

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**



**“BIOSORCIÓN DE ARSENICO EN MEDIO ACUOSO  
EMPLEANDO BIOMASAS VEGETALES INERTES”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS CON MENCIÓN EN TRATAMIENTO DE AGUAS Y REUSO  
DE DESECHOS**

**ELABORADO POR:  
JESUS ANTONIO TRELLES BAUTISTA**

**ASESOR  
Dr. GUY CARVAJAL**

**LIMA - PERÚ**

**2013**

A mi esposa Edith y nuestro hijo Gabriel.  
A mis padres, Manuela y Hernán y a mi hermano Daniel.  
Les dedico esta tesis por su apoyo, confianza y aliento a lo largo del camino y el  
futuro que está por venir.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Guy Carvajal, por su orientación y asesoría durante el desarrollo de la presente tesis.

A Pilar García, por su invaluable apoyo en la investigación, trabajo experimental y análisis de resultados.

A la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería por las brindarme las facilidades para el uso de las instalaciones del Laboratorio N° 20 durante el desarrollo de la parte experimental.

A mis familiares y amigos, que en distintas formas han contribuido en las distintas actividades necesarias para completar la presente tesis.

## RESUMEN

Se estima que al menos 140 millones de personas en el mundo y 250 mil en Perú se ven afectadas por el consumo de agua con concentraciones elevadas de arsénico <sup>(10,11)</sup>. Aun cuando algunas tecnologías convencionales de tratamiento de agua son capaces de remover arsénico, usualmente tienen un costo elevado, su operación es compleja y son difíciles de aplicar a gran escala en países en desarrollo <sup>(26, 40, 66)</sup>. La remoción de metales pesados utilizando materiales naturales ha sido analizada de manera intensiva en las últimas décadas; son numerosos los estudios desarrollados para describir los procesos de biosorción e identificar materiales con alta capacidad de remoción, bajo costo y ampliamente disponibles <sup>(36, 38, 62, 63, 64, 65)</sup>.

En base a experiencias de identificación de materiales naturales con capacidad para remover arsénico del agua <sup>(4, 13, 21, 26, 27, 34, 36, 38, 63, 66)</sup>, en particular los ensayos realizados por la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería en años anteriores <sup>(49, 61)</sup>; la presente tesis analiza la viabilidad de ocho especies vegetales para remover arsénico en medio acuoso e identifica los parámetros que caracterizan su capacidad de biosorción. Las especies analizadas – *Phaseolus vulgaris*, *Oriza sativa*, *Triticum vulgaris*, *Hordeum sativum*, *Linum usitatissimum*, *Morinda citrifolia*, *Theobroma cacao*, *Zea mays* se encuentran disponibles en el medio local, ya sea como productos de consumo directo o materiales de desecho de empresas agroindustriales.

Para cada especie se identificaron los valores de masa y concentración para las cuales se obtuvo la máxima remoción, y su comportamiento se correlacionó con los modelos de cinética de sorción (primer y pseudo-segundo orden) y de

biosorción de solutos simples (isotermas de Freundlich y Langmuir) calculando las constantes que describen dichos modelos. Los análisis se realizaron a través de ensayos en sistemas en lote (sistemas *batch*) con concentraciones de arsénico entre 25 y 1,000  $\mu\text{g/l}$ , con 250  $\mu\text{g/l}$  como concentración utilizada para los ensayos de cinética de biosorción. Estos valores se seleccionaron en base a concentraciones reportadas por fuentes naturales en el sur del Perú y otros lugares donde la contaminación por arsénico ha sido identificada como un problema, y donde la aplicación de sistemas de tratamiento convencional para agua de bebida no es posible dada las limitaciones técnicas y económicas.

Los resultados obtenidos mostraron que todas las especies presentan una apreciable capacidad de remoción, entre 23.1% y 78.9%. Tres de ellas (*Phaseolus vulgaris*, *Hordeum sativum*, *Linum usitatissimum*) se correlacionaron de manera satisfactoria con los modelos de cinética de biosorción de primer y pseudo-segundo orden ( $R > 0.90$ ). Las muestras de *Phaseolus vulgaris* (frijol) y *Hordeum sativum* (cebada) presentaron la mayor capacidad de biosorción de arsénico con respecto a las otras especies analizadas ( $r_{\text{frijol}} = 0.7274$  y  $r_{\text{cebada}} = 0.9856$ ). Dicha biosorción se encuentra descrita de manera satisfactoria por los modelos de biosorción de soluto simple de Freundlich.

Aun cuando las concentraciones finales no satisfacen las guías y normatividad para el agua de bebida, los resultados obtenidos confirman que los materiales analizados pueden remover arsénico en concentraciones menores a 1  $\text{mg/l}$ . Dicha capacidad de remoción puede ser potenciada mediante la modificación física, química y genética de los biosorbentes utilizados.

En dicho contexto, los resultados obtenidos en la presente tesis podrían ser utilizados como base para el desarrollo de procesos de mejoramiento de la capacidad de remoción y de modelos piloto para la remoción de arsénico del agua de bebida. Asimismo, se recomienda analizar su aplicación en la remoción de otros metales pesados en medio acuoso.

## ABSTRACT

It is estimated that more than 250 250 thousand in Peru – and over 140 million people globally –are at risk of consuming water with high arsenic concentration (10, 11). Even when some of the traditional water treatment technologies are capable to remove arsenic, they are usually costly, complex to operate and difficult to apply at large scale in developing countries (26, 40, 66). Heavy metals removal using natural materials has been intensively analysed over the past decades, and numerous studies have been developed to describe biosorption processes and to identify materials with high removal capacity, low cost and widely available (36, 38, 62, 63, 64, 65).

This thesis studies the arsenic removal capacity of eight vegetal species and identifies the parameters characterizing their biosorption capacity. The analysis is based on existing experiences for the identification of natural materials with high capacity to remove arsenic from water (4, 13, 21, 26, 27, 34, 36, 38, 63 and 66); particularly those developed by the Environment Engineering Faculty, Engineering National University in recent years (49, 61). The species analysed were:

*Phaseolus vulgaris*, *Oriza sativa*, *Triticum vulgare*, *Hordeum sativum*, *Linum usitatissimum*, *Morinda citrifolia*, *Theobroma cacao* and *Zea mays*. They are all available in the local Peruvian market either as food products or by-products of agro-industrial processes.

For each of the above mentioned species, the analysis included the identification of the mass and arsenic concentration associated with maximal removal capacity and correlations with the kinetic (first and second order) and unique solute biosorption models (Langmuir and Freundlich's isotherm), by calculating the representative parameters of such models. Batch systems were used for

laboratory tests, using arsenic concentrations between 25 and 100µg/l, being 250µg/l the one used for the kinetic tests. Testing values were selected based on the reported values by natural water sources in southern Peru and arsenic contaminated locations where traditional drinking water treatment systems are not applicable due to technical and economic limitations.

Laboratory results shown that all selected species could remove arsenic; with removal rates between 23.1 and 78.9%. Samples of *Phaseolus vulgaris*, *Hordeum sativum*, *Linum usitatissimum* correlated positively with the first and second order kinetic models ( $R > 0.90$ ). Samples of *Phaseolus vulgaris* and *Hordeum sativum* shown the highest removal capacity among all tested species ( $n_{P.vulgaris} = 0.7274$  y  $n_{H.sativum} = 0.9856$ ); and results correlating with with Freundlich's biosorption model.

Even when final concentrations did not comply with drinking water guidelines and national regulation, results confirm that biosorption by the analysed materials operate with arsenic concentrations lower than 1 mg/l. Such removal capacity could be enhanced by physical, chemical and genetic processes.

The results presented in the following thesis can be used as a basis for the development of processes to enhance the removal capacity of the analysed materials, as well as for water treatment pilots to remove arsenic from drinking water. It is also recommended that the analysed species are tested to identify their removal capacity related to other heavy metals.

## INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>iv</b>
<b>INDICE .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE GRAFICAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I: MARCO TEORICO.....</b>	<b>4</b>
I.1. CONTAMINACION DEL AGUA DE BEBIDA POR ARSENICO Y SU IMPACTO EN LA SALUD PÚBLICA.....	4
I.1.1.- El arsénico y sus efectos sobre la salud .....	4
I.1.2.- Problemática de la contaminación de agua de bebida por arsénico a nivel global, regional y nacional .....	6
I.1.3.- Marco legal sobre la contaminación del agua de bebida.....	14
I.2. REMOCION DE ARSENICO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE BIOSORCIÓN .....	17
I.2.1.- Tecnologías convencionales para la remoción de arsénico .....	17
I.2.2.- La biosorción como proceso alternativo para la remoción de metales pesados del agua .....	23
I.2.3.- Modelación de los procesos de biosorción .....	30
I.2.4.- Ensayos de biosorción de metales pesados en medio acuoso .....	32
<b>CAPÍTULO II: OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
II.1. PROBLEMA PRINCIPAL, HIPOTESIS Y OBJETIVO GENERALES .....	38
II.1.1.- Problema Principal:.....	38
II.1.2.- Hipótesis General: .....	38
II.1.3.- Objetivo General:.....	39
II.2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	39



II.2.1.- Hipótesis específica # 1:.....	39
II.2.2.- Hipótesis específica # 2:.....	39
II.3. VARIABLES Y TECNICAS DE RECOLECCION .....	40
II.3.1. Variables independientes:.....	40
II.3.2. Variables dependientes: .....	40
<b>CAPÍTULO III: MATERIALES Y METODOS .....</b>	<b>41</b>
III.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS .....	41
III.1.1. Especies utilizadas para la preparación de biosorbentes .....	41
III.1.2. Reactivos.....	43
III.1.3. Equipos.....	43
III.1.4. Materiales .....	43
<b>III.2. METODOS Y PROCEDIMIENTOS APLICADOS .....</b>	<b>43</b>
III.2.1.- Preparación de los biosorbentes.....	43
III.2.2.- Preparación de las muestras de arsénico en medio acuoso .....	44
III.2.3.- Procedimiento experimental .....	45
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS.....</b>	<b>49</b>
IV.1. MAXIMAS CAPACIDADES DE REMOCIÓN REPORTADAS. ....	49
IV.2. VALORES MÍNIMOS OBTENIDOS PARA LA CONCENTRACION FINAL DE ARSENICO AL FINAL DE LAS PRUEBAS.....	50
IV.3. CAPACIDAD DE REMOCION EN FUNCION DE LA MASA INICIAL DE SORBENTE .....	50
IV.4. CAPACIDAD DE REMOCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION INICIAL DE ARSENICO .....	52
IV.5. CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE LAS ESPECIES ANALIZADAS .....	54
IV.4. MODELAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN .....	56
<b>CAPÍTULO V: DISCUSION .....</b>	<b>60</b>
V.1. MAXIMA REMOCION EN FUNCION DE LA MASA DE SORBENTE .....	60
V.2. MAXIMA REMOCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION INICIAL DE ARSENICO .....	61
V.3. ANALISIS DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN .....	62
V.4. MODELOS DE BIOSORCIÓN DE SOLUTO SIMPLE.....	63
V.5. CAPACIDADES MAXIMAS DE REMOCION REPORTADAS Y CONCENTRACIONES FINALES MINIMAS ALCANZADAS.....	66
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>

<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>FUENTES DE INFORMACION.....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO 4.....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXO 5.....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Procesos geoquímicos naturales que liberan arsénico en el agua subterránea .....	7
<b>Tabla 1.2.</b> Países en los cuales se ha reportado presencia de arsénico en aguas subterráneas.....	9
<b>Tabla 1.3.</b> Concentraciones máximas permisibles de arsénico (mg/l) según los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua .....	15
<b>Tabla 1.4.</b> Ventajas y desventajas de las principales tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados del agua de bebida .....	22
<b>Tabla 1.5.</b> Factores que afectan la biosorción de contaminantes en pruebas en sistemas en lote.....	29
<b>Tabla 1.6.</b> Modelos de adsorción de solutos simples usados frecuentemente .	31
<b>Tabla 1.7.</b> Ecuaciones de primer y pseudo-segundo orden .....	31
<b>Tabla 1.8.</b> Tipos de biomasas naturales que han sido usadas para la preparación de biosorbentes.....	32
<b>Tabla 1.9.</b> Métodos de modificación de biosorbentes en su estado natural para el mejoramiento de sus capacidades de biosorción .....	34

<b>Tabla 3.1.</b> Especies vegetales utilizadas como biosorbentes .....	40
<b>Tabla 4.1.</b> Máximos porcentajes de remoción reportado por especie .....	48
<b>Tabla 4.2:</b> Mínimas concentraciones finales reportadas por especie.....	49
<b>Tabla 4.3:</b> Porcentajes de remoción en función de la masa de sorbente .....	51
<b>Tabla 4.4:</b> Porcentajes de remoción en función de la concentración inicial de arsénico .....	51
<b>Tabla 4.5:</b> Porcentajes de remoción de arsénico en función del tiempo de exposición en sistema en lote .....	53
<b>Tabla 4.6.</b> Parámetros para las isothermas Freundlich y Langmuir correspondientes al equilibrio de sorción de los sorbentes analizados .....	55
<b>Tabla 5.1.</b> Masas correspondientes a la mayor remoción (g) y porcentajes de remoción reportados para cada una de las especies analizadas .....	59
<b>Tabla 5.2.</b> Concentraciones iniciales ( $\mu\text{g/l}$ ) correspondientes a la mayor remoción y porcentajes de remoción reportados para cada una de las especies analizadas .....	61
<b>Tabla A3.1.</b> Resumen de remociones máximas obtenidas con sustratos varios realizados en la FIA-UNI entre 2006 y 2007 .....	86
<b>Tabla A5.1.</b> Coeficientes de correlación correspondientes al modelo BET y las isothermas de Freundlich y Langmuir para el equilibrio de sorción de los sorbentes analizados .....	94

## LISTA DE GRAFICAS

<b>Gráfica 4.1.</b> Porcentaje de remoción en función de la masa (g) de sorbente utilizado .....	50
<b>Gráfica 4.2.</b> Porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de As ( $\mu\text{g/l}$ ) .....	48
<b>Gráfica 4.3.</b> Porcentaje de remoción en función del tiempo de contacto .....	54
<b>Gráfica 4.4.</b> Resultados obtenidos comparados con isothermas de Freundlich (y Langmuir, cuando aplicable) .....	56
<b>Gráfica 5.1.</b> Cinética de biosorción de primer orden para tres muestras seleccionadas .....	63
<b>Gráfica 5.2.</b> Cinética de biosorción de pseudo-segundo orden para muestras seleccionadas .....	64
<b>Gráfica 5.3.</b> Comparación de las isothermas de Langmuir derivadas de los resultados obtenidos para las distintas especies analizadas.....	65
<b>Gráfica A5.1.</b> Resultados obtenidos comparados con el modelo BET .....	90

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Países en los que se ha reportado presencia de arsénico en agua subterránea o superficial .....	10
<b>Figura 1.2.</b> Mapa de América Latina indicando la ubicación de zonas críticas de contaminación por arsénico (>50 µg/l) en aguas subterráneas y superficiales....	12
<b>Figura 1.3.</b> Mecanismos de biosorción .....	27
<b>Figura 1.4.</b> Diagrama esquemático de los diferentes procesos para la preparación de biosorbentes usando biomasas naturales .....	33
<b>Figura 3.1.</b> Especies vegetales utilizadas para preparación de biosorbentes ....	41
<b>Figura 3.2.</b> Preparación de biosorbentes .....	43
<b>Figura 3.3.</b> Equipo de prueba de jarras acondicionado para las pruebas de remoción de arsénico en medio acuoso.....	45
<b>Figura 3.4.</b> Filtrado y acondicionamiento de muestras finales .....	45

## INTRODUCCION

La contaminación del agua por arsénico es un problema de salud pública global que afecta a 140 millones de personas en el mundo <sup>(43, 44)</sup>. En el Perú, se estima que el número de personas expuestas supera los 250 mil, alrededor del 1% de la población nacional; con reportes recientes de fuentes subterráneas con niveles elevados de arsénico en comunidades rurales en el sur del país <sup>(10, 11)</sup>.

