. 1970;23(Vdv):7. Available from: [http://201.147.150.252:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1262/Investigao\\_e\\_evluo.pdf?sequence=1](http://201.147.150.252:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1262/Investigao_e_evluo.pdf?sequence=1)

10. Baglione L. Usos de la tierra diatomea. *Rev Tec.* 2011;27:31–2.
11. Szczepocka E, Rakowska B. Diatoms in the biological assessment of the ecological state of waters using the Czarna Staszowska River as an example. *Oceanol Hydrobiol Stud* [Internet]. 2015;44(2). Available from: <http://www.degruyter.com/view/j/ohs.2015.44.issue-2/ohs-2015-0024/ohs-2015-0024.xml>
12. Login @ Ezproxy.Concytec.Gob.Pe [Internet]. Available from: <http://ezproxy.concytec.gob.pe:2063/science/article/pii/S0196655313013254>
13. Seisedos P, Hernández N. Guía de las diatomeas de la cuenca del duero. 2011;210.
14. Ediz N, Bentli İ, Tatar İ. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *Int J Miner Process. Elsevier*; 2010;94(3):129–34.
15. Danil de Namor AF, El Gamouz A, Frangie S, Martinez V, Valiente L, Webb OA. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J Hazard Mater* [Internet]. Elsevier B.V.; 2012;241-242:14–31. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030>
16. Sancha AM, O’Ryan R, Marchetti N, Ferreccio C. Analisis de Riesgo en la Regulacion Ambiental de Toxicos: caso del arsenico en Chile. In: *Gestión ambiental en el siglo XXI*. APIS; 1998. p. 1–14.
17. B. DEOJJ. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camarón. *Sci Tech.* 2009;42(0122-1701):290–5.
18. Kaya A, Alpoguz HK, Yilmaz A. Application of Cr (VI) transport through the polymer inclusion membrane with a new synthesized calix [4] arene derivative. *Ind Eng Chem Res. ACS Publications*; 2013;52(15):5428–36.
19. Kaya A, Onac C, Alpoguz HK, Yilmaz A, Atar N. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath

- water. Chem Eng J [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;283:141–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715010189>
20. Inei. PERU: Anuario de Estadísticas Ambientales 2012. 2012;660.
  21. Organization WH. The world health report 2003: shaping the future. World Health Organization; 2003.
  22. Heller L. Saneamiento e saúde. In: Saneamiento e saúde. OPS; 1997.
  23. Miranda M, Aramburú A, Junco J, Campos M. Situación de la calidad de agua para consumo en hogares de niños menores de cinco años en Perú, 2007-2010. Rev Peru Med Exp Salud Publica. Instituto Nacional de Salud; 2010;27(4):506–11.
  24. Litter MI, Morgada ME, Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. Environ Pollut [Internet]. Elsevier Ltd; 2010;158(5):1105–18. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>
  25. Litter MI, Morgada ME, Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. Environ Pollut. Elsevier Ltd; 2010;158(5):1105–18.
  26. Kemper KE, Minnatullah KM. Towards a More Effective Operational Response: Arsenic Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries. Water and Sanitation Program, South and East Asia; 2005.
  27. Echevarria M, Rodríguez R. Remoción del Arsénico mediante Coagulación , Filtración y Sedimentación Comparación con tecnologías disponibles y. 2010;
  28. Ravenscroft P, Brammer H, Richards K. Arsenic pollution: a global synthesis. Vol. 28. John Wiley & Sons; 2009.
  29. Bissen M, Frimmel FH. Arsenic—a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. Acta Hydrochim Hydrobiol. Wiley Online Library; 2003;31(2):97–107.

30. Ahmed M, Ahmed C. Arsenic mitigation in Bangladesh: an outcome of the international workshop on arsenic mitigation in Bangladesh 14–16 January 2002 Local Government Division. Minist LGRD Coop Gov Bangladesh. 2002;
31. Ladeira ACQ, Ciminelli VST, Nepomuceno AL. Seleção de solos para a imobilização de arsênio. Rem Rev Esc Minas. SciELO Brasil; 2002;55(3):215–21.
32. Magalhães MCF. Arsenic. An environmental problem limited by solubility. Pure Appl Chem. 2003;75(1):139.
33. Kartinen EO, Martin CJ. An overview of arsenic removal processes. Desalination. Elsevier; 1995;103(1):79–88.
34. Hering JG, Chen P-Y, Wilkie JA, Elimelech M. Arsenic removal from drinking water during coagulation. J Environ Eng. American Society of Civil Engineers; 1997;123(8):800–7.
35. Singh R, Singh S, Parihar P, Singh VP, Prasad SM. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. Ecotoxicol Environ Saf. Elsevier; 2015;112:247–70.
36. Choong TSY, Chuah TG, Robiah Y, Koay FLG, Azni I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination. Elsevier; 2007;217(1):139–66.
37. Nicomel NR, Leus K, Folens K, Van Der Voort P, Du Laing G. Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. Int J Environ Res Public Health. 2015;13(1):1–24.
38. Gupta A, Yunus M, Sankararamkrishnan N. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres—a novel adsorbent for the removal of total inorganic arsenic from aqueous systems. Chemosphere. Elsevier; 2012;86(2):150–5.
39. Saha JC, Dikshit K, Bandyopadhyay M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water. In: BUET-UNU