La ingesta prolongada de arsénico a través del agua de bebida produce efectos en los sistemas orgánicos, incluyendo el cáncer, particularmente de piel, vejiga y pulmones. Además del cáncer, otros signos de arsenicismo crónico incluyen lesiones cutáneas, neuropatía periférica y enfermedad vascular periférica <sup>(6, 23, 69)</sup>.

La única forma de evitar estos efectos, e incluso revertirlos cuando el arsenicismo se encuentra en sus primeras etapas, es el consumo de agua libre de arsénico, mediante el uso de fuentes no contaminadas o la remoción del arsénico del agua antes que esta sea consumida <sup>(6,45)</sup>.

Las tecnologías convencionales de tratamiento de agua presentan eficiencia limitada y costo elevado; y aun cuando existen tecnologías de tratamiento avanzado más eficientes en la remoción de arsénico, la complejidad de estas hace difícil que se puedan implementar a nivel local <sup>(26,40, 66)</sup>. Particularmente en aquellas áreas rurales donde el agua subterránea contaminada por arsénico es la única fuente disponible, la situación es aún más crítica. En estas localidades, los sistemas centralizados generalmente no existen dado que incluso las tecnologías convencionales de tratamiento no son aplicables debido a su complejidad y costo <sup>(11, 39,41)</sup>.

En los últimos años se vienen desarrollando tecnologías alternativas para la remoción de metales pesados ofreciendo opciones viables, sostenibles y de bajo costo <sup>(36)</sup>. La biosorción es un mecanismo que ha reportado resultados efectivos y para la cual distintos materiales (incluidos los residuos agroindustriales) han demostrado ser viables para el tratamiento de agua <sup>(18, 36, 65)</sup>.

La situación problemática que sustenta la presente tesis ha sido definida como la necesidad de identificar métodos y materiales alternativos para la remoción del arsénico del agua que sean potencialmente accesibles a aquellas comunidades que debido a sus escasos recursos técnicos y económicos no pueden costear ningún método de tratamiento de agua <sup>(1, 26, 49, 63, 66)</sup>. De manera particular en el Perú, esta necesidad se ve agudizada por el incremento en el reporte de fuentes de agua subterráneas y superficiales con concentraciones de arsénico superiores a los recomendados por la Organización Mundial de la Salud y la normatividad peruana vigente, especialmente en aquellas comunidades en las cuales estas fuentes contaminadas constituyen la única fuente de agua para consumo accesible <sup>(9,11, 12, 44)</sup>.

De manera específica, el problema que se aborda se articula como: ¿existen, accesibles en el mercado peruano, materiales naturales con potencial para remover arsénico del agua de bebida que se correlacionen con los modelos de biosorción existentes? Para responder a esta pregunta, la presente tesis aporta en la identificación de especies vegetales viables para la remoción de metales pesados del agua mediante el análisis de la capacidad de remoción de ocho especies vegetales para la biosorción de arsénico y su correlación con los modelos de biosorción utilizados para describir de este fenómeno.

El documento aborda, en el Capítulo I, la revisión de la problemática a nivel global, regional y nacional; las guías y normatividad sobre calidad de agua para bebida a nivel nacional e internacional; así como las opciones y tecnologías existentes para la remoción de metales pesados del agua.



En el Capítulo II se estipulan los objetivos de la investigación complementados con la matriz de consistencia incluida en el Anexo 4. El Capítulo III lista los métodos, materiales, insumos y equipos utilizados en el desarrollo experimental. El Capítulo IV muestra los resultados obtenidos, los cuales son discutidos en el Capítulo V. En la parte final del documento se presentan las Conclusiones y Recomendaciones en el contexto de la presente investigación y con miras a que estos resultados puedan ser usados en posteriores análisis para determinar la factibilidad del uso de dichos materiales a escala piloto o implementación en terreno.

EL TESISISTA

## **CAPÍTULO I: MARCO TEORICO**

### **I.1. CONTAMINACION DEL AGUA DE BEBIDA POR ARSENICO Y SU IMPACTO EN LA SALUD PÚBLICA**

#### **I.1.1.- El arsénico y sus efectos sobre la salud**

La toxicidad aguda del arsénico en altas concentraciones ha sido conocida y documentada por siglos; asimismo se tiene documentado su uso en concentraciones reducidas para el tratamiento de enfermedades como sífilis, malaria, cólera e incluso leucemia <sup>(46)</sup>. La identificación de los efectos a la salud a largo plazo asociados con la exposición a muy bajas concentraciones es reciente, siendo los primeros indicios de ello derivados de sus diferentes usos medicinales <sup>(40, 68)</sup>. La forma de arsénico más tóxica es la arsina ( $\text{AsH}_3$ ), un compuesto gaseoso, inodoro e inflamable; seguido por los arsenitos ( $\text{As III}$ ), arseniatos ( $\text{As V}$ ) y compuestos de arsénico orgánico <sup>(68)</sup>.

La exposición humana al arsénico puede darse por ingestión, inhalación o adsorción a través de la piel. Con excepción de aquellos individuos con exposición ocupacional al arsénico, la ruta de exposición más importante es a través de la ingesta de alimentos y agua de bebida <sup>(40, 68)</sup>. La mayoría del arsénico ingerido es excretado a través de la orina, heces, piel, cabello, uñas y respiración. En casos de ingesta excesiva, una parte del arsénico es depositado en los tejidos causando la inhibición de la actividad enzimática celular <sup>(2)</sup>.

El arsénico produce efectos en una amplia gama de sistemas orgánicos en humanos y hasta el momento no se ha demostrado ningún rol biológico o como elemento esencial. Su toxicidad aguda en humanos es predominantemente una función de su tasa de remoción del cuerpo <sup>(68, 69)</sup>.

- A. Efectos a corto plazo:** La ingesta de dosis elevadas de arsénico puede derivar en síntomas agudos como el síndrome gastrointestinal, seguido de fallas multi-orgánicas –incluyendo falla renal, respiratoria, cardiovascular y de las funciones cerebrales – y muerte posterior.
- B. Efectos a largo plazo:** Los efectos de la exposición prolongada a bajas concentraciones de arsénico, tanto de manera ocupacional como por consumo a través de la comida y agua de bebida, ha sido analizada y demostrada. Estos efectos crónicos incluyen cáncer en varios órganos, en particular la piel, vejiga y pulmones. En varias partes del mundo las enfermedades producidas por arsénico constituyen un problema de salud pública <sup>(37)</sup>.

El **arsenicismo** se ha definido como la toxicidad crónica, clínica o subclínica, debido al alto nivel de arsénico en el cuerpo. Basados en los casos presentados, se identifican cuatro etapas <sup>(6, 45)</sup>:

- **Preclínico:** el paciente no muestra síntomas, pero el arsénico (metabolitos) puede detectarse en muestras de tejido y orina.
- **Clínico:** etapa con efectos en la piel, con oscurecimiento de la piel (melanosis) comúnmente en las palmas de las manos. También se pueden presentar manchas oscuras en el pecho, espalda, extremidades y encías. Un síntoma más serio es la queratosis o endurecimiento de la piel en forma de nódulos sobre las palmas y las plantas de las manos y los pies. La OMS estima que cuando se ha llegado a esta etapa se ha tenido una exposición al arsénico de 5 a 10 años.
- **Complicaciones clínicas:** síntomas clínicos más pronunciados y afectación de los órganos internos. Estudios han reportado dilatación del hígado, los riñones y el bazo. También se han vinculado la conjuntivitis, bronquitis y diabetes.
- **Malignidad:** desarrollo de tumores o cánceres que afectan la piel u otros órganos. En esta etapa, la persona afectada puede desarrollar gangrena o cáncer de piel, pulmón o vejiga.

En las dos primeras etapas, si el paciente reemplaza la fuente de agua de bebida por una libre de arsénico, su recuperación es casi completa. En algunos casos, la reversibilidad puede darse incluso en la tercera etapa. La cuarta etapa es irreversible

En 2004, el Centro Internacional para la Investigación sobre Cáncer (CIIC, e IARC por sus siglas en inglés) concluyó que “existe evidencia suficiente de que el arsénico en el agua de bebida causa cáncer de vejiga, pulmón y piel en humanos” <sup>(23)</sup>. Actualmente, el CIIC clasifica a los compuestos inorgánicos de arsénico en el Grupo I (cancerígenos para el ser humano) <sup>(69)</sup>.

En las últimas décadas se ha identificado arsénico en el agua subterránea usada para consumo directo en países de todos los continentes, convirtiéndose en un problema de salud pública global. Cientos de millones de personas, en su mayoría en países en desarrollo, consumen a diario agua con concentraciones de arsénico muchas veces mayores a 10 microgramos por litro (10µg/l), el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) <sup>(43, 44)</sup>.

### **I.1.2.- Problemática de la contaminación de agua de bebida por arsénico a nivel global, regional y nacional**

El arsénico (As) es un metaloide ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Aunque en estado elemental no es soluble en agua, sus sales presentan un amplio rango de solubilidad dependiendo del pH y el ambiente iónico <sup>(68)</sup>. El arsénico es introducido en el agua a través de la disolución de rocas y depósitos naturales en el suelo, minerales de hierro provenientes de efluentes industriales (incluyendo desagües industriales) y por deposición atmosférica <sup>(2, 69, 70)</sup>. La liberación del arsénico del suelo puede verse afectada por la humedad, pH, temperatura, solubilidad, características redox de las especies de arsénico presentes y su reactividad con el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O <sup>(2)</sup>.

La contaminación por arsénico por causas no naturales se da como parte del procesamiento de materiales geológicos como el carbón y otros minerales. En minería, la contaminación puede ocurrir por la disposición inapropiada de los desechos ricos en minerales sulfúricos. Cuando se encuentran expuestos al aire y al agua de lluvia, los sulfuros se oxidan y producen drenaje ácido de mina, rico en sulfatos que a menudo contienen altas concentraciones de arsénico. La contaminación del aire por arsénico se da debido a la fundición de minerales sulfúricos. El arsénico contenido en el aire puede ser inhalado, pero también se acumula como sedimento en el suelo, de donde puede ser recogido por cultivos o ingresar en los cuerpos de agua a través del agua de escorrentía. A nivel global, la quema de carbón ha sido la mayor fuente de arsénico en el aire de origen humano <sup>(35)</sup>.

En el agua, el arsénico suele ser encontrado de manera natural en una de cuatro formas o compuestos químicos que ocurren en entornos geológicos y climáticos más o menos predecibles y que están asociados con mecanismos de movilización definidos <sup>(44)</sup>.

**Tabla 1.1.** Procesos geoquímicos naturales que liberan arsénico en el agua subterránea

<b>Proceso</b>	<b>Condiciones/características geoquímicas</b>	<b>Ambiente geológico generalizado</b>
<b>Disolución reductiva</b>	Agua subterránea anóxica (ausencia o bajos niveles de oxígeno disuelto), bajos niveles de nitratos y sulfatos disueltos; pH~7; alto contenido de hierro y manganeso, amonio y bicarbonato	Sedimentos holocenos depositados en áreas de inundación en ríos que fluyen a través de cadenas montañosas geológicamente recientes.

<b>Proceso</b>	<b>Condiciones/características geoquímicas</b>	<b>Ambiente geológico generalizado</b>
<b>Desorción alcalina</b>	Agua subterránea con presencia de oxígeno, nitratos o sulfatos disueltos; pH>8; bajos niveles de hierro y manganeso. Pueden darse niveles elevados de otros iones como F, B, Mo, Se.	Depósitos aluviales y acuíferos en lecho rocoso.
<b>Oxidación de sulfuros</b>	Agua subterránea con presencia de oxígeno disuelto; pH<7 (1-6); altos niveles de sulfatos. Ocurre cuando minerales con azufre se encuentran expuestos al oxígeno, a menudo al nivel freático. Producen aguas típicamente ácidas y ricas en sulfatos, pero no necesariamente con altos contenidos de hierro.	Áreas donde existe mineralización, a menudo asociado con otros metales como estaño, oro, etc.
<b>Geotermales</b>	Aguas subterráneas con altas temperaturas; alto contenido de cloruros	Áreas de actividad geotermal (geológicamente activas), a menudo asociadas con rocas volcánicas

Adaptado de: Arsenic Primer: Guidance for UNICEF Country Offices (UNICEF, 2008) y Arsenic Pollution: A global synthesis (Ravenscroft et al, 2009).

**A. Contaminación del agua por arsénico a nivel mundial.** Se estima que más de 140 millones de personas en al menos 70 países se encuentran expuestas a concentraciones de arsénico superiores a los 10 µg/l en el agua de bebida. De manera similar, más de 50 millones de personas consumen – o han consumido – agua de bebida con más de 50 µg/l <sup>(43, 44)</sup>. Desde mediados de los noventa, se han reportado aguas con concentración de arsénico superiores a los niveles arriba mencionados en todos los continentes <sup>(40)</sup>.

**Tabla 1.2.** Países que han reportado arsénico en aguas subterráneas

<b>Continentes</b>	<b>País</b>
<b>Asia</b>	Afganistán, Arabia Saudita, Bangladesh, Camboya, China, Filipinas, India, Irán, Japón, Kazajstán, Laos, Malasia, Mongolia, Myanmar, Nepal, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia, Taiwán, Turquía, Vietnam.
<b>América</b>	Alaska, Argentina, Canadá, Chile, Dominica, El Salvador, Estados Unidos de América, Honduras, México, Nicaragua, Perú
<b>Europa</b>	Alemania, Austria, Bélgica, Croacia, Dinamarca, España, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Italia, Republica Checa, Rumania, Rusia, Reino Unido, Serbia, Suecia, Suiza.
<b>África</b>	Camerún, Etiopía, Ghana, Nigeria, Sudáfrica, Zimbabue
<b>El Pacífico</b>	Australia, Nueva Zelanda

Adaptado de Arsenic in Drinking Water (Petrusevski et al, 2007), complementado con información contenida en Arsenic Pollution: A global synthesis (Ravencroft et al, 2009). Una lista exhaustiva y mapas de países y regiones afectadas por la contaminación de arsénico en agua subterráneas puede encontrarse en *Predicting the global extent of arsenic pollution of groundwater and its potential impact on human health*. (Ravencroft, 2007) y *Arsenic Pollution: A global synthesis* (Ravencroft et al, 2009).

Hasta hace algunas décadas el envenenamiento por arsénico era identificado como un fenómeno local, sin embargo ahora se le reconoce como un problema de salud pública global. En cerca de la mitad de los países donde se ha identificado arsénico como contaminante en el agua de bebida, este ha sido descubierto en los últimos 15 años, muchas veces de manera accidental o al investigar la causa de enfermedades locales, lo cual sugiere que muchos otros casos de contaminación similar podrían ser descubiertos en el futuro <sup>(43)</sup>.

En particular para las pequeñas comunidades que se abastecen de fuentes subterráneas, la presencia de arsénico en dicha fuente implica un problema crónico debido a los limitados recursos con los que

cuentan que no les permiten acceder a sistemas de tratamiento para remover el arsénico o acceder a fuentes alternativas.