- international workshop on technologies for arsenic removal from drinking water. 2001.
40. Losi ME, Amrhein C, Frankenberger Jr WT. Environmental biochemistry of chromium. In: Reviews of environmental contamination and toxicology. Springer; 1994. p. 91–121.
  41. Codd R, Dillon CT, Levina A, Lay PA. Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell. *Coord Chem Rev.* Elsevier; 2001;216:537–82.
  42. Cervantes C, Campos-García J, Devars S, Gutiérrez-Corona F, Loza-Tavera H, Torres-Guzmán JC, et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiol Rev.* Wiley Online Library; 2001;25(3):335–47.
  43. Azario RR, Salvarezza SA, Ibarra A, Del C. García M. Efecto del cromo hexavalente y trivalente sobre el crecimiento de *Escherichia coli* ATCC 35218. *Inf Tecnol.* 2010;21(1):51–6.
  44. Illana C, Blanco MN. Usos industriales de las algas diatomeas. Vol. 267, *Quercus.* 2008. p. 32–7.
  45. Bold HCA, Delevoryas CJ, Bold THC, Alexopoulos CJ, Delevoryas T. *Morfología de las plantas y los hongos.* 1989.
  46. Bhardwaj V, Mirliss MJ. Diatomaceous Earth Filtration for Drinking Water. *Tech Br - A Natl.* 2001;1–4.
  47. Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* Elsevier; 1999;33(11):2469–79.
  48. Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta.* 2007;597(2):179–86.
  49. De Santana FA, Barbosa JTP, Matos GD, Korn MGA, Ferreira SLC. Direct determination of gallium in bauxite employing ICP OES using the reference

- element technique for interference elimination. *Microchem J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;110:198–201. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.011>
50. Aydin I, Aydin F, Hamamci C. Vanadium fractions determination in asphaltite combustion waste using sequential extraction with ICP-OES. *Microchem J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;108:64–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.12.001>
51. Canales CC. Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector cervecero. Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica. Ministerio de Medio Ambiente; 2005.
52. Characteristics A. Polygard CE Filters.
53. Yucra H. Uso de diatomeas como bioindicadores de calidad de agua. *Biol.* 2005;3(5).
54. Thakkar M, Randhawa V, Mitra S, Wei L. Synthesis of diatom–FeOx composite for removing trace arsenic to meet drinking water standards. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2015 Nov 1;457:169–73. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715300229>
55. Sungworawongpana S, Pengprecha S. Calcination effect of diatomite to chromate adsorption. *Procedia Eng* [Internet]. 2011;8:53–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.03.010>
56. Científicos MCFP, Luis B, No DC, Hermosillo LQ. Environmental Express® pionero en Sistemas de digestión con 25 años en el mercado de digestores. 1. (707):1–9.
57. USEPA. Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Spectrometry. EPA Method 200.7. US Environ Prot Agency. 1994;4:1–58.
58. Tobergte DR, Curtis S. Summary for Policymakers. In: Intergovernmental Panel on Climate Change, editor. *Climate Change 2013 - The Physical*

- Science Basis [Internet]. Cambridge: Cambridge University Press; 2013. p. 1–30. Available from: <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>
59. Nmx-aa-- NM, Municipales RS. Protección Al Ambiente - Contaminación Del Suelo - Selección Y Cuantificación De Subproductos. 1992;20–3.
60. Alonso AM. Petrología sedimentaria. Notas de teoría. 5. Rocas detríticas. Texturas. Reduca (Geología) Ser Petrol Sedimentaria. 2010;2(3):42–56.
61. Knoerr R, Brendlé J, Lebeau B, Demais H. Preparation of ferric oxide modified diatomite and its application in the remediation of As(III) species from solution. Microporous Mesoporous Mater [Internet]. Elsevier Inc.; 2013;169:185–91. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.036>
62. Díaz AC. Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico. Univ. Nacional de Colombia; 2002.
63. Inés Pepper B. NGG y JSP. Fosfato impide el efecto inhibitorio del arsénico pentavalente sobre el crecimiento de raíces de cebolla (*Allium cepa* L.). Chile: Agricultura técnica (Chile) 48 (4): 325-330 (Octubre - Diciembre, 1988)
64. Xiong W, Peng J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. Water Res. Elsevier; 2008;42(19):4869–77.
65. Aguilar G, Alcántara A, Chárvel A, García JL, Garzón A, Guerrero ME. Validación de métodos analíticos. Com Elabor Guías Of Validación la Dir Gen Control Insumos para la Salud, SSA Col Nac Químicos Farm Biológicos México AC. 1992;
66. Guideline ICHHT. Q2A Text on Validation of Analytical Procedures. Fed Regist. 1994;60.
67. Castillo Aguilar B, González Hernández R. Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos . Vol. 30 , Revista

- Cubana de Farmacia . scielocu ; 1996. p. 0.
68. Pharmacopeia US <1225>. USP 31. NF; 2008.
  69. Universidad autonoma de nuevo leon facultad de medicina construccion de una cepa de. 2000;
  70. Okeola FO, Odebunmi EO. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of methylene blue by agrowaste derived activated carbon. Adv Environ Biol. American-Eurasian Network for Scientific Information; 2010;329–36.
  71. Cheng D, Zhaoxia L, Jinlong Y, Jianxiang J. Adsorption behavior of p-chlorophenol on the reed wetland soils. In: Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008 ICBBE 2008 The 2nd International Conference on. IEEE; 2008. p. 4210–3.
  72. Componentes ADE, Nucleico DEÁ, Wo S. Isotherma De Langmuir Y Freundlich Como Modelos Para La. 2014;26:43–9.
  73. Apuntes Fisicoquimica. Fenómenos de superficie 1. Adsorción. 2010;1–10.
  74. Largitte L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chem Eng Res Des [Internet]. 2016 May;109:495–504. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876216000691>
  75. Chung H-K, Kim W-H, Park J, Cho J, Jeong T-Y, Park P-K. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. J Ind Eng Chem [Internet]. 2015 Aug 25;28:241–6. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15000714>
  76. Tubert I, Talanquer V. Sobre adsorción. Educ Quim. 1997;8(4):186–90.
  77. Wolfe DH, Droyinina E, Mancilla TM, Fuentes O. Química general, orgánica y biológica. McGraw-Hill; 1989.

78. Round FE, Crawford RM, Mann DG. Diatoms: biology and morphology of the genera. Cambridge University Press; 1990.
79. Fallis A. Summary for Policymakers. In: Intergovernmental Panel on Climate Change, editor. Climate Change 2013 - The Physical Science Basis [Internet]. Cambridge: Cambridge University Press; 2013. p. 1–30. Available from: <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>





ANEXO N° 01

OBTENCIÓN DE LA TIERRA DE DIATOMEAS



Figura 1 Yacimiento de tierra de diatomeas, distrito de Polobaya



Figura 2 Recolección de muestra

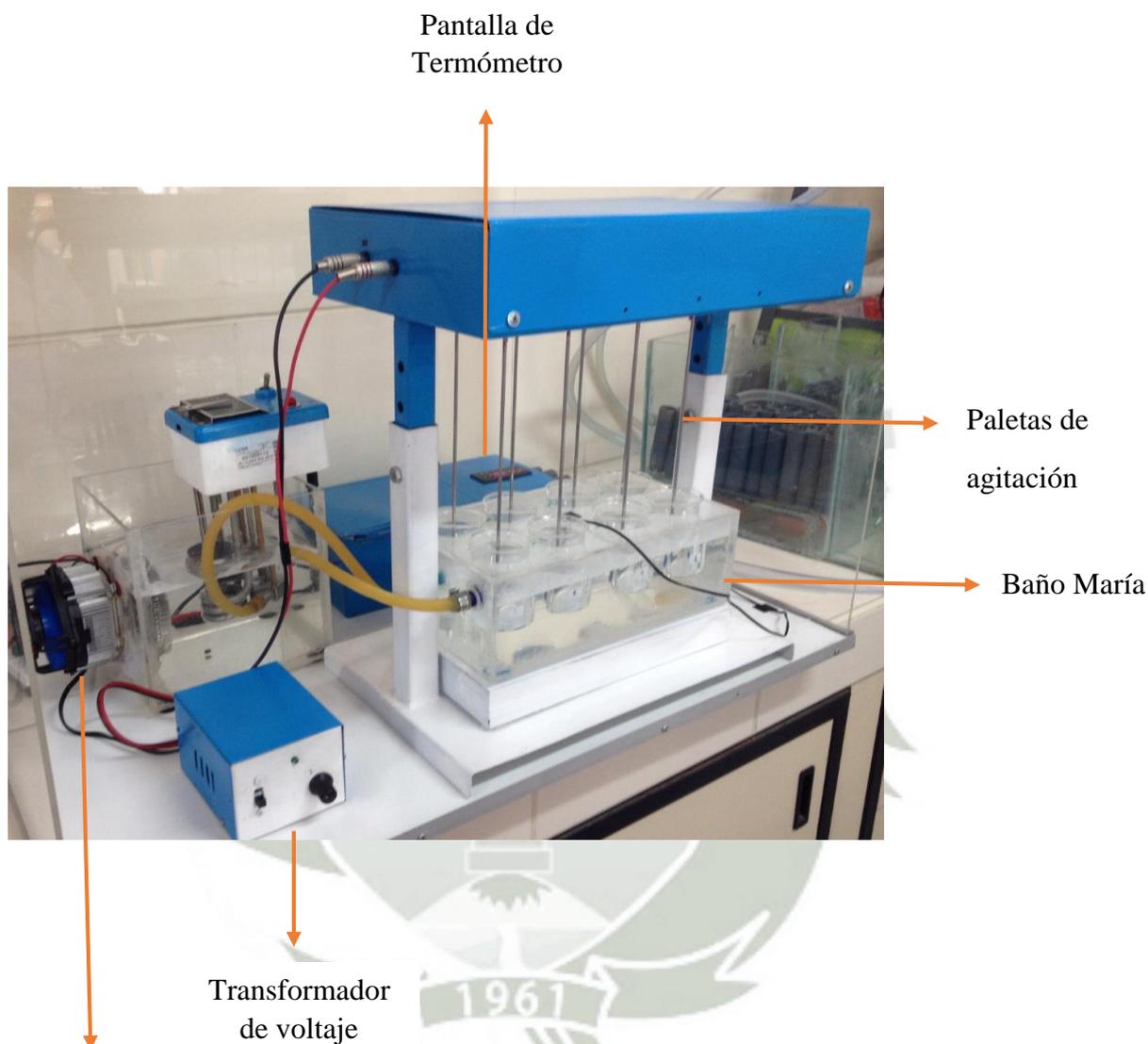
**ANEXO N° 02**  
**OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA**



Figura 1 Vistas obtenidas a 100X de aumento, utilizando muestras sin ningún tratamiento previo, salvo el lavado con agua destilada

### ANEXO N° 03

### EQUIPO DE AGITACIÓN DE JARRAS



Controlador de temperatura, adaptado a un peltier

Transformador de voltaje

La construcción y diseño de este sistema, estuvo a cargo de Mayron A. Candía Puma y Juan K. Ramírez Coquehuanca, ambos estudiantes de la maestría en Química del

Medio Ambiente.