**Figura 1.1.** Países en los que se ha reportado presencia de arsénico en agua subterránea o superficial. Tomado de: *Worldwide extent of arsenic problem en Arsenic in Drinking Water (Petrusevski et al, 2007)*.

**Contaminación por arsénico en Bangladesh e India.** El caso más serio de afección a la salud debido a la ingesta de arsénico en agua de bebida se dio lugar en Bangladesh y Bengal del Oeste, India.

En la década de 1970 y 1980, UNICEF y otras agencias internacionales apoyaron la instalación de más de cuatro millones de pozos de bomba manual en Bangladesh, con el objeto de mejorar el acceso al agua de bebida y reducir la mortalidad infantil. Años después, aun en los 80s, empezaron a reportar casos de arsenicosis en Bengal del Oeste y luego Bangladesh, los mismos que fueron luego, en 1993, relacionados con el agua de los pozos previamente instalados <sup>(51)</sup>.

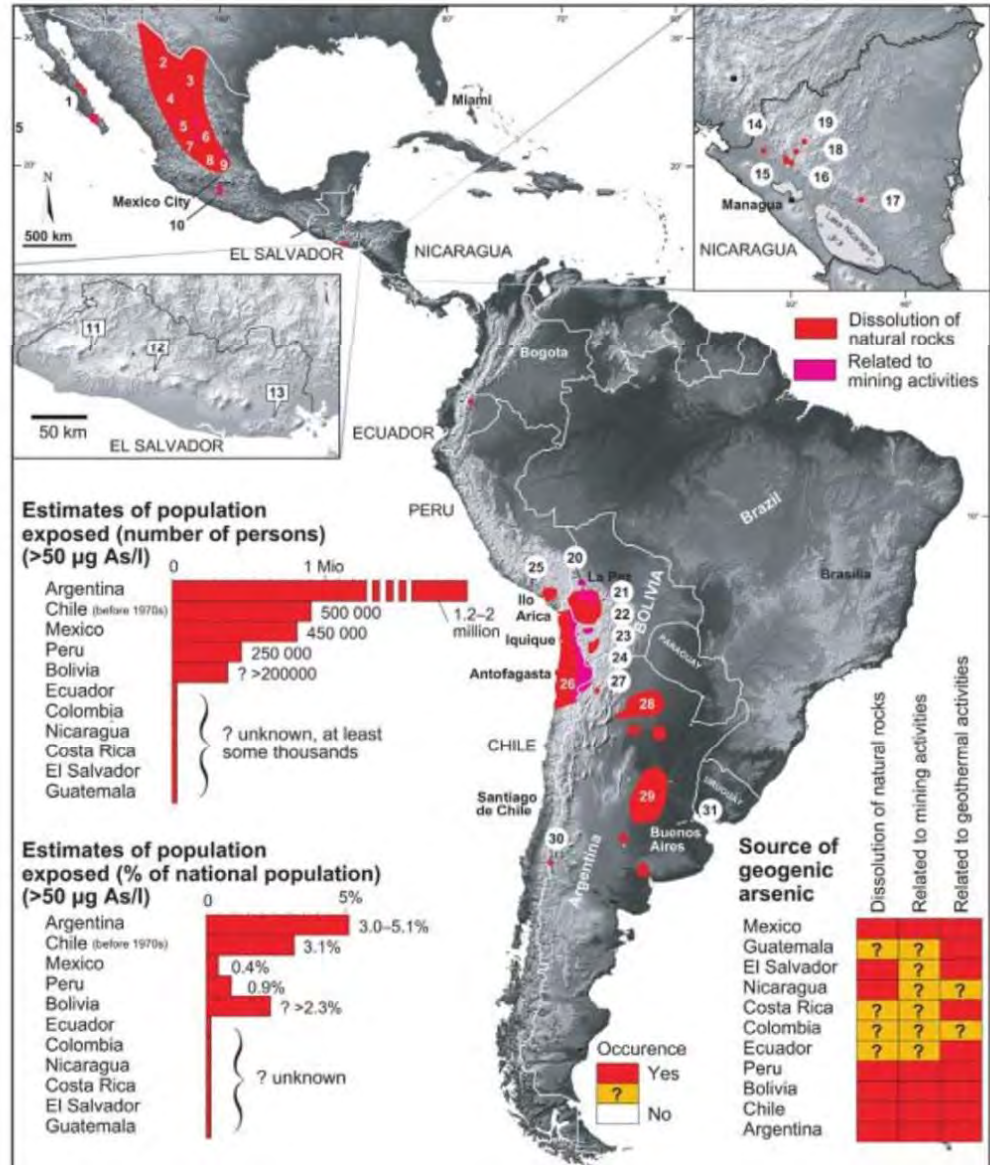


Para el 2008, como parte de los trabajos de mitigación realizado en la zona afectada, UNICEF reportó que 4.75 millones (55%) de los 8.6 millones de pozos en Bangladesh habían sido analizados para determinar la presencia de arsénico. De estos, 1.4 millones fueron encontrados con niveles de arsénico por sobre los 50 µg/l (límite máximo para la presencia de arsénico en agua de bebida según la normatividad bangladesí) y pintados de rojo para indicar a las comunidades que los mismos no eran seguros para usar como agua de bebida. Luego del mapeo nacional de los pozos en Bangladesh, un creciente número de actividades para la mitigación de arsénico vienen siendo incluidas de manera transversal en los programas de agua y saneamiento a nivel nacional; incluyendo los programas de UNICEF orientados directamente al problema de arsenicosis, análisis de nuevas tecnologías para su remoción y la efectividad y aceptación social de los filtros de remoción de arsénico a nivel local <sup>(55)</sup>.

**B. Contaminación por arsénico en América Latina.** En los países de América Latina, aproximadamente 4.8 millones de personas se encuentran expuestas a arsénico en el agua de bebida, siendo Argentina, Chile, México, El Salvador, Nicaragua, Perú y Bolivia los países más afectados. La magnitud de la contaminación por arsénico en países como México y Argentina es tal que se le considera como un problema de salud pública nacional. En otros países de América Latina, la posible existencia de arsénico en el agua subterránea viene siendo evaluada recientemente, por lo que el número de personas expuestas a este problema podría seguir aumentando <sup>(10, 11, 35)</sup>.

Generalmente, el arsénico en las fuentes de agua para consumo humano en América Latina se debe a factores naturales de origen geológico relacionados con la actividad volcánica de la cordillera de los Andes (Argentina, Bolivia, Chile y Perú) y su continuación en Centroamérica (Nicaragua, México, El Salvador) <sup>(48)</sup>. A estos se suman otras actividades antropogénicas como la explotación minera y la refinación de metales por fundición (Bolivia, Chile y Perú), procesos

electrolíticos para la producción de metales de alta calidad como cadmio y cinc (Brasil) y en menor proporción en la agricultura y el empleo de plaguicidas arsenicales orgánicos (México) <sup>(10, 11)</sup>.



**Figura 1.2.** Mapa de América Latina indicando la ubicación de zonas críticas de contaminación por arsénico (>50 µg/l) en aguas subterráneas y superficiales.

Tomado de *Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwater of Latin America* (Bundschuh et al, 2009) en *Natural Arsenic in Groundwater in Latin America*, CRC Press/Balkema.

Aun cuando los primeros reportes sobre la presencia de arsénico en agua y sus efectos en las poblaciones de América Latina datan desde

la década de 1970 e incluso antes, en los últimos 15 años el estudio de la presencia de arsénico en estos países se ha incrementado. El anexo 1 presenta un resumen de la problemática de la contaminación por arsénico en el agua de bebida en países de América Latina y sus efectos en la salud.

**C. Contaminación por arsénico a nivel nacional:** Se estima que, en el Perú, el número de personas expuestas a concentraciones de arsénico superior a los niveles recomendados en el agua supera los 250 mil <sup>(10, 11)</sup>. Aun cuando los casos de contaminación reportados se dan en varias regiones del país, los más relevantes se presentan en los departamentos del sur del país, relacionados con la actividad volcánica de la zona. Otros casos relacionados con la actividad humana, reportados en los últimos años, se asocian principalmente a las actividades minero-metalúrgicas <sup>(10, 11, 12, 61)</sup>.

En la cuenca del río Rímac, la presencia de arsénico en concentraciones superiores a los 10 µg/l se ha confirmado en el río, pozos y manantiales. Esta se encontraría asociada a las actividades minero-metalúrgicas de la cabecera, y las industrias en la parte baja de la cuenca <sup>(22, 25)</sup>. Otras fuentes de agua contaminadas debido a la actividad humana se han reportado en los departamentos de Huancavelica y Junín (río Yauli), principalmente en zonas de explotación de plomo, plata, cobre y zinc, donde se identificaron concentraciones de hasta 462 µg/l de arsénico total <sup>(16, 24)</sup>.

En cuanto a las fuentes de agua con arsénico de origen natural, su reporte se ha dado de manera incremental en años recientes tanto en fuentes subterráneas y superficiales. Diversas fuentes de agua usadas por las poblaciones de los departamentos de Tacna (ríos Toquela, Aruma, Ancoma, Caplina, Locumba, Sama, Callazas y Salado, laguna Aricota), Puno (río Callacame y pozos) y Moquegua (particularmente Ilo, que se abastece de las aguas de la laguna Aricota) han reportado concentraciones de arsénico de alrededor de 0.2 mg/l (200 µg/l)

llegando hasta niveles tan altos como 0.388 mg/l (388 µg/l); 20 y casi 40 veces mayor que la recomendación de OMS y la normatividad nacional (10 µg/l) <sup>(9,11, 12, 44)</sup>.

Reportes de la OPS/OMS indican la presencia de arsénico por encima de los 0.18 mg/l (180 µg/l) en pozos perforados en los últimos 8 años, lo cual ha sido confirmado por determinaciones de la Dirección Regional de Salud de Puno y otras Organizaciones No Gubernamentales (ONGs) en 2009 donde se reportaron niveles entre 60 y 900 µg/l <sup>(9, 10, 11)</sup>. En estos casos, las comunidades afectadas carecen de los recursos económicos y técnicos para instalar sistemas de remoción de arsénico por lo que consumen el agua de los pozos anteriormente mencionados de manera directa, con los riesgos a la salud que esto implica.

Además de las fuentes de agua natural, el agua potable (tratada) suministrada por diversas empresas prestadoras de servicio en el país también reporta niveles de arsénico elevados. En 2004, el reporte de análisis de calidad de agua potable de empresas prestadoras del Perú entre 1995 y 2003 indicaba que cinco de las doce empresas prestadoras analizadas a nivel nacional presentaron concentraciones de arsénico promedio superiores a los 10 µg/l: SEDAPAL (Lima), SEDAPAR (Arequipa), SEDAJULIACA (Juliaca), EPS Ilo (Ilo) y EPS Tacna (Tacna). Cuatro de estas empresas se ubican en los departamentos del sur del Perú <sup>(54, 61)</sup>.

### **I.1.3.- Marco legal sobre la contaminación del agua de bebida.**

A nivel mundial, las Guías para la Calidad de Agua Potable de la Organización Mundial de la Salud, en su más reciente edición (Cuarta edición, a la fecha disponible solamente en idioma inglés) indican un valor provisional guía de 0.01 mg/l (10 µg/l). Este valor ha sido designado como provisional sobre la base de la existencia de incertidumbres en torno a la evaluación de riesgos relativos a la capacidad cancerígena del

arsénico, el límite práctico de cuantificación y la efectividad del tratamiento para eliminar arsénico del agua de consumo <sup>(37, 70)</sup>.

En Estados Unidos de América, la concentración máxima de arsénico en agua de bebida es de 10 partes por billón (ppb) [1 ppb <> 0.01 mg/l <> 10 µg/l], adoptado por la Agencia de Protección Ambiental (USEPA, por sus siglas en inglés) en 22 de enero del 2001 <sup>(58)</sup>.

A nivel nacional, los Estándares de Calidad Ambiental para Agua (Decreto Supremo N°002-2008-MINAM) incluyen al arsénico dentro los parámetros inorgánicos indicados para las cuatro categorías de agua contempladas, siendo los valores de concentración máxima indicados entre 0.01 mg/l (10 µg/l) para fuentes destinadas para agua de bebida y 0.05 mg/l (50 µg/l) para las aguas para conservación del ambiente acuático <sup>(31)</sup>.

**Tabla 1.3.** Concentraciones máximas permisibles de arsénico (mg/l) según los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua.

<b>Categorías / Sub-categorías</b>	<b>As (mg/l)</b>
<b>Categoría 1: Uso poblacional y recreacional</b>	
<i>Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable</i>	
A1: Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	0.01
A2: Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	0.01
A3: Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	0.05
<i>Aguas superficiales destinadas para recreación</i>	
B1: Contacto primario	0.01
B2: Contacto secundario	**
<b>Categoría 2: Actividades marino costeras</b>	
C1: Extracción y cultivo de moluscos bivalvos	0.05
C2: Extracción y cultivo de otras especies microbiológicas	0.05
C3: Otras actividades	0.05
<b>Categoría 3: Riesgo de vegetales y bebida de animales</b>	
<b>0.05</b>	
<b>Categoría 4: Conservación del ambiente acuático</b>	
<i>Lagunas y lagos</i>	<i>0.01</i>
<i>Ríos</i>	
Costa y Sierra	0.01
Selva	0.05

<b>Categorías / Sub-categorías</b>	<b>As (mg/l)</b>
<i>Ecosistemas marino costeros</i>	
Estuarios	0.05
Marinos	0.05

\*\* Se entenderá que para esta sub-categoría, el parámetro no es relevante, salvo casos específicos que la Autoridad competente lo determine

Adaptado de: Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua. Anexo 1.

Del mismo modo, el arsénico se considera dentro de los parámetros (inorgánicos) adicionales de control obligatorio (PACO) en el Reglamento para la Calidad de Agua para Consumo Humano (DS N° 031-2010-SA). En este mismo reglamento se establece cómo límite máximo permisible (LMP) el valor de 0.01 mg/l (10 µg/l); indicándose además que los sistemas existentes deberán incluir en sus Planes de Adecuación Sanitaria el plazo para lograr este LMP como parte de su tratamiento <sup>(14)</sup>.

Finalmente, el Valor Máximo Admisible (VMA) (DS N° 021-2009-VIVIENDA) para la descarga de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario para el arsénico es de 0.5 mg/l de arsénico, según lo establecido por el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento <sup>(32)</sup>

## I.2. REMOCION DE ARSENICO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE BIOSORCIÓN

### I.2.1.- Tecnologías convencionales para la remoción de arsénico

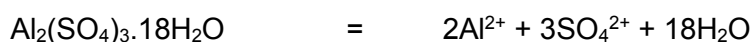
En las últimas décadas, diversos métodos han sido desarrollados para la remoción de iones metálicos del agua de bebida, tanto bajo condiciones de laboratorio como aplicadas en terreno. Estos métodos de remoción se basan principalmente en procesos físicos, químicos y biológicos. Entre las tecnologías más comúnmente utilizadas para la remoción de metales pesados del agua se encuentran <sup>(26, 40, 63, 66)</sup>.

**A. Precipitación química y filtración.** La precipitación de los metales se alcanza mediante la adición de coagulantes como la alúmina, cal, sales de hierro y otros polímeros orgánicos.

La adsorción y co-precipitación con metales hidrolizantes como aluminio y hierro es la técnica de tratamiento más comúnmente utilizada para este fin <sup>(13, 20, 29, 30)</sup>. Las posibles ecuaciones de coagulación con aluminio y hierro se describen a continuación <sup>(1)</sup>:

#### Aluminio

*Disolución de aluminio:*



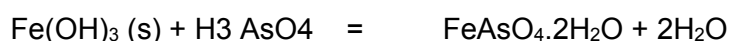
*Precipitación de aluminio (acídico):*

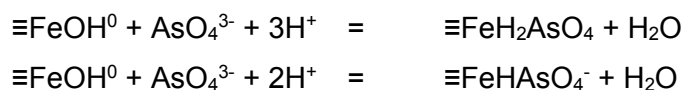


*Co-precipitación (No estequiométrica, producto no definido):*



#### Hierro





Donde  $[\equiv\text{FeOH}^0]$  representa los sitios de la superficie del óxido.

El precipitado formado luego de la coagulación o la oxidación in-situ del hierro y manganeso presente en el agua puede ser removido por sedimentación, seguida de filtración rápida en arena, filtración directa o micro filtración.

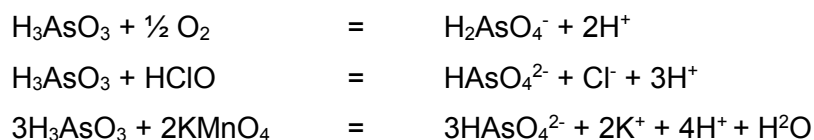
La coagulación con sales de hierro y aluminio y ablandamiento con cal ha sido considerada el proceso más costo-efectivo para remover el arsénico del agua y cumplir las regulaciones estándares primarias para el agua de bebida. Aun cuando la oxidación del As (III) a As (V) y remoción usando uno de los procesos anteriormente descritos ha sido recomendada en años anteriores <sup>(57, 67)</sup>; la misma presenta limitaciones cuando la concentración inicial de arsénico es relativamente baja.

La eficiencia del proceso depende de un número de factores que incluyen la facilidad de hidrolizar el ion metálico, la naturaleza del estado de oxidación, el pH, la presencia de otros complejos formadores de iones, el tiempo de permanencia, el grado de agitación y las características de sedimentación y filtrado del precipitado. Las limitaciones de este método incluyen la diferencia entre los pH óptimos para la formación de hidróxidos metálicos que pueden conllevar a problemas en el tratamiento de los efluentes conteniendo iones metálicos combinados. La variabilidad en la solubilidad de hidróxidos metálicos a un pH fijo es otro punto en contra <sup>(26)</sup>.

**B. Reducción química.** La mayoría de los métodos de tratamiento son efectivos en remover arsénico en su forma pentavalente, de allí que sea necesario un proceso de oxidación como pre-tratamiento para convertir el arsenito a arsenato. El arsenito puede ser oxidado con



oxígeno, ozono, cloro, hipoclorito, permanganato, peróxido de hidrógeno, entre otros; de los cuales el oxígeno atmosférico, hipoclorito y permanganato son comúnmente usados en países en desarrollo <sup>(1)</sup>.



**C. Intercambio iónico.** Este proceso es normalmente usado para la remoción de un catión o anión no deseado del agua. Para el caso de los cationes estos son generalmente intercambiados por  $\text{H}^+$  o  $\text{Na}^+$ . Las resinas de intercambio iónico son mayormente polímeros sintéticos que contienen un grupo iónico activo como el  $\text{SO}_3\text{H}$  y se encuentran disponibles de manera selectiva para ciertos iones metálicos; aunque otros materiales naturales como las zeolitas también pueden ser usados como medio de intercambio iónico. A medida que la capacidad de la resina se agota, esta necesita ser regenerada.

El intercambio iónico de arsénico y las ecuaciones de regeneración utilizando sal común como agente de regeneración son <sup>(1)</sup>.

*Intercambio de arsénico:*



*Regeneración*



*Donde R simboliza la resina de intercambio iónico*

Las limitaciones en el uso de intercambio iónico para el tratamiento de efluentes inorgánicos son principalmente su alto costo y los requerimientos de sistemas de pre-tratamiento adecuados. El

intercambio iónico es capaz de alcanzar concentraciones de iones metálicos en el rango de partes por millón, sin embargo en presencia de altas cantidades de iones competidores mono y bivalentes como el sodio y calcio, el intercambio iónico es prácticamente inefectivo.

**D. Procesos de membrana.** Los procesos de membrana pueden remover toda clase de sólidos disueltos, incluidas las sales de arsénico, a través de filtración, repulsión eléctrica, ósmosis inversa, electrodiálisis y adsorción de compuestos afines al arsénico <sup>(1, 40)</sup>. Estos procesos involucran la concentración iónica mediante el uso de una membrana selectiva con una fuerza motriz específica.

La viabilidad de la micro-filtración y la ultrafiltración como técnicas para la remoción de arsénico es altamente dependiente del tamaño y distribución de las partículas afines al arsénico que se encuentren en el agua. Las membranas de nano-filtración son capaces de remover porciones significativas de los compuestos de arsénico disueltos en aguas naturales.

En el caso de la osmosis inversa se emplea una diferencia de presiones para iniciar el transporte de solventes a través de una membrana semipermeable en respuesta a una corriente aplicada a electrodos. Esta es una tecnología probada y efectiva para la remoción de constituyentes disueltos <sup>(40)</sup>.

Debido a que el arsénico en aguas subterráneas se encuentra en un 80 a 90% disuelto, los procesos de membrana son técnicamente aplicables para la remoción de arsénico en el agua de bebida <sup>(4, 50)</sup>; sin embargo su aplicación es limitada debido a su sensibilidad a una gran variedad de contaminantes y características del agua a tratar, lo cual hace necesario un pre-tratamiento para la remoción de sólidos suspendidos. Por otro lado, estos métodos son costosos, sofisticados y requieren un alto nivel de *expertise* técnico para ser operados, limitando su uso a gran escala a nivel local y en países en desarrollo.

**E. Adsorción.** La adsorción involucra el uso de un medio granular adsorbente para la remoción selectiva del arsénico en el agua con o sin ajuste de pH y con o sin regeneración del medio. Muchos medios filtrantes granulares adsorbentes han mostrado una alta eficiencia en la remoción de arsénico del agua. Estos medios incluyen la alúmina y carbón activados – recubiertos con óxido de hierro – y otros medios comerciales derivados. Estas tecnologías son consistentemente capaces de remover arsénico del agua por debajo de los niveles requeridos por los estándares nacionales e internacionales y las recomendaciones globales <sup>(39, 41)</sup>.

Comparado con la precipitación, es más probable que la efectividad de la adsorción se vea afectada por las características y contaminantes en el agua a tratar, sin embargo los costos de operación y mantenimiento tienden a ser menores y requieren menor capacidad técnica para operarlos, tal como observado en sistemas pequeña escala que usan esta tecnología. Por ello, la adsorción y el intercambio iónico suelen ser usados en sistemas de tratamiento relativamente pequeños cuando el arsénico es el único contaminante a tratar, o como un proceso auxiliar para tratamiento de los efluentes de sistemas más grandes.

#### **I.2.1.1.- Ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados en medio acuoso.**

Aunque la precipitación metálica usando álcalis de bajo costo como la cal han sido las opciones preferidas, otras tecnologías de separación empiezan a ser más favorables. Dado que requiere ajuste de pH, que la precipitación es no-selectiva y que cualquier compuesto de hierro presente en el líquido efluente será inicialmente precipitado, la precipitación produce una gran cantidad de lodo cuya disposición será necesaria. Además del volumen, la toxicidad de estos lodos es otro problema a considerar, como en el caso del lodo de hidróxido metálico

que resulta del tratamiento de aguas residuales de la industria galvanoplástica, que ha sido clasificado como residuo peligroso <sup>(26)</sup>.

De manera general, los métodos convencionales son inefectivos en la remoción de bajas concentraciones de metales pesados debido a que los mismos no son selectivos. En el caso de la precipitación química y el tratamiento electroquímico, estos pasan a ser inefectivos cuando la concentración del ion metálico se encuentra entre 1 y 100 mg/l.

Por otro lado, el intercambio iónico, las tecnologías de membrana y los procesos de adsorción con carbón activado son demasiado costosos para el tratamiento de grandes cantidades de agua y aguas residuales que contienen metales pesados en bajas concentraciones y por ello presentan limitaciones al ser usados a gran escala <sup>(66)</sup>.

**Tabla 1.4.** Ventajas y desventajas de las principales tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados del agua de bebida

Método	Ventaja	Desventaja
<b>Coagulación y filtración</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Costo inicial relativamente bajo. Cuando se usa en sistemas a gran escala puede ser una tecnología costo-efectiva</li> <li>✓ Operación relativamente simple (cuando se compara con las otras tecnologías listadas)</li> <li>✓ Químicos comúnmente disponibles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Tolerancia limitada a las variaciones de pH (para sulfuros)</li> <li>× Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos</li> <li>× Se producen lodos tóxicos</li> <li>× Baja efectividad, particularmente cuando las concentraciones son bajas (entre 1 y 100 mg/L) y especialmente para el As (III)</li> <li>× En algunos casos se requiere de pre-oxidación</li> </ul>
<b>Oxidación química o reducción</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Proceso relativamente simple, de bajo costo, pero lento</li> <li>✓ Oxida otras impurezas y elimina contaminación microbiana (cuando se usa cloro o similar como agente oxidante)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Se requiere el uso de químicos</li> <li>× Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos</li> <li>× La remoción de arsénico es parcial</li> <li>× Sensible a las condiciones ambientales</li> </ul>

Método	Ventaja	Desventaja
<b>Intercambio iónico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Técnica relativamente conocidas, definidas y comercialmente disponibles</li> <li>✓ Efluente de alta pureza</li> <li>✓ Alta efectividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Tolerancia limitada a las variaciones de pH</li> <li>× Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos</li> <li>× Produce residuos tóxicos</li> <li>× Se requiere de instalación y regeneración</li> <li>× Requiere de operación y mantenimiento altamente tecnificado</li> <li>× Costo relativamente alto</li> </ul>
<b>Procesos de membrana</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Técnica bien definida y alta eficiencia en la remoción</li> <li>✓ No produce residuos sólidos tóxicos</li> <li>✓ Capaz de remover otros contaminantes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Tolerancia limitada a las variaciones de pH</li> <li>× Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos</li> <li>× Costo de instalación y mantenimiento altos.</li> <li>× Operación y mantenimiento altamente calificados</li> <li>× Se producen aguas residuales tóxicas</li> </ul>
<b>Adsorción</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Relativamente conocida y comercialmente disponible (uso de sorbentes convencionales)</li> <li>✓ Alta efectividad</li> <li>✓ Se puede obtener un efluente de alta pureza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>× Tolerancia limitada a las variaciones de pH</li> <li>× Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos</li> <li>× Produce materiales de residuo tóxicos</li> <li>× Operación y mantenimiento altamente calificados</li> <li>× Costo relativamente alto</li> </ul>

Adaptado de Volesky, 2001; Ahmed, 2001; Kanamadi et al, 2006; Petrusovski, 2007; Wang y Chen, 2009

### I.2.2.- La biosorción como proceso alternativo para la remoción de metales pesados del agua

El término 'biosorción' comprende un proceso pasivo de captura de especies, compuestos o partículas metálicas o metaloides de una solución acuosa por adsorbentes de material biológico, denominados biomasa <sup>(18, 36, 65)</sup>. En este proceso las especies metálicas son *secuestradas* por 'sitios' químicos ('grupos de captura') naturalmente presentes y funcionales incluso cuando las biomasas están muertas.

Grandes cantidades de metales pueden ser acumuladas por una variedad de procesos, dependiente o independientemente del metabolismo. **Tanto la biomasa viva como muerta**, así como productos celulares como polisacáridos, pueden ser usados para la remoción de metales en medio acuoso <sup>(65)</sup>.

Según Nilanjana Das, en comparación con los procesos convencionales de remoción de metales, la biosorción presenta las siguientes ventajas comparativas <sup>(36)</sup>:

- **bajo costo**, debido a que a menudo los biosorbentes usados están compuestos de materiales naturales (como en el caso de las algas marinas) o residuos de operaciones industriales (como residuos de fermentación o agroindustriales) que se encuentran disponibles en grandes cantidades.
- **alto rendimiento y propiedades selectivas**: el rendimiento de la adsorción metálica de los diferentes tipos de biomasa puede ser selectiva en mayor o menor medida a diferentes metales. Esto depende de varios factores como el tipo de biomasa, los procesos de preparación (incluyendo pre-tratamiento físico-químico), la mezcla de la solución, entre otros.
- **regenerativos**: algunos biosorbentes pueden ser reusados luego que el metal es reciclado.
- **se generan una menor cantidad de lodos**: se reducen los problemas secundarios, asociados con la generación de lodos, que suceden con otros métodos como la precipitación química.

Sin embargo, estos mismos procesos de biosorción también presentan ciertas desventajas como <sup>(36)</sup>:

- **rápida saturación**, dado que depende de los sitios o grupos de captura a través de los cuales se produce la interacción con los metales
- **el potencial para mejorar los procesos biológicos es limitado** debido a que las células de biomasa ya no son capaces de metabolizar (en el caso del uso de biomasa muerta).
- **no es posible alterar la valencia del metal** mediante procesos biológicos (en el caso del uso de biomasa muerta).

**I.2.2.1.- Mecanismos de biosorción.** El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente o biosorbente: material biológico) y una fase líquida (solvente: normalmente agua) conteniendo las especies disueltas a ser sorbidas (sorbatos: iones metálicos). Debido a la alta afinidad de los sorbentes por las especies de sorbato, estos últimos son traídos y removidos a través de diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se establece el equilibrio entre la cantidad de sorbato capturado en la fase sólida y la porción remanente en la solución. El grado de afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

La biosorción mediante células vivas es un proceso de dos pasos. **En el primer – biosorción pasiva** – los iones metálicos son absorbidos por la superficie de las células por las interacciones entre los metales y los grupos funcionales dispuestos en la superficie celular. La biosorción pasiva es independiente del metabolismo y se da a cabo rápidamente por cualquiera o la combinación de los siguientes mecanismos de captura metálica: coordinación, formación de nuevos complejos, intercambio iónico, adsorción física (i.e. electrostática) o micro precipitación inorgánica. La biosorción pasiva es un equilibrio dinámico de adsorción-desorción reversible. Los enlaces de iones metálicos en la superficie pueden ser reemplazados por otros iones, agentes quelantes o ácidos. La

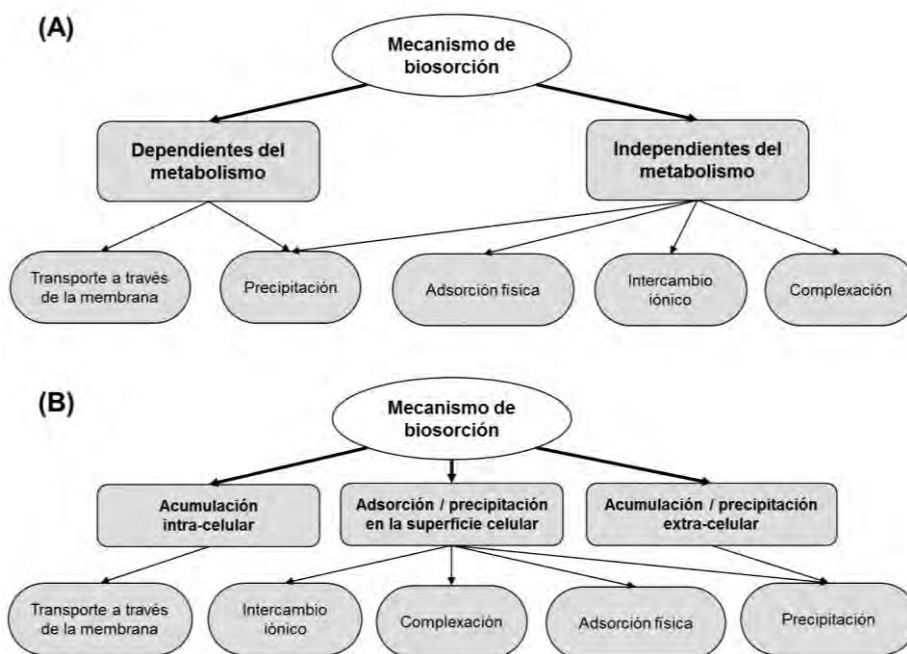
captura de iones metálicos utilizando células muertas se desarrolla mayormente en un modo pasivo.