## ANEXO 04

### ABASTECIMIENTO DE AGUA EN EL DISTRITO DE YARABAMBA



Figura 1 La población almacena el agua en bidones, esta agua es proveída por camiones sisterna

**ANEXO 05**

**DATOS OBTENIDOS EN EL PROCESO**

**1. LINEALIDAD**

**Curva de calibración del arsénico**

ARSÉNICO		
Concentración	Intensidad	Intensidad promedio
0,01	95,4	103,80
	111,2	
	104,8	
0,05	265,6	269,37
	270,8	
	271,7	
0,25	2195,8	2222,70
	2233,2	
	2239,1	
1,25	11575,3	11734,77
	11797,7	
	11831,3	
6,25	58610,7	59258,30
	60171,0	
	58993,2	
31,25	297014,6	293544,33
	292471,1	
	291147,3	

**Valor de R<sup>2</sup> 0,999994884**

**Curva de calibración del cromo**

CROMO		
Concentración	Intensidad	Intensidad promedio
0,01	871,5	839,37
	858,4	
	788,2	
0,05	3119	3902,33
	3114,3	
	3132,3	
0,25	11934,1	18724,74
	12036,9	
	11980,5	
1,25	47042,7	92724,54
	47241,4	
	48140,8	
6,25	190975,2	466320,72
	190094,1	
	191945,6	
31,25	400244,5	2429056,60
	397288,8	
	396396,6	

**Valor de R<sup>2</sup> 0,99991263**

## 2. PRECISIÓN

Datos para el cálculo de la precisión del cromo

<b>Replicas</b>	<b>Estándar Cr a 4 ppm</b>
<b>1</b>	4,421
<b>2</b>	4,422
<b>3</b>	4,428
<b>4</b>	4,415
<b>5</b>	4,398
<b>Promedio</b>	4,4168
<b>SD</b>	0,0115
<b>Coefficiente de variación</b>	0,26

Datos para el cálculo de la precisión del arsénico

<b>Replicas</b>	<b>Estándar As a 4 ppm</b>
<b>1</b>	4,461
<b>2</b>	4,411
<b>3</b>	4,411
<b>4</b>	4,4912
<b>5</b>	4,481
<b>Promedio</b>	4,45104
<b>SD</b>	0,0381
<b>Coefficiente de variación</b>	0,86

### 3. EXACTITUD

Datos para el cálculo de la exactitud del arsénico

REPLICAS	Estándar	Muestra	Muestra + Estándar	% RECUPERACION
1	9,38	3,14	12,211	96,71%
2	9,41	3,16	12,552	99,81%
3	9,41	3,18	12,563	99,71%
4	9,51	3,17	12,618	99,35%
5	9,48	3,17	12,641	99,91%
<b>Promedio</b>				<b>99,10%</b>
<b>SD</b>				<b>0,014</b>

Datos para el cálculo de la exactitud del cromo

REPLICAS	Estándar	Muestra	Muestra + Estándar	% RECUPERACION
1	9,117	4,441	13,348	97,70%
2	9,134	4,392	13,421	98,85%
3	9,205	4,428	13,630	99,97%
4	9,071	4,365	13,430	99,93%
5	9,235	4,298	13,409	98,66%
<b>Promedio</b>				<b>99,02%</b>
<b>SD</b>				<b>0,010</b>

#### 4. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Datos para el cálculo del límite de detección y cuantificación para cromo y arsénico

REPLICAS	BLANCO CROMO	BLANCO ARSÉNICO
1	0,016	0,006
2	0,016	0,006
3	0,016	0,007
4	0,016	0,006
5	0,015	0,007
6	0,016	0,006
7	0,016	0,006
8	0,016	0,006
9	0,016	0,006
10	0,015	0,007
<b>Promedio</b>	0,0158	0,0063
<b>SD</b>	0,00042	0,00048

ANEXO 06

VALORES EMPLEADOS PARA EL CÁLCULO DE LOS MODELOS DE ISOTERMAS DE  
ADSORCIÓN

1. Isoterma de adsorción de arsénico

$C_0$	$C_f$	$q_t$	LANGMUIR	SSR	FREUNDLICH	SSR
2,090	0,105	0,993	1,0336	0,0017	2,0114	1,0376
4,060	0,166	1,947	1,4758	0,2223	2,1944	0,0611
8,150	1,110	3,520	3,9210	0,1608	3,1464	0,1396
15,850	6,190	4,830	5,1475	0,1008	4,3566	0,2241
19,650	8,960	5,345	5,2586	0,0075	4,6726	0,4521
29,450	17,450	6,000	5,3850	0,3782	5,3013	0,4882
38,550	27,200	5,675	5,4344	0,0579	5,7661	0,0083
47,700	37,700	5,000	5,4594	0,2110	6,1338	1,2854
<b>Valores calculados por Solver: Suma de mínimos cuadrados</b>				<b>1,1402</b>		<b>3,6964</b>

2. Isoterma de adsorción de cromo

$C_0$	$C_f$	$q_t$	LANGMUIR	SSR	FREUNDLICH	SSR
2,570	0,205	1,183	1,716	0,284	2,284	1,213
5,056	0,666	2,195	3,284	1,186	2,856	0,436
10,200	1,990	4,105	4,499	0,155	3,514	0,349
19,570	8,570	5,500	5,247	0,064	4,633	0,751
24,330	12,960	5,685	5,338	0,120	5,011	0,454
36,930	26,580	5,175	5,432	0,066	5,741	0,320
40,130	29,480	5,325	5,441	0,014	5,855	0,281
45,700	34,720	5,490	5,454	0,001	6,039	0,301
<b>Valores calculados por Solver: Suma de mínimos cuadrados</b>				<b>1,890</b>		<b>4,106</b>

$C_0$ : Concentración inicial

$C_f$ : Concentración final

$q_t$ : miligramos de contaminante adsorbido/ 0,05 g de diatomea recubierta

ANEXO 07

VALORES CALCULADOS PARA EL ANÁLISIS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA ARSÉNICO A 10°C, 20°C Y 30°C, TAMBIÉN SE INCLUYE EL CÁLCULO DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DE DETERMINACIÓN DE VELOCIDAD DE ADSORCIÓN