**En el segundo paso – biosorción activa** – los iones metálicos penetran en la membrana celular y entran en las células. Antes de ingresar a la membrana celular y el citoplasma, todos los iones metálicos pasan a través de la pared celular. La pared celular consiste en una variedad de polisacáridos y proteínas que ofrecen sitios activos capaces de capturar los iones metálicos. Las diferencias en la composición de la pared celular entre los diferentes grupos de microorganismos (algas, cianobacterias, hongos entre otros) causan diferencias significativas en el tipo y cantidad de iones metálicos que pueden capturar <sup>(36)</sup>.

Las estructuras complejas de los biosorbentes derivados de varias formas de biomasas en su estado natural implican que existen varias formas a través de las cuales estos biosorbentes remueven una gama de contaminantes, sin embargo estos aún no son del todo comprendidos. La estructura y aspectos funcionales de las sustancias poliméricas extracelulares – Extracellular Polymeric Substances (EPS) – o microorganismos se relacionan con sus roles en la biosorción de metales contaminantes; de allí que existen muchos grupos químicos/funcionales que pueden atraer y secuestrar estos contaminantes, dependiendo del biosorbente que se elija. Los grupos con potencial para la captura de metales son las amidas, aminas, carbonilos, carboxilos, hidroxilos, iminas, imidazoles, sulfonatos, sulfidrilos, tioeter, fenólicos, fosfatos y fosfodiéster <sup>(21, 36, 38 53, 59)</sup>. De estos, las aminas e imidazoles tienen carga positiva cuando se encuentran protonados – siendo la protonación el proceso consistente en la adición de un protón ( $H^+$ ) a un átomo, molécula o ion <sup>(52)</sup> – y pueden formar complejos metálicos cargados negativamente. Dependiendo del tipo de organismo, las paredes celulares pueden estar compuestas de peptidoglicanos (bacterias), quitina y quitosano (hongos), entre otros; en los cuales se han identificado propiedades de secuestro de iones metálicos.



La investigación de la biosorción de Cr (VI) y Fe (III) en *Streptococcus equisimilis*, *S. cerevisiae* y *Aspergillus niger* confirmó la captura de metales por microorganismos en dos etapas. Según ello, la captura pasiva ocurre inmediatamente, mientras que la captura activa ocurre de forma más lenta. Se cree que la primera etapa, dominada por una adsorción física o de intercambio iónico en la superficie de la célula, llega a un equilibrio de adsorción dentro de los primeros 30 a 40 minutos. De esa forma, el modo pasivo es independiente de la energía y el metabolismo y se lleva a cabo mayormente a través de los grupos químicos funcionales del material que comprometen a la célula y particularmente a la pared celular; mientras que el modo activo es dependiente del metabolismo y es relativo al transporte y deposición del metal.



**Figura 1.3.** Mecanismos de biosorción. (A) Clasificados según su dependencia al metabolismo celular. (B) Clasificados según la ubicación en la cual ocurre la biosorción. (Park et al, 2010)

Según Volesky, los biosorbentes de amplio rango pueden coleccionar todos los metales pesados de una solución con un pequeño grado de selectividad entre ellos <sup>(63)</sup>.

Los contaminantes afectos por la biosorción, como los metales pesados, pueden ser removidos por microorganismos vivos pero también pueden serlo por materiales biológicos muertos <sup>(18, 38)</sup>. En efecto, los procesos de biosorción que usan biomasas muertas son más fácilmente aplicables que los procesos de bio-acumulación que usan microorganismos vivos dado que estos últimos requieren de un suministro constante de nutrientes y sistemas biológicos complejos en los bio-reactores en los cuales se llevan a cabo, así como las condiciones adversas como la toxicidad, pH, etc. que se generan en estos mismos <sup>(33, 38, 60, 38)</sup>.

**I.2.2.2.- Factores que afectan la biosorción.** Según Volesky, en diversos grados, la capacidad de biosorción depende de <sup>(63)</sup>:

- el estado de la biomasa (viva o muerta),
- el tipo de biomasa o biomaterial utilizado, incluyendo su preparación previa,
- los componentes presentes en la solución, particularmente la concentración inicial del ion metálico,
- las condiciones ambientales del proceso fisicoquímico, como el pH y la temperatura.

Mientras que se ha reportado que el cambio de temperatura no tiene importancia significativa en los procesos de biosorción cuando se encuentra en el rango entre 20 y 35°C<sup>3</sup>, el pH parece ser el parámetro más importante en los procesos de biosorción. Este afecta la química de la solución metálica, la actividad de los grupos funcionales en la biomasa y la competencia de los iones metálicos.

La concentración de la biomasa en la solución influye en la captura específica; valores más bajos de concentración de biomasa conllevan a interferencias entre los sitios de captura, aun cuando posteriores análisis han demostrado que la responsabilidad del decaimiento de la captura específica se debe a la reducción de la concentración metálica en la

solución; de allí que este factor debe ser tomado en consideración en cualquier aplicación de biomasa microbiana como biosorbente.

**Tabla 1.5.** Factores que afectan la biosorción de contaminantes en pruebas en sistemas en lote

Factor	Efecto sobre la biosorción de contaminantes
<b>pH de la solución ↑</b>	Mejora la remoción por biosorción de metales catiónicos, pero reduce la de los metales aniónicos.
<b>Temperatura ↑</b>	Usualmente mejora la remoción por biosorción al incrementar la actividad superficial y energía cinética del (ab)sorbato, pero puede dañar la estructura física del biosorbente
<b>Fuerza iónica ↑</b>	Reduce la remoción por biosorción al competir con el (ad)sorbato por los 'sitios de captura' del biosorbente
<b>Concentración inicial del contaminante ↑</b>	Incrementa la cantidad de contaminante biosorbido por unidad de peso del biosorbente, pero reduce su eficiencia de remoción
<b>Dosis de biosorbente ↑</b>	Reduce la cantidad de contaminante biosorbido por unidad de peso de biosorbente, pero incrementa la eficiencia de remoción
<b>Tamaño del biosorbente ↓</b>	En procesos en sistemas en lote (sistemas <i>batch</i> ), las muestras de biosorbente de tamaño reducido son favorables debido a que incrementa el área superficial del biosorbente
<b>Velocidad de agitación ↑</b>	Mejora la tasa de remoción por biosorción al reducir la resistencia de transferencia, pero puede dañar la estructura del biosorbente
<b>Concentración de otros contaminantes en la solución ↑</b>	Si un contaminante se encuentra presente y compite con el contaminante objetivo por los 'sitios de captura' o forma algún compuesto con este, una mayor concentración de otros contaminantes reducirá la remoción del contaminante objetivo

Adaptado de Park, Yun y Park, 2010

**I.2.2.3.- Consideraciones al respecto de la disposición final de biomasa utilizadas en la remoción de metales pesados.** Si bien una de las ventajas comparativas de la biosorción es la reducción en la producción de lodos y otros sub-productos del tratamiento del agua; la disposición de los materiales biosorbentes una vez estos han alcanzado la saturación

sigue siendo un problema aún sin respuesta definitiva <sup>(4, 66)</sup>. Debido a que estos lodos contienen altas concentraciones de metales pesados, su uso como acondicionadores de suelos – una opción para la disposición final de lodos producidos en el tratamiento biológico de aguas residuales – no es posible <sup>(21, 38 60)</sup>.

De manera experimental se viene analizando el uso de procesos de recuperación de metales pesados basados en la desorción, precipitación o electro-deposición, para ser usado como posibles métodos para reducir la carga contaminante de los biosorbentes saturados antes de su disposición final. Según la bibliografía consultada, dicho proceso de desorción se encuentra altamente influenciado por el pH del medio en el que se desarrolla el proceso; sin embargo dichos métodos aún se encuentran en fase de experimentación. Otros métodos como la disposición en rellenos sanitarios o la incineración – e incluso el enterramiento controlado de estos desechos –podrían ser utilizados para la disposición final de los materiales biosorbentes una vez su capacidad de biosorción se encuentra agotada <sup>(26, 60, 66)</sup>.

### **I.2.3.- Modelación de los procesos de biosorción**

Las pruebas preliminares de sistemas de adsorción sólido-líquido están basadas en dos tipos de investigaciones:<sup>(36, 64, 66)</sup> a) ensayos en sistemas en lote (sistemas *batch*) de equilibrio de sorción y b) estudios dinámicos de sorción en flujo continuo. El equilibrio de los procesos de biosorción es descrito usualmente mediante la asociación de los puntos experimentales con modelos representados por las isothermas de equilibrios de adsorción.

**I.2.3.1.- Modelación del equilibrio de biosorción.** Los modelos de Langmuir y Freundlich son dos modelos de isothermas de equilibrio de sorción ampliamente aceptados para sistemas de solutos simples; la de Langmuir basada en una adsorción mono capa, mientras que la de Freundlich está desarrollada para superficies heterogéneas. El modelo BET describe la

adsorción multicapa en la superficie de adsorbente y asume que las isothermas de Langmuir se aplican en cada una de ellas.

Estos modelos empíricos no reflejan los mecanismos de captura del sorbato y difícilmente tienen una interpretación física significativa de la biosorción. Volesky y Horan indicaron que los resultados de estos modelos empíricos no pueden ser extrapolados y que no se pueden predecir conclusiones para sistemas que operan bajo distintas condiciones <sup>(64)</sup>. Ninguno de estos modelos básicos (Langmuir y Freundlich) incorporan los factores ambientales, aunque si son capaces de describir las isothermas de biosorción en una variedad de casos. Para describir los sistemas de biosorción de dos o más iones metálicos, se han desarrollado varios modelos extendidos basados en los de Langmuir y Freundlich.

Estos modelos pueden ser aplicados a pH constante para la modelación del equilibrio de biosorción en presencia de un metal. Los parámetros de las ecuaciones pueden ser utilizados para comparar el rendimiento de los biosorbentes.

**Tabla 1.6.** Modelos de adsorción de solutos simples usados frecuentemente.

Tipo de isoterma	Ecuación y nomenclatura
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$ <p><math>q_e</math> es la capacidad de sorción metálica en el equilibrio; <math>C_e</math> es la concentración de equilibrio del soluto en solución; <math>q_{max}</math> y <math>b</math> son las constantes de Langmuir, relacionadas a la máxima capacidad de sorción (capacidad de mono capa) y energía de captura de la adsorción (o <i>afinidad</i>), respectivamente. Este es el modelo teórico para la adsorción de capa simple</p>
Freundlich	$q = K_F C_{eq}^{1/n}$ <p><math>K_F</math> es una constante de equilibrio de biosorción, representativa de la capacidad de sorción; y <math>n</math> es una constante indicativa de la intensidad de la biosorción</p>

Tipo de isoterma	Ecuación y nomenclatura
<b>Modelo BET</b> (sorción de multicapa)	$q_e = \frac{B \cdot Q^0 \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (B - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]}$ <p><math>C_s</math> es la concentración de saturación del componente adsorbido; <math>B</math> es la constante indicativa de la energía de interacción entre el soluto y la superficie adsorbente, <math>Q^0</math> es una constante indicativa de la cantidad de soluto adsorbido formando una mono capa completa.</p>

Adaptado de Wang y Chen, 2009.

**I.2.3.2.- Modelación de la cinética de biosorción en sistemas en lote.** Se han sugerido numerosos modelos para describir el orden de la reacción de los sistemas de biosorción basados en la concentración en solución. Las ecuaciones de primer orden de Lagergren y la ecuación de pseudo-segundo orden son los modelos cinéticos más usados para describir los procesos de biosorción <sup>(66)</sup>.

**Tabla 1.7.** Ecuaciones de primer y pseudo-segundo orden

Modelo cinético	Ecuación diferencial	Ecuación integral
<b>Expresión de primer orden de Lagergren</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$ $v_1 = k_1 \cdot q_e$
	donde $q$ es la cantidad del contaminante adsorbida en el biosorbente en el tiempo $t$ ; $k_1$ es la tasa constante de Lagergren de biosorción de primer orden ; $v_1$ es la tasa inicial de biosorción (Lagergren, 1898)	
<b>Ecuación de pseudo-segundo orden</b>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$ $v_2 = k_2 \cdot q_e^2$
	donde $k_2$ es la tasa constante de biosorción de pseudo-segundo orden ; $v_2$ es la tasa inicial de biosorción (Ho y Mc Kay, 1999)	

Adaptado de Wang y Chen, 2009

#### I.2.4.- Ensayos de biosorción de metales pesados en medio acuoso

El primer reto de los investigadores ha sido seleccionar las mejores biomazas, que sean altamente disponibles y de bajo costo, para ser considerados para su aplicación a gran escala <sup>(28, 38, 38, 58, 62, 64)</sup>. Un amplio

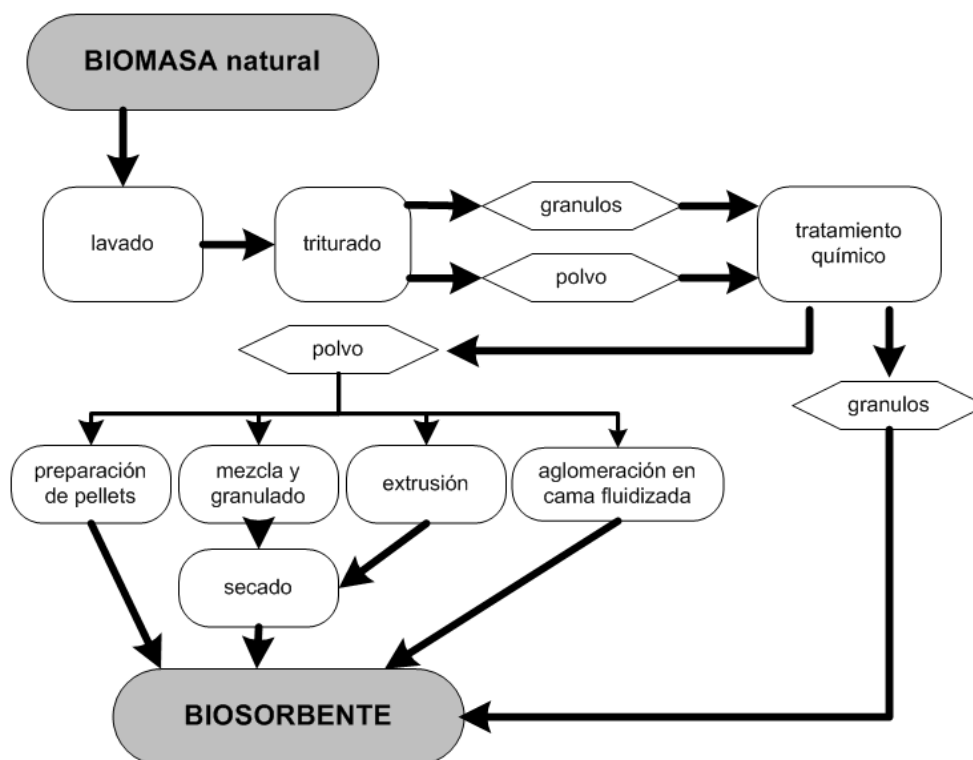
rango de tipos de biomasa y capacidades de biosorción han sido comparados de manera cuantitativa en años anteriores bajo condiciones variables, sin embargo aún se siguen probando nuevos tipos de biomasa que tengan un bajo costo y alta efectividad.

**Tabla 1.8.** Tipos de biomosas naturales usadas para la preparación de biosorbentes.

<b>Categoría de biomasa</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Bacterias</b>	Bacterias gram-positivas, gram-negativas y cianobacterias
<b>Hongos</b>	Mohos, setas y levaduras
<b>Algas</b>	Micro algas, algas marrones, algas marinas rojas, etc.
<b>Residuos industriales</b>	Residuos de fermentación, residuos de la industria de alimentos y bebidas, lodos activados, lodos anaeróbicos
<b>Residuos agroindustriales</b>	Residuos de frutas y vegetales, cascarilla de arroz, salvado de trigo, vaina de soya, etc.
<b>Residuos naturales</b>	Residuos de plantas y vegetales, aserrín, cortezas de árboles, hierbas y maleza, etc.
<b>Otros</b>	Materiales con altos contenidos de quitina y celulosa

Adaptado de Park, Yun y Park, 2010

Luego de elegir un tipo particular de biomosas abundante y de bajo costo, las capacidades del biosorbente para la remoción del contaminante objetivo pueden ser derivadas a través de métodos físicos, químicos o fisicoquímicos simples. Aun cuando se pueden obtener biosorbentes estables luego del simple corte o triturado de biomosas secas, algunos tipos de biomosas pueden requerir ser inmovilizadas en un polímero sintético o acoplarse con material inorgánico de soporte como el sílice, para obtener partículas con las propiedades mecánicas requeridas.



**Figura 1.4.** Diagrama esquemático de los diferentes procesos para la preparación de biosorbentes usando biomasa natural (Adaptado de Vieira y Volesky, 2000 y Yun et al, 2010)

Asimismo, existen métodos de pre-tratamiento a los cuales los biosorbentes pueden ser sometidos con el objeto de mejorar su capacidad de remoción. Algunos de estos métodos involucran la modificación física, química y celular de los biosorbentes de manera que los 'grupos de captura' sean activados y la capacidad de remoción mejorada.

**Tabla 1.9.** Métodos de modificación de biosorbentes en su estado natural para el mejoramiento de sus capacidades de biosorción.

Categoría de biomasa	Ejemplos
Modificación física	Auto clavado, vaporizado, secado térmico, liofilizado, cortado, molido, etc.



Categoría de biomasa		Ejemplos
<b>Modificación química</b>	Pre-tratamiento (lavado)	Ácidos (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ácido cítrico, etc.), bases, NaOH, KOH, NH <sub>4</sub> OH, Ca(OH) <sub>2</sub> , etc.), solventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, tolueno, formaldehído, epíclorohidrina, ácido salicílico, NTA, EDTA, etc.), y otros químicos (NaCl, CaCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO, etc.)
	Mejoramiento de los 'grupos de captura'	Aminación, carboxilación y/o fosforilación de los grupos hidroxilos, carboxilación del grupo amino, aminación del grupo carboxilo, saponificación del grupo éster, sulfonación, halogenación, oxidación, etc.
	Eliminación de los grupos inhibidores	De-carboxilación o eliminación del grupo carboxilo, des-aminación o eliminación del grupo amino
	Polimerización e injerto	Injerto de radiación de alta energía (usando irradiación $\gamma$ , microondas, radiación electromagnética, etc.), injerto fotoquímico (con o sin sensibilizadores) e injertos de iniciación química (usando ion permanganato, nitrato ferroso de aluminio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> /ácido cítrico)
<b>Modificación celular (durante el crecimiento)</b>	Mejoramiento del cultivo	Optimización de las condiciones del cultivo para el mejoramiento de la capacidad de biosorción de las células.
	Ingeniería genética	Sobre-expresión de los péptidos ricos en cisteína y expresión de las proteínas híbridas en las superficies de las células.

Adaptado de Park, Yun y Park, 2010

### **I.2.3.1.- Experiencias en el uso de materiales vegetales y de desecho como biosorbentes para la remoción de metales pesados.**

Estos biosorbentes incluyen algunos materiales de desecho agroindustrial, hongos, algas, bacterias y levaduras. Estudios usando estos biosorbentes han mostrado que tanto células vivas como muertas son capaces de capturar iones metálicos y ofrecer una alternativa potencial de bajo costo comparada con los absorbentes convencionales. Sin embargo, las células vivas están sujetas a los efectos tóxicos de los metales pesados y más aún, requieren la adición de nutrientes y debido a ello incrementan la DBO y DQO del efluente. Por estas razones, el uso de biomateriales o células muertas como compuestos de captura de metales han venido ganando

ventaja debido a que los iones tóxicos no los afectan. Además, las células muertas requieren de menor cuidado y mantenimiento, por lo cual son de menor costo, de allí que las biomásas muertas puedan ser más fácilmente regeneradas y reusadas <sup>(34)</sup>.

Existen muchas revisiones disponibles que discuten sobre el uso de biosorbentes en el tratamiento de aguas y aguas residuales conteniendo metales pesados. Estos materiales biosorbentes para la remoción de metales pesados generalmente pueden asociarse dentro de las siguientes categorías: bacterias, hongos, algas, plantas, residuos agrícolas y agroindustriales y otros materiales polisacáridos. De manera general, todos los tipos de biomateriales han mostrado buena capacidad de biosorción para toda una variada gama de iones metálicos <sup>(27)</sup>.

Los sub-productos agrícolas han sido estudiados ampliamente para la remoción de metales del agua (turba, madera, corteza de árboles, cáscara de banana, vainas de frijol de soya y algodón, salvado de arroz, aserrín, lana, cáscara de naranja entre otros) habiendo demostrado su capacidad para remover metales pesados del agua. Estos residuos agroindustriales biosorbentes son una fuente inagotable de materiales no riesgosos y de bajo costo, que son específicamente selectivos para metales pesados y pueden ser dispuestos de una manera simple por incineración <sup>(36)</sup>.

Diversos ensayos utilizando una variedad de productos y desechos agrícolas, agroindustriales y otros desechos se han desarrollado con resultados variables. Una lista no exhaustiva de dichos materiales incluye: cereales (morón, arroz, trigo), frutas (generalmente residuos de su procesamiento industrial: cáscaras, semillas, etc.), levaduras, cortezas de plantas y árboles, aserrín, entre otros. La variabilidad en el uso de estos materiales depende de su disponibilidad en la zona de estudio así como experiencias anteriores en el uso de materiales similares en procesos de biosorción.

De manera particular, la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería en Lima, Perú, ha desarrollado ensayos para determinar la capacidad de materiales naturales, disponibles en el mercado nacional, para la remoción de metales pesados. Entre otros, los siguientes materiales han sido probados: trigo, morón, maíz, arveja, papa, coco, totora, tara, caña de azúcar, bacterias (*Bacillus* sp 1) y levaduras (*Saccharomyces cerevisiae*). Los ensayos desarrollados han incluido pruebas con materiales en su estado natural, así como muestras preparadas para obtener un rendimiento mejorado, utilizando lavados con etanol, entre otros. Los resultados obtenidos mostraron capacidad de remoción variables, con 60% en promedio pero alcanzando picos de hasta 96% (data sin publicar). Un recuento de los resultados obtenidos se indica en el Anexo 3.

## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS**

### **II.1. PROBLEMA PRINCIPAL, HIPOTESIS Y OBJETIVO GENERALES**

#### **II.1.1.- Problema Principal:**

Dadas las limitaciones que los métodos convencionales de tratamiento de agua presentan para la remoción de arsénico, así como los elevados costos y requerimientos técnicos de tecnologías más especializadas; se hace necesaria la identificación de métodos alternativos y materiales ampliamente disponibles y de bajo costo que puedan remover el arsénico del agua de manera efectiva

En el Perú, aun cuando niveles elevados de arsénico se reportan tanto en fuentes subterráneas como superficiales, consideración particular merecen los casos de las comunidades que se abastecen directamente de fuentes subterráneas locales, en su mayoría pozos, con concentraciones elevadas de arsénico y que no cuentan con la capacidad económica ni técnica para implementar ningún tipo de tratamiento. Para dichos casos es aún más necesario el desarrollo de tecnologías de bajo costo y simple aplicación que les permitan reducir el riesgo a la salud a la que se encuentran expuestos.

#### **II.1.2.- Hipótesis General:**

Existen, disponibles en el medio peruano, materiales de origen natural con capacidad para la remoción de arsénico de medio acuoso a través de procesos de biosorción, y que puedan potencialmente ser aplicados en el tratamiento de agua para bebida a nivel local.

### II.1.3.- Objetivo General:

Identificar la viabilidad de biomazas inertes de especies vegetales para la biosorción de arsénico en medio acuoso mediante la identificación y determinación de los parámetros que describen dichos procesos de biosorción.

## II.2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS ESPECIFICOS

### II.2.1.- Hipótesis específica # 1:

La remoción de arsénico en medio acuoso empleando biomazas vegetales inertes puede ser descrita por los modelos de biosorción de solutos simples de Langmuir y Freundlich y las cinéticas de adsorción de primer y pseudo-segundo orden.

- **Objetivo específico # 1:** Caracterizar el proceso de biosorción de arsénico en medio acuoso para biomazas inertes de ocho especies vegetales presentes en el mercado peruano mediante su comparación con los modelos de adsorción de solutos simples de Langmuir y Freundlich y las cinéticas de adsorción de primer y pseudo-segundo orden.

### II.2.2.- Hipótesis específica # 2:

La biosorción de arsénico en medio acuoso empleando biomazas vegetales inertes es capaz de operar en bajas concentraciones de arsénico (entre 25 y 1,000  $\mu\text{g/l}$ ) y obteniéndose concentraciones finales que satisfacen los Límites Permisibles (LMPs) y Estándares de Calidad de Agua (ECAs).

- **Objetivo específico # 2:** Determinar la capacidad de remoción de arsénico en medio acuoso utilizando las biomazas vegetales inertes indicadas anteriormente y su capacidad de alcanzar concentraciones finales menores que los LMP y ECAs.

## **II.3. VARIABLES Y TECNICAS DE RECOLECCION**

### **II.3.1. Variables independientes:**

- Concentración inicial de arsénico en la muestra
- Tipo de sorbente (especies vegetales)
- Masa de sorbente
- Tiempo de contacto y velocidad de agitación
- Temperatura y pH

### **II.3.2. Variables dependientes:**

- Concentración final de arsénico (terminado el tiempo de contacto)
- Capacidad de remoción asociada con el sorbente utilizado

### **II.3.3. Técnicas de recolección:**

Las determinaciones se realizaron a través de sistemas en lote (sistemas *batch*). Se utilizaron métodos volumétricos, gravimétricos y de voltametría para la recolección y cálculo de las variables dependientes e independientes.

Las concentraciones de arsénico de las muestras iniciales y finales fueron determinadas mediante voltametría de redisolución anódica con electrodo de oro rotatorio.

## CAPÍTULO III: MATERIALES Y METODOS

### III.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Los materiales y equipos utilizados fueron provistos por la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería (FIA-UNI). Los reactivos utilizados para los ensayos y determinaciones fueron parcialmente provistos por la FIA-UNI y en parte adquiridos directamente por el tesista.

#### III.1.1. Especies utilizadas para la preparación de biosorbentes

Ocho especies vegetales fueron seleccionadas para la prueba. Muestras de dichas especies fueron adquiridas en los mercados locales de Lima Metropolitana, a excepción de la cascarilla de arroz que proviene del departamento de Lambayeque, donde es generada como desecho de la trilla de arroz. En base a estas especies, los biosorbentes fueron preparados en las instalaciones del laboratorio N°20 FIA-UNI según se detalla a continuación.

**Tabla 3.1.** Especies vegetales utilizadas como biosorbentes.

Nombre común	Nombre científico	Descripción
Frijol	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Vaina, desecada y molida.
Arroz	<i>Oryza sativa</i>	Cascarilla (residuo del trillado) molida
Trigo (morón)	<i>Triticum vulgaris</i>	Granos completos, incluyendo la cascarilla, desecados y molidos.
Cebada	<i>Hordeum sativum</i>	Granos completos, incluyendo la cascarilla, desecados y molidos.
Linaza	<i>Linum usitatissimum</i>	Semillas enteras, desecadas y molidas.
Noni	<i>Morinda citrifolia</i>	Semillas desecadas y molidas.
Cacao	<i>Theobroma cacao</i>	Cascarilla de las semillas, desecada y molida.
Maíz	<i>Zea mays</i>	Panca, hojas que cubren la mazorca, desecadas y molidas



**Figura 3.1.** Especies vegetales utilizadas para la preparación de biosorbente.  
**A.** *Phaseolus vulgaris*, **B.** *Oriza sativa*, **C.** *Triticum vulgare*, **D.** *Hordeum sativum*,  
**E.** *Linum usitatissimum*, **F.** *Morinda citrifolia*, **G.** *Theobroma cacao*, **H.** *Zea mays*



### III.1.2. Reactivos

- Solución Standard de Arsénico 99.99%
- Ácido sulfúrico 72%
- Ácido clorhídrico 30% ultra puro
- Agua ultra pura
- Agua destilada

### III.1.3. Equipos

- Termómetro digital
- pH-metro
- Equipo de prueba de jarras, modificado
- Estufa
- Refrigerador
- Autoclave
- Balanza electrónica
- Voltámetro / volta-amperímetro [797 VA Computrace Metrohm]

### III.1.4. Materiales

- Vasos de precipitación (diversos volúmenes: 100 ml, 600ml, 1,000ml)
- Matraces de Erlenmeyer (diversos volúmenes: 500 y 100 ml)
- Pipetas (10ml, 1ml) y micro pipetas (10  $\mu$ l, 250 $\mu$ l)
- Pissetas
- Frascos de polietileno para la conservación de muestras
- Embudos de vidrio
- Papel filtro cuantitativo sin cenizas Grado 40 (8 $\mu$ m) (D=125 mm)
- Mallas para ensayos granulométricos, según especificación ASTM

## III.2. METODOS Y PROCEDIMIENTOS APLICADOS

### III.2.1.- Preparación de los biosorbentes

Todas las muestras vegetales fueron trituradas en seco usando una licuadora convencional, para luego ser tamizadas a través de mallas

estándar ASTM (utilizadas para análisis granulométrico), seleccionándose los tamaños de partícula entre 150 y 420  $\mu\text{m}$  (mallas N°100 y 40). Las muestras finales fueron desecadas a 105°C por un tiempo mínimo de 16 horas antes de ser sometidas a los ensayos de biosorción.



**Figura 3.2.** Preparación de biosorbentes: **A.** Triturado, **B.** Tamizado, **C.** Desecado

### III.2.2.- Preparación de las muestras de arsénico en medio acuoso

Las muestras de agua con arsénico fueron preparadas utilizando solución madre de arsénico (99.99%) y agua destilada. Se preparó una solución base inicial de 1,000  $\mu\text{g/l}$  (1 mg/l) a partir de la cual se realizaron diluciones con agua destilada para obtener las concentraciones requeridas para los ensayos. En cada caso se tomaron muestras de blanco para confirmar las concentraciones iniciales.

Las concentraciones de arsénico utilizadas se encuentran entre 25 y 1,000  $\mu\text{g/l}$ , que corresponde a 2.5 y 100 veces el valor máximo recomendado por la guía de calidad de agua de bebida y la normatividad peruana. Dicho rango fue determinado para cubrir el espectro de concentraciones reportadas por fuentes naturales en el sur del Perú y otros lugares donde la contaminación por arsénico ha sido identificada.