Tiempo (min)	Arsénico 10°C				Arsénico 20°C				Arsénico 30°C			
	Concentración (ppm)	Qe (mg/g)	Velocidad Primera Derivada	% Remoción	Concentración (ppm)	Qe (mg/g)	Velocidad Primera Derivada	% Remoción	Concentración (ppm)	Qe (mg/g)	Velocidad Primera Derivada	% Remoción
0	9,380	-		-	8,99	-	-	-	9,000	-		-
1	4,900	4,480	-0,62071	47,76%	5,08	4,300	-1,50399	43,49%	4,095	4,905	-0,95788	54,50%
2	4,790	4,590	-0,06782	48,93%	5,12	4,260	-0,35003	43,05%	4,065	4,935	-0,13301	54,83%
4	4,770	4,610	-0,04473	49,15%	4,235	5,145	-0,07270	52,89%	3,490	5,510	-0,07530	61,22%
8	4,280	5,100	-0,04247	54,37%	3,77	5,610	-0,05692	58,06%	3,140	5,860	-0,06817	65,11%
16	4,020	5,360	-0,03833	57,14%	3,425	5,955	-0,04892	61,90%	2,880	6,120	-0,05618	68,00%
30	3,550	5,830	-0,03204	62,15%	2,755	6,625	-0,03754	69,35%	1,920	7,080	-0,04005	78,67%
45	2,990	6,390	-0,02644	68,12%	2,51	6,870	-0,02828	72,08%	1,441	7,559	-0,02787	83,99%
60	2,880	6,500	-0,02182	69,30%	2,1	7,280	-0,02130	76,64%	1,339	7,662	-0,01939	85,13%
75	2,550	6,830	-0,01800	72,81%	1,915	7,465	-0,01604	78,70%	1,194	7,807	-0,01349	86,74%
90	2,165	7,215	-0,01486	76,92%	1,705	7,675	-0,01208	81,03%	1,093	7,907	-0,00939	87,86%
120	2,080	7,300	-0,01012	77,83%	1,52	7,860	-0,00685	83,09%	0,809	8,191	-0,00454	91,01%
150	1,890	7,490	-0,00689	79,85%	1,368	8,012	-0,00389	84,78%	0,672	8,329	-0,00220	92,54%
180	1,378	8,002	-0,00469	85,31%	1,0885	8,292	-0,00220	87,89%	0,460	8,541	-0,00107	94,89%
210	1,288	8,093	-0,00319	86,27%	1,0135	8,367	-0,00071	88,73%	0,348	8,653	-0,00052	96,14%
240	1,204	8,176	-0,00217	87,16%	0,9715	8,409	-0,00071	89,19%	0,463	8,538	-0,00025	94,86%
270	1,198	8,183	-0,00148	87,23%	0,9855	8,395	-0,00040	89,04%	0,346	8,654	-0,00012	96,16%

Q<sub>e</sub>: Cantidad de arsénico removido en mg por cada 0,05 gramos de diatomea empleada

Valores calculados empleando 0,05 g de diatomea, para realizar la expresión por gramo de diatomea se deberá extrapolar los valores mostrados,

**ANEXO 08**

**VALORES CALCULADOS PARA EL ANÁLISIS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA CROMO A 10°C, 20°C Y 30°C, TAMBIÉN SE INCLUYE EL CÁLCULO DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DE DETERMINACIÓN DE VELOCIDAD DE ADSORCIÓN**

Tiempo (min)	Cromo 10°C				Cromo 20°C				Cromo 30°C			
	Concentración (ppm)	Qe (mg/g)	Velocidad Primera Derivada	% Remoción	Concentración (ppm)	Qe (mg/g)	Velocidad Primera Derivada	% Remoción	Concentración (ppm)	Qe (mg/g)	Velocidad Primera Derivada	% Remoción
0	7,725	-		-	8,374	-	-	-	8,619	-		-
1	6,549	1,176	-0,49220	15,22%	6,426	1,948	-0,12735	23,26%	6,663	1,956	-0,66479	22,69%
2	6,335	1,390	-0,13671	17,99%	6,026	2,348	-0,05394	28,04%	6,423	2,196	-0,13674	25,48%
4	6,19	1,535	-0,05142	19,87%	5,763	2,611	-0,05202	31,18%	6,204	2,415	-0,04848	28,02%
8	5,888	1,837	-0,04530	23,78%	5,496	2,878	-0,04922	34,37%	6,016	2,603	-0,04435	30,20%
16	5,553	2,172	-0,04030	28,12%	5,213	3,161	-0,04408	37,75%	5,708	2,911	-0,04013	33,77%
30	5,115	2,610	-0,03285	33,79%	4,801	3,573	-0,03633	42,67%	5,144	3,475	-0,03369	40,32%
45	4,864	2,861	-0,02639	37,04%	4,41	3,964	-0,02954	47,34%	4,844	3,775	-0,02793	43,80%
60	4,305	3,420	-0,02120	44,27%	4,027	4,347	-0,02402	51,91%	4,412	4,207	-0,02315	48,81%
75	3,903	3,822	-0,01703	49,48%	3,612	4,762	-0,01953	56,87%	3,871	4,748	-0,01920	55,09%
90	3,745	3,980	-0,01368	51,52%	3,172	5,202	-0,01587	62,12%	3,593	5,026	-0,01591	58,31%
120	3,455	4,270	-0,00883	55,28%	2,858	5,516	-0,01049	65,87%	3,335	5,284	-0,01094	61,31%
150	3,246	4,479	-0,00570	57,98%	2,579	5,795	-0,00694	69,20%	3,284	5,335	-0,00752	61,90%
180	3,17	4,555	-0,00368	58,96%	2,502	5,872	-0,00458	70,12%	3,045	5,574	-0,00517	64,67%
210	3,054	4,671	-0,00237	60,47%	2,439	5,935	-0,00303	70,87%	2,933	5,686	-0,00355	65,97%
240	3,038	4,687	-0,00153	60,67%	2,409	5,965	-0,00200	71,23%	2,597	6,022	-0,00244	69,87%
270	2,813	4,912	-0,00099	63,59%	2,13	6,244	-0,00132	74,56%	2,439	6,180	-0,00168	71,70%