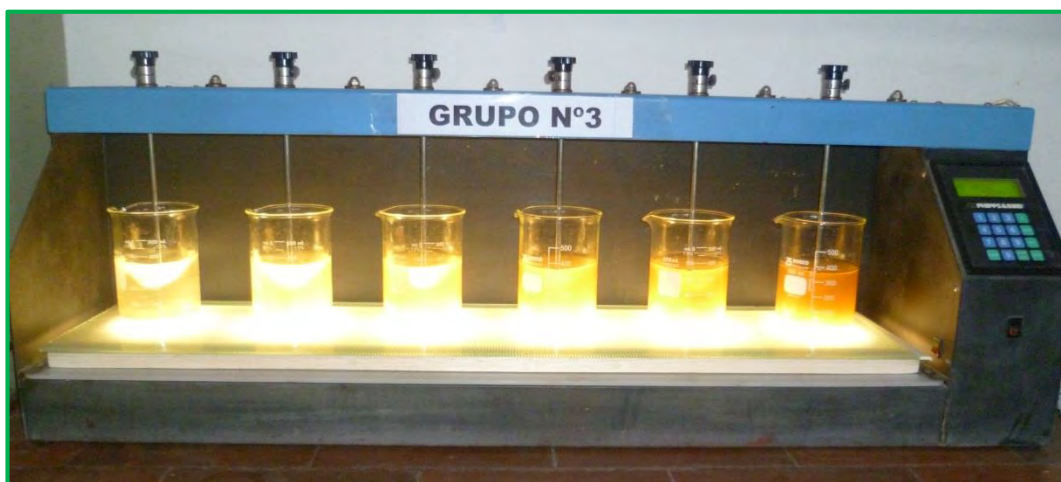
### III.2.3.- Procedimiento experimental

Para cada una de las ocho especies vegetales analizadas se desarrollaron tres determinaciones:

- i) **variación de la capacidad (porcentaje) de remoción en función de la masa de sorbente en la muestra**, para identificar el valor de masa de sorbente para la cual se presenta la mayor remoción dentro del rango evaluado así como para correlacionar los resultados experimentales con los modelos de biosorción de soluto simple.
- ii) **variación de la capacidad (porcentaje) de remoción en función de la concentración inicial del arsénico en la muestra**, para identificar el valor de concentración inicial de arsénico para el cual se obtiene la mayor remoción dentro del rango evaluado.
- iii) **variación de la capacidad (porcentaje) de remoción en función del tiempo**, utilizando los parámetros de masa y concentración para los cuales se observó la mayor remoción en las dos determinaciones anteriores, para analizar la cinética de biosorción.

Las determinaciones se realizaron en sistemas en lote (sistemas *batch*). En cada determinación, las muestras (entre 6 y 12, dependiendo de la determinación) de 300 ml de agua con concentración inicial de arsénico ( $C_i$ , entre 25 y 1000  $\mu\text{g/l}$ ) y masa de sorbente variables ( $m$ , entre 0.3 a 3.0 gramos) fueron sometidas a agitación constante (200 rpm) utilizando un equipo de prueba de jarras acondicionado para las determinaciones. El tiempo de contacto fue variable, dependiendo de la determinación a realizar (entre 15 y 1440 minutos).

Para cada una de las determinaciones, la masa de biosorbente fue pesada por triplicado hasta obtener un error menor al 1% y añadida a 300 ml de agua con concentración de arsénico (variable según la determinación y prueba), contenida en vasos de precipitado de 600 ml.



**Figura 3.3.**Equipo de prueba de jarras acondicionado para las determinaciones de remoción de arsénico en medio acuoso



**Figura 3.4.** Filtrado y acondicionamiento de muestras finales.  
**A.** Filtrado de muestras finales, **B.** Muestras finales acondicionadas para almacenamiento, **C.** Papel filtro utilizado.

Finalizado el tiempo de contacto las muestras estuvieron en reposo por 15 minutos para permitir la sedimentación de la fase sólida. El volumen sobrenadante fue filtrado utilizando papel filtro Grado 40.

Cincuenta mililitros del filtrado final fueron conservados en frascos de polietileno para la determinación posterior de la concentración de arsénico. En cada frasco se añadieron 0.3 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 72% para preservar las especies de arsénico existentes. De manera similar, 50 ml de blanco correspondiente a la concentración inicial de arsénico fueron preparados para su conservación. Todas las muestras fueron almacenadas a 5°C hasta la lectura final.

Las lecturas de concentración de arsénico (determinación de arsénico total) se realizaron utilizando el Volta-amperímetro 797 VA Computrace Metrohm, y fueron realizadas por duplicado o triplicado hasta obtener un error de lectura menor a 5%. Dicho equipo determinó la concentración de arsénico a través de la voltametría de redisolución anódica con electrodo de oro rotatorio. El procedimiento detallado para la determinación de arsénico total con el método y equipo mencionados se encuentra disponible en <http://partners.metrohm.com> (*Application Bulletin 226/2 e. Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. Metrohm*)

A continuación se describe en detalle el procedimiento específico para cada una de las determinaciones mencionadas anteriormente:

**A. Capacidad (porcentaje) de remoción en función de la masa de sorbente presente en la muestra.** Distintas masas (0.3, 0.60, 1.00, 2.00 y 3.00 gramos) de las especies a analizar se agregaron a 300 ml de solución de arsénico de 250  $\mu g/l$  por un tiempo de 330 minutos a agitación constante. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente utilizando el pH natural de las muestras.

- B. Capacidad (porcentaje) de remoción en función de la concentración inicial de arsénico en la muestra.** Se agregó una masa constante de 1.00 gramo de las distintas especies de sorbentes en 300 ml de solución de arsénico de concentración variable (25, 50, 100, 250, 500 y 1000  $\mu\text{g/l}$ ) por un tiempo de 330 minutos a agitación constante. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente utilizando el pH natural de las muestras.
- C. Capacidad (porcentaje) de remoción en función del tiempo y determinación de la cinética de biosorción.** Se agregó una masa constante de 1 gramo de las distintas especies de sorbentes en 300 ml de solución de 250  $\mu\text{g/l}$  de arsénico por tiempos variable entre 15 minutos y 24 horas. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente utilizando el pH natural de las muestras.
- D. Correlación de resultados con los modelos de biosorción.** Los resultados obtenidos en los ensayos anteriormente mencionados fueron analizados utilizando los modelos de equilibrio de sorción para sistemas de solutos simples: isothermas de Langmuir y Freundlich. Del mismo modo se definieron los modelos de cinética de sorción de primer y pseudo-segundo orden para cada una de las especies vegetales.

## CAPÍTULO IV: RESULTADOS

### IV.1. MAXIMAS CAPACIDADES DE REMOCIÓN REPORTADAS.

Los mayores valores de porcentaje de remoción obtenidos se encuentran cercanos al 80%. Las especies que presentaron estos valores más elevados son: las vainas de frijol (*Phaseolus vulgaris*), la cascarilla de arroz (*Oriza sativa*), los granos de cebada (*Hordeum sativum*) y en menor medida las cáscaras de semilla de cacao (*Theobroma cacao*). Para las otras especies, aunque menores en magnitud, los máximos porcentajes de remoción fueron mayores a 30%; a excepción de las muestras de panca de choclo (*Zea mays*) para la cual la remoción máxima fue de 23.1%.

La tabla a continuación presenta un resumen de los valores máximos reportados. Cabe mencionar que los resultados incluidos en la tabla se refieren a los máximos valores de los porcentajes de remoción encontrados en todas las pruebas y determinaciones realizadas para cada especie; y no indican que se hayan utilizados distintas condiciones de ensayo en una determinación específica. Los detalles de cada una de las determinaciones y sus condiciones de ensayo se indican en el capítulo III.

**Tabla 4.1.** Máximos porcentajes de remoción reportados por especie.

Especie	Dosis de sorbente	Concentración inicial [As]	Concentración final [As]	Tiempo de contacto*	% remoción
Frijol	3.333 g/l	250 µg/l	52.75 µg/l	17 horas	78.9%
Arroz	3.333 g/l	250 µg/l	57.50 µg/l	15 minutos	77.0%
Trigo (morón)	3.333 g/l	500 µg/l	329.00 µg/l	330 minutos	34.2%
Cebada	3.333 g/l	250 µg/l	62.75 µg/l	16 horas	74.9%
Linaza	3.333 g/l	50 µg/l	32.2 µg/l	330 minutos	35.6%
Noni	3.333 g/l	250 µg/l	153.25 µg/l	15 minutos	38.7%
Cacao	3.333 g/l	250 µg/l	83.25 µg/l	45 minutos	66.6%
Maíz (panca)	3.333 g/l	50 µg/l	38.45 µg/l	330 minutos	23.1%

\* Tiempo de contacto para el cual se reportó la mayor remoción para la especie indicada.

## IV.2. VALORES MÍNIMOS OBTENIDOS PARA LA CONCENTRACION FINAL DE ARSENICO AL FINAL DE LAS PRUEBAS.

Los valores mínimos para las concentraciones finales de arsénico se obtuvieron en los ensayos realizados con la menor concentración inicial de arsénico (25 µg/l) [dosis de biosorbente 3.333 g/l, tiempo de contacto: 330 min; pH natural y temperatura ambiente]. Estos valores mínimos fueron de 13.90 y 16.96 µg/l reportados para la cebada y linaza con porcentajes de remoción de 44.4% y 32.72%, respectivamente.

**Tabla 4.2.** Mínimas concentraciones finales reportadas por especie.

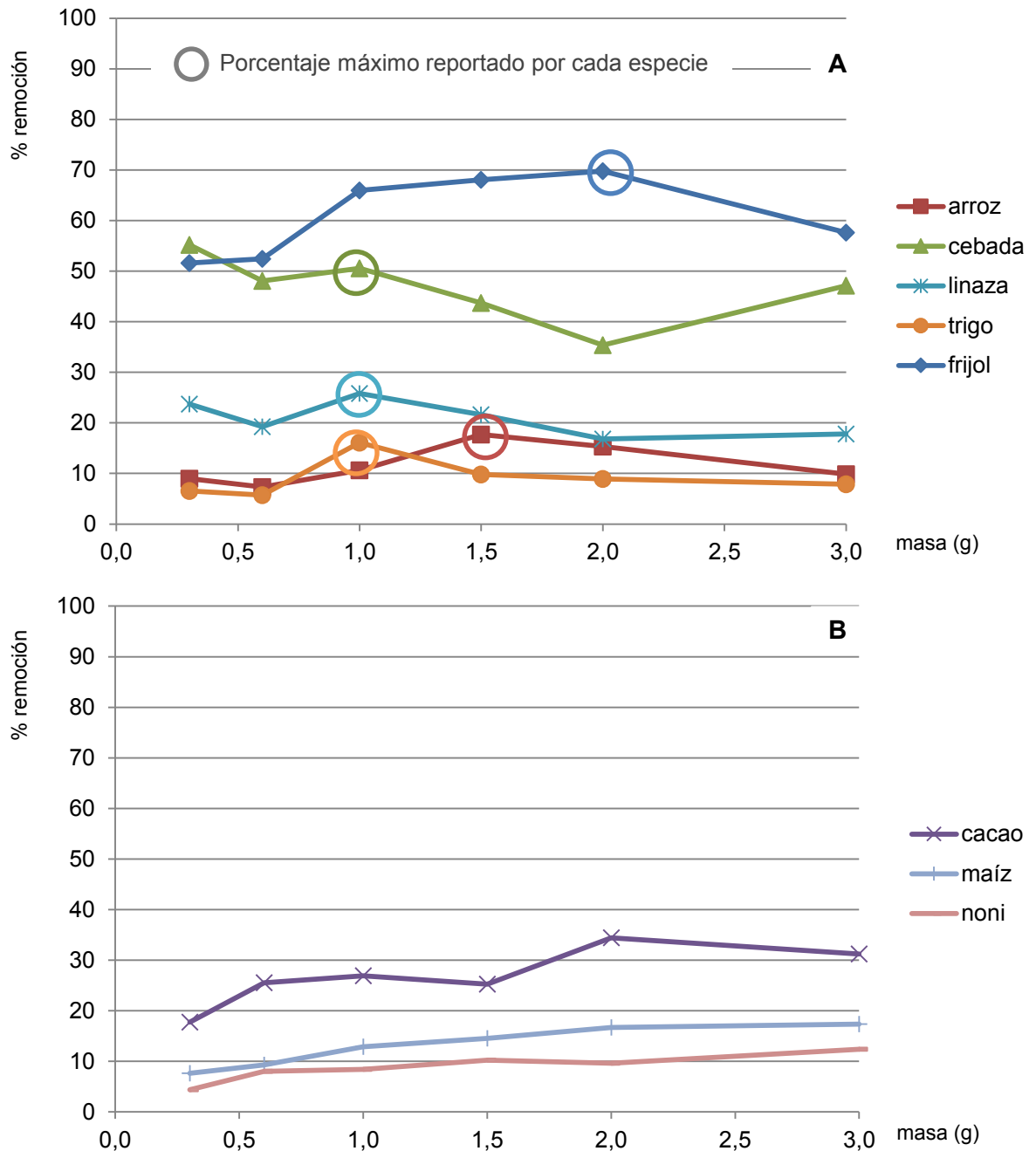
Especie	Concentración inicial [As]	Concentración final [As]	% remoción
Frijol	25 µg/l	21.73 µg/l	13.1 %
Arroz	25 µg/l	20.84 µg/l	16.7 %
Trigo (morón)	25 µg/l	21.20 µg/l	15.2 %
Cebada	25 µg/l	13.90 µg/l	44.4 %
Linaza	25 µg/l	16.93 µg/l	32.7 %
Noni	25 µg/l	20.91 µg/l	16.3 %
Cacao	25 µg/l	23.35 µg/l	6.6 %
Maíz (panca)	25 µg/l	22.18 µg/l	11.3 %

## IV.3. CAPACIDAD DE REMOCION EN FUNCION DE LA MASA INICIAL DE SORBENTE

Las gráficas 4.1A y 4.1 B y tabla 4.3 muestran la variación de la capacidad de remoción con respecto a la masa de sorbente. En cada una de las pruebas se utilizaron 300 ml de muestra de 250 µg/l de arsénico, sometidos a agitación constante de 200 rpm por 330 minutos. El pH y temperatura en cada uno de los casos no fueron alterados, manteniéndose los valores naturales. Se observó un comportamiento distinto entre las especies, indicado en las en las gráficas 4.1 A (incremento inicial en el % de remoción hasta llegar a un máximo, para luego descender) y 4.1 B (incremento constante del % de remoción con respecto a la masa de sorbente).



La discusión sobre la variación de la capacidad de remoción con respecto a la masa de sorbente se desarrolla en el capítulo V.