Q<sub>e</sub>: Cantidad de arsénico removido en mg por cada 0,05 gramos de diatomea empleada

Valores calculados empleando 0,05 g de diatomea, para realizar la expresión por gramo de diatomea se deberá extrapolar los valores mostrados,

## ANEXO 09

### ANOVA de una vía- % de remoción de cromo

- Variable dependiente: % de remoción de cromo
- Factor: Temperatura (°C)

### Tabla ANOVA para % Remoción por Temperatura

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	133,7	2	66,86	668577,00	0,0000
Intra grupos	0,0006	6	0,0001		
Total (Corr.)	133,7	8			

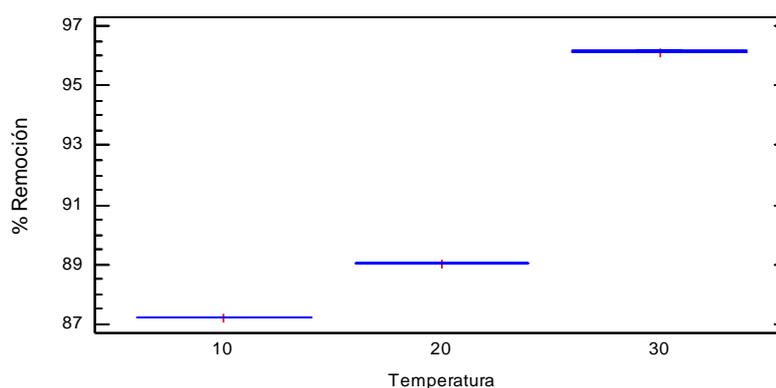
### Pruebas de Múltiple Rangos para % Remoción por Temperatura

Test Tukey

Temperatura	Casos	Media	Grupos Homogéneos	Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
10	3	87,23	X	10 - 20	*	-1,81	0,02505
20	3	89,04	X	10 - 30	*	-8,93	0,02505
30	3	96,16	X	20 - 30	*	-7,12	0,02505

\* indica una diferencia significativa.

Gráfico Caja y Bigotes



Existe diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre la media de % Remoción entre un nivel de Temperatura y otro, con un nivel del 95,0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realizó la prueba del Test Tukey, donde se puede observar que los grupos son heterogéneos y que a 30°C se obtiene el mayor porcentaje de remoción

**ANOVA de una vía- % de remocion de arsénico**

- Variable dependiente: % de remocion de arsénico
- Factor: Temperatura (°C)

**Tabla ANOVA para % Remoción por Temperatura**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	194,3	2	97,15	971463,00	0,0000
Intra grupos	0,0006	6	0,0001		
Total (Corr.)	194,3	8			

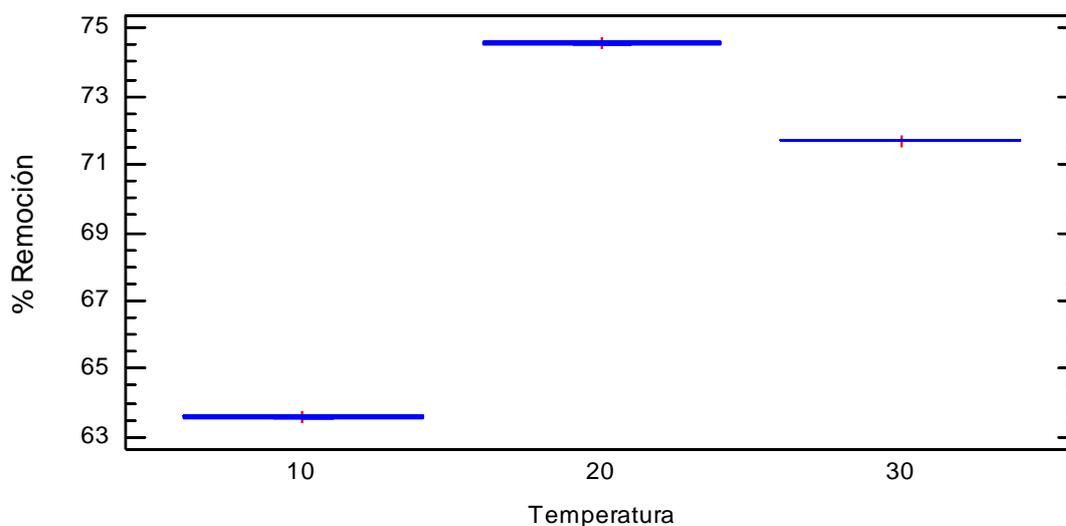
**Pruebas de Múltiple Rangos para % Remoción por Temperatura**

Test Tukey

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>	<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
10	3	63,59	X	10 - 20	*	-10,97	0,02505
30	3	71,70	X	10 - 30	*	-8,11	0,02505
20	3	74,56	X	20 - 30	*	2,86	0,02505

\* indica una diferencia significativa.

Gráfico Caja y Bigotes



Existe diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre la media de % Remoción entre un nivel de Temperatura y otro, con un nivel del 95,0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realizó la prueba del Test Tukey donde se puede observar que los grupos son heterogéneos y que a 20°C se obtiene el mayor porcentaje de remoción.

## ANEXO 10

### ANOVA SIMPLE - PORCENTAJE DE REMOCION DE CROMO POR SALES DE HIERRO

Variable dependiente: % Remoción

Factor: Sales de hierro

Número de observaciones: 9

Número de niveles: 3

Gráfico Caja y Bigotes

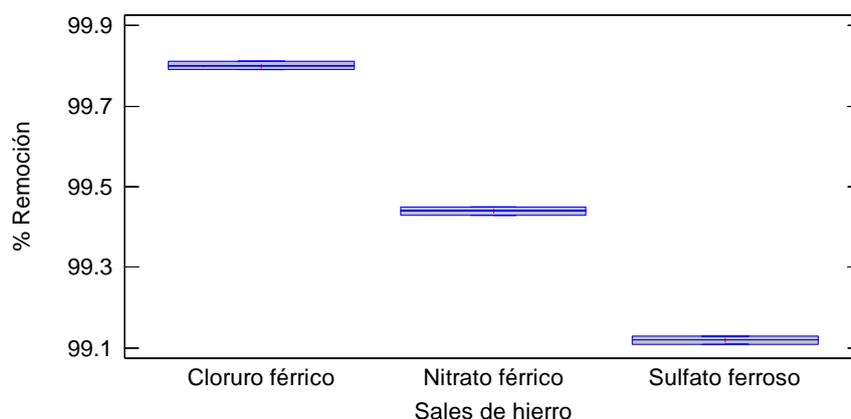


Tabla ANOVA para % Remoción por Sales de hierro

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,6944	2	0,3472	3472,00	0,0000
Intra grupos	0,0006	6	0,0001		
Total (Corr.)	0,695	8			

#### Pruebas de Múltiple Rangos para % Remoción por Sales de hierro

Test Tukey

Sales de hierro	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Sulfato ferroso	3	99,12	X
Nitrato férrico	3	99,44	X
Cloruro férrico	3	99,80	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
Cloruro férrico - Nitrato férrico	*	0,36	0,02505
Cloruro férrico - Sulfato ferroso	*	0,68	0,02505
Nitrato férrico - Sulfato ferroso	*	0,32	0,02505

\* indica una diferencia significativa.

Existe diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre la media del % Remoción y las diferentes Sales de hierro, con un nivel del 95,0% Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se realizó la prueba del Test Tukey confirmando que el cloruro férrico es la sal que mejores porcentajes de remoción para cromo y arsénico.

## ANEXO 11

Réplicas y valores promedio para la remoción de arsénico a 20°C y cromo a 30°C

Tiempo (min)	Concentración As (ppm) a 20°C			Promedio (ppm)	SD ±	Concentración Cr (ppm) a 30°C			Promedio (ppm)	SD
	Replica 1	Replica 2	Replica 3			Replica 1	Replica 2	Replica 3		
<b>0</b>	9,378	9,382	9,381	9,380	0,002	7,720	7,731	7,723	7,725	0,006
<b>1</b>	4,896	4,900	4,903	4,900	0,003	6,542	6,557	6,547	6,549	0,008
<b>2</b>	4,786	4,793	4,791	4,790	0,004	6,335	6,337	6,334	6,335	0,002
<b>4</b>	4,767	4,770	4,774	4,770	0,003	6,145	6,236	6,189	6,190	0,046
<b>8</b>	4,277	4,282	4,281	4,280	0,001	5,884	5,900	5,881	5,888	0,010
<b>16</b>	4,017	4,023	4,021	4,020	0,003	5,552	5,557	5,550	5,553	0,004
<b>30</b>	3,554	3,549	3,547	3,550	0,004	5,112	5,114	5,119	5,115	0,004
<b>45</b>	2,996	2,988	2,986	2,990	0,002	4,861	4,864	4,866	4,864	0,003
<b>60</b>	2,877	2,883	2,881	2,880	0,005	4,303	4,304	4,307	4,305	0,002
<b>75</b>	2,548	2,552	2,551	2,550	0,002	3,902	3,906	3,901	3,903	0,003
<b>90</b>	2,163	2,167	2,164	2,165	0,002	3,742	3,743	3,749	3,745	0,004
<b>120</b>	2,078	2,082	2,081	2,080	0,002	3,450	3,463	3,453	3,455	0,007
<b>150</b>	1,894	1,888	1,887	1,890	0,003	3,245	3,244	3,248	3,246	0,002
<b>180</b>	1,375	1,380	1,379	1,378	0,002	3,173	3,168	3,170	3,170	0,003
<b>210</b>	1,292	1,284	1,287	1,288	0,004	3,053	3,050	3,058	3,054	0,004
<b>240</b>	1,206	1,203	1,202	1,204	0,001	3,040	3,035	3,038	3,038	0,003
<b>270</b>	1,195	1,201	1,199	1,198	0,003	2,812	2,813	2,815	2,813	0,002

## ANEXO 12

### MODELOS MATEMÁTICOS PROBADOS PARA DETERMINAR LA ECUACIÓN QUE MEJOR SE AJUSTE

#### ARSÉNICO: ADSORCIÓN A 30°C

##### 1. Modelo Exponential

Equation  $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$

Adj, R-Square 0,732

Variables calculadas:

Concentración	y <sub>0</sub>	1,56935	0,46285
Concentración	A	4,46919	0,66167
Concentración	R <sub>0</sub>	-0,0281	0,0127

##### 2. Modelo: Exponencial de decaimiento 1

Equation  $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0$

Adj, R-Square 0,732

Variables calculadas:

Concentración	y <sub>0</sub>	1,56936	0,46285
Concentración	A <sub>1</sub>	4,46919	0,66167
Concentración	t <sub>1</sub>	35,58191	16,08219
Concentración	k	0,0281	0,0127
Concentración	tau	24,6635	11,14732

### 3. Modelo: Exponencial Asociado

$$\text{Equation } y = y_0 + A_1 \cdot (1 - \exp(-x/t_1)) + A_2 \cdot (1 - \exp(-x/t_2))$$

Adj, R-Square 0,99352

Variables calculadas:

Concentración	y0	8,99883	0,17674
Concentración	A1	-5,09926	0,21997
Concentración	t1	0,35918	0,08901
Concentración	A2	-3,42122	0,13829
Concentración	t2	41,35843	4,46889