**Gráfica 4.1.** Porcentaje de remoción en función de la masa (g) de sorbente utilizado.

**A.** Comportamiento observado para i) arroz, trigo, cebada y linaza; ii) (vainas de) frijol.

**B.** Comportamiento observado para las otras especies: (cáscaras de semilla de) cacao, (panca de) maíz y noni

**Tabla 4.3:** Porcentajes de remoción en función de la masa de sorbente

masa de sorbente* (g)	especie analizada							
	frijol	arroz	trigo	cebada	linaza	noni	cacao	maíz
	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción
<b>0.30</b>	<b>51.612</b>	<b>8.964</b>	6.541	55.226	23.698	<b>4.375</b>	<b>17.750</b>	<b>7.654</b>
<b>0.60</b>	52.456	7.324	<b>5.696</b>	48.093	19.254	8.041	25.530	9.317
<b>1.00</b>	65.967	10.612	<b>16.083</b>	<b>50.550</b>	<b>25.799</b>	8.426	26.913	12.900
<b>1.50</b>	68.084	<b>17.728</b>	9.804	43.719	21.612	10.230	25.234	14.556
<b>2.00</b>	<b>69.758</b>	15.345	8.930	<b>35.380</b>	<b>16.842</b>	9.644	<b>34.408</b>	16.691
<b>3.00</b>	57.656	9.842	7.872	47.114	17.792	<b>12.384</b>	31.214	<b>17.340</b>

\* las masas reales de sorbentes variaron en +/- 1% con respecto a la cantidad indicada

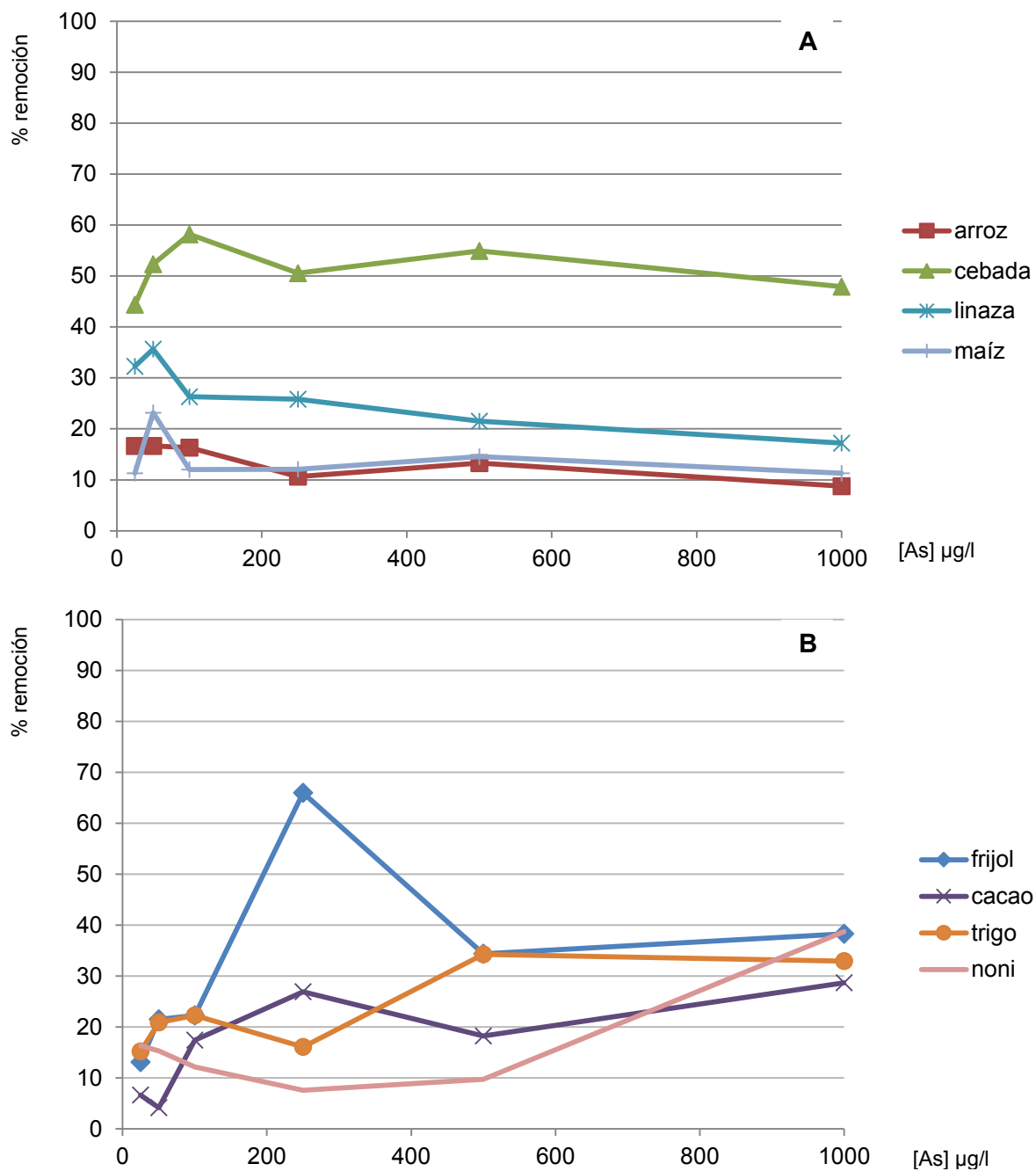
#### IV.4. CAPACIDAD DE REMOCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION INICIAL DE ARSENICO

A excepción del noni, todas las especies presentaron un porcentaje de remoción al inicio creciente hasta alcanzar un máximo, para luego decrecer cuando la concentración inicial de arsénico inicial siguió incrementando. Las gráficas 4.2 A y 4.2 B y la tabla 4.4 presentan los resultados obtenidos. Para todos los casos se utilizó una concentración de sorbente de 3.33 g/l de muestra (1g por 300 ml de muestra), sometidos a agitación constante de 200 rpm por un periodo de 330 minutos. El pH y temperatura en cada uno de los casos no fue alterado, manteniéndose los valores naturales.

La discusión sobre la variación de la capacidad de remoción con respecto a la concentración inicial de arsénico se desarrolla en el capítulo V.

**Tabla 4.4:** Porcentajes de remoción en función de la concentración inicial de arsénico

[As] inicial (µg/l)	especie analizada							
	frijol	arroz	trigo	cebada	linaza	noni	cacao	maíz
	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción
<b>1000</b>	38.287	<b>8.778</b>	32.948	47.920	<b>17.218</b>	<b>38.749</b>	<b>28.660</b>	11.317
<b>500</b>	34.364	13.317	<b>34.239</b>	54.953	21.523	9.736	18.228	14.579
<b>250</b>	<b>65.967</b>	10.612	16.083	50.550	25.799	<b>7.566</b>	26.913	12.082
<b>100</b>	22.283	16.303	22.246	<b>58.186</b>	26.327	12.137	17.385	12.032
<b>50</b>	21.460	16.634	20.856	52.328	<b>35.632</b>	15.278	4.128	<b>23.148</b>
<b>25</b>	<b>13.080</b>	<b>16.652</b>	<b>15.216</b>	<b>44.404</b>	32.272	16.344	<b>6.612</b>	<b>11.296</b>



**Gráfica 4.2.** Porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de As (µg/l).

**A.** Tendencia observada para arroz, cebada, linaza y (panca de) maíz;

**B.** Tendencia observada para (vainas de) frijol, (cáscaras de semilla de) cacao, trigo (morón) y noni

#### IV.5. CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE LAS ESPECIES ANALIZADAS

La cinética de biosorción se analizó, igualmente, mediante sistemas en lote. Los parámetros de la determinación corresponden a aquellos valores de masa y concentración inicial para los que se observó la mayor remoción en ensayos anteriores: Concentración inicial de arsénico = 250 µg/l y masa de sorbente = 1.00 gramo. Los tiempos fueron variables entre 15 minutos y 24 horas y la temperatura y pH no fueron alterados, utilizándose los valores naturales en cada caso.

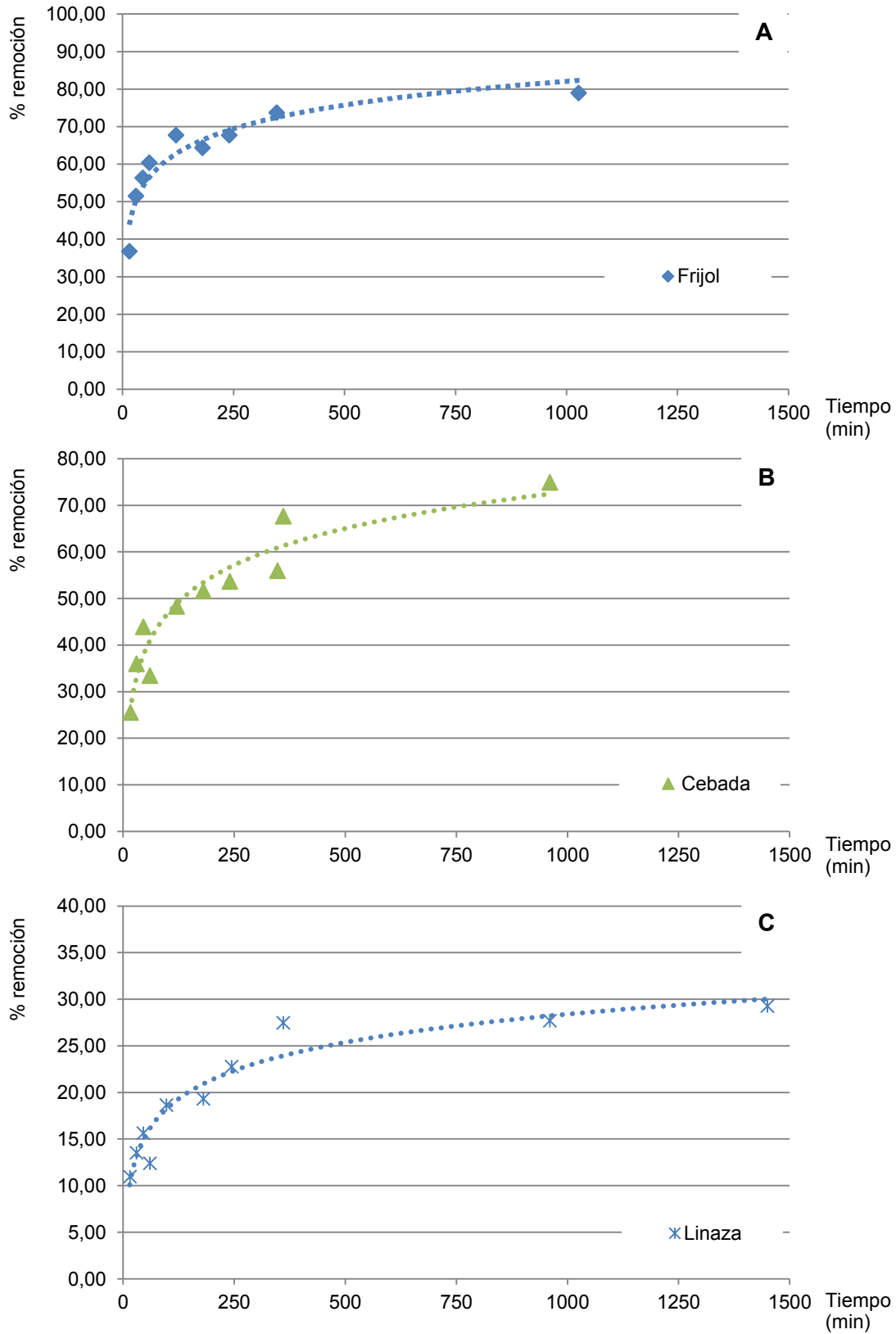
**Tabla 4.5:** Porcentajes de remoción de arsénico en función del tiempo de exposición en sistema en lote.

Tiempo (min)	especie analizada							
	frijol	arroz	trigo	cebada	linaza	noni	cacao	maíz
	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción	% remoción
15	36.747	76.952	61.279	25.550	10.960	18.652	12.720	7.848
30	51.461	75.993	47.951	35.983	13.511	13.319	9.653	9.832
45	56.318	74.963	66.644	43.942	15.619	**	7.330	**
60	60.330	65.949	55.695	33.458	12.406	11.846	4.199	11.869
90	**	**	52.162	**	18.650	**	3.721	11.016
120	67.720	67.415	**	48.314	**	**	**	**
180	64.306	61.747	58.476	51.608	19.320	7.255	8.043	13.432
240	67.680	48.603	60.584	53.683	22.777	7.758	4.303	11.818
360	73.702	55.763	52.791	67.692	27.478	6.648	1.273	4.332
960	78.944*	55.655*	59.963	74.938	27.710	7.215	10.458	1.620
1440	**	25.740	45.847	49.380	29.266	**	11.712	3.934

\* Debido a las condiciones de laboratorio para la fecha de ensayo el tiempo real para estas especies fue de 1,020 minutos <> 17 horas

\*\* Las muestras correspondientes a los tiempos indicados no se desarrollaron

Las muestras de (cáscara de) frijol, cebada y linaza se ajustan mejor a los modelos de cinética de biosorción. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas 4.3A, 4.3B y 4.3C. Estos fueron analizados mediante regresión lineal y de pseudo-segundo orden para obtener las ecuaciones correspondientes. Las otras especies (arroz, trigo, noni, cacao y maíz) presentaron comportamientos erráticos y discontinuos, y no se correlacionaron de manera satisfactoria con los modelos de cinética de primer y pseudo segundo orden.



**Gráfica 4.3.** Porcentaje de remoción en función del tiempo de contacto. **A.** (vainas de) frijol; **B:** cebada; **C:** linaza

#### IV.4. MODELAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN

La correlación de los porcentajes de remoción obtenidos en laboratorio con respecto a los modelos de equilibrio de biosorción de soluto simple (isotermas de Freundlich y Langmuir) fueron analizados mediante regresiones lineales y logarítmicas obteniéndose los resultados indicados en la tabla adjunta (los parámetros de Freundlich y Langmuir corresponden a los valores asociados a los resultados experimentales obtenidos para las muestras de las especies mencionadas).

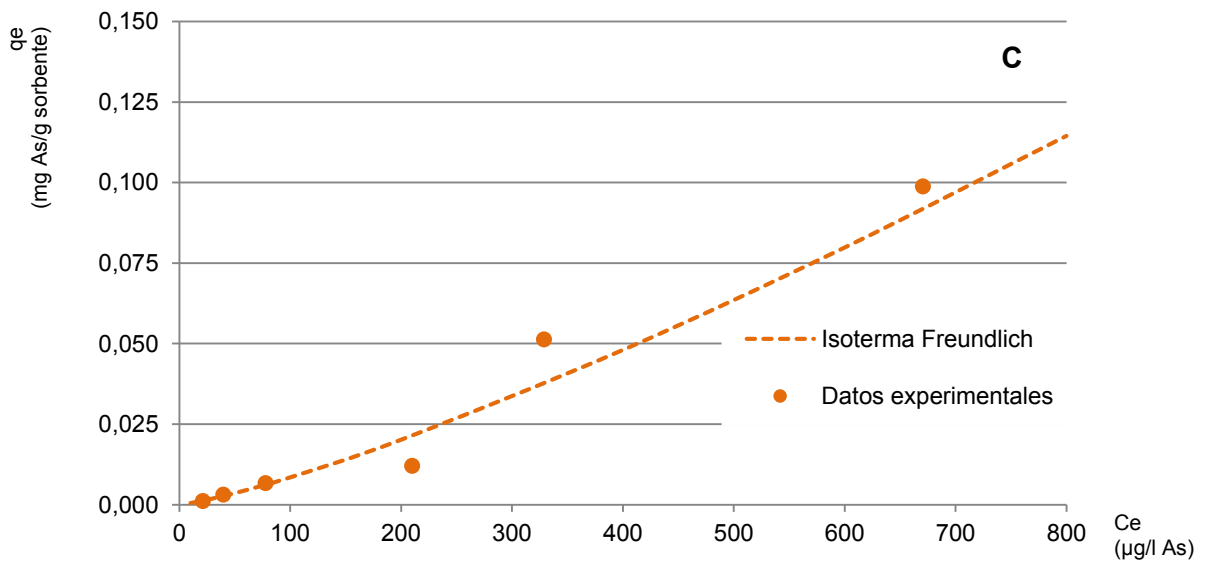