**CROMO: ADSORCIÓN 20°C**

### 4. Modelo Exponential

$$\text{Equation } y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$$

Adj, R-Square 0,61298

Variables calculadas:

Concentración	y0	2,12216	0,51084
Concentración	A	6,25184	0,69304
Concentración	R <sub>0</sub>	-0,02475	0,00828

### 5. Modelo: Exponencial de decaimiento 1

$$\text{Equation } y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0$$

Adj, R-Square 0,61298

Variables calculadas:

Concentración	y0	2,12216	0,51084
Concentración	A1	6,25184	0,69304
Concentración	t1	40,41055	13,51995
Concentración	k	0,02475	0,00828

Concentración tau 28,01046 9,37132

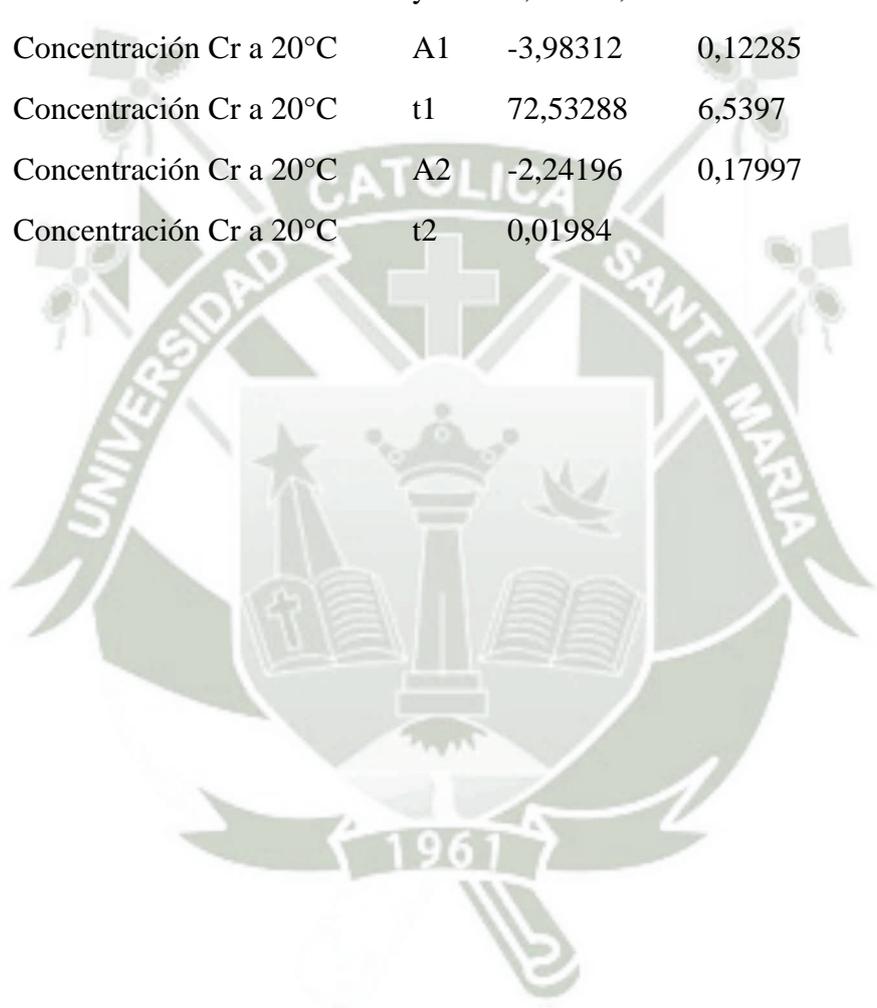
### 6. Modelo Exponencial Asociado

$$\text{Equation } y = y_0 + A1*(1 - \exp(-x/t1)) + A2*(1 - \exp(-x/t2))$$

Adj, R-Square 0,99202

Variables calculadas

Concentración Cr a 20°C	y0	8,374	0,15884
Concentración Cr a 20°C	A1	-3,98312	0,12285
Concentración Cr a 20°C	t1	72,53288	6,5397
Concentración Cr a 20°C	A2	-2,24196	0,17997
Concentración Cr a 20°C	t2	0,01984	



### ANEXO 13

#### CINÉTICA DE ADSORCIÓN: VALORES EXPERIMENTALES Y VALORES TEÓRICOS

Tiempo (min)	Arsénico 30°C			Cromo 20°C		
	Concentración (ppm)	Qt experimental (mg/0,05g)	Qt teórico (mg/0,05g)	Concentración (ppm)	Qt experimental (mg/0,05g)	Qt teórico (mg/0,05g)
0	9,380	-	9,378	8,374	-	0,006
1	4,900	4,480	4,867	6,426	1,948	1,693
2	4,790	4,590	5,242	6,026	2,348	2,014
4	4,770	4,610	5,416	5,763	2,611	2,153
8	4,280	5,100	5,702	5,496	2,878	2,336
16	4,020	5,360	6,198	5,213	3,161	2,674
30	3,550	5,830	6,865	4,801	3,573	3,189
45	2,990	6,390	7,369	4,41	3,964	3,650
60	2,880	6,500	7,720	4,027	4,347	4,032
75	2,550	6,830	7,964	3,612	4,762	4,349
90	2,165	7,215	8,133	3,172	5,202	4,611
120	2,080	7,300	8,334	2,858	5,516	5,009
150	1,890	7,490	8,431	2,579	5,795	5,283
180	1,378	8,002	8,478	2,502	5,872	5,471
210	1,288	8,093	8,500	2,439	5,935	5,600
240	1,204	8,176	8,511	2,409	5,965	5,689
270	1,198	8,183	8,517	2,13	6,244	5,750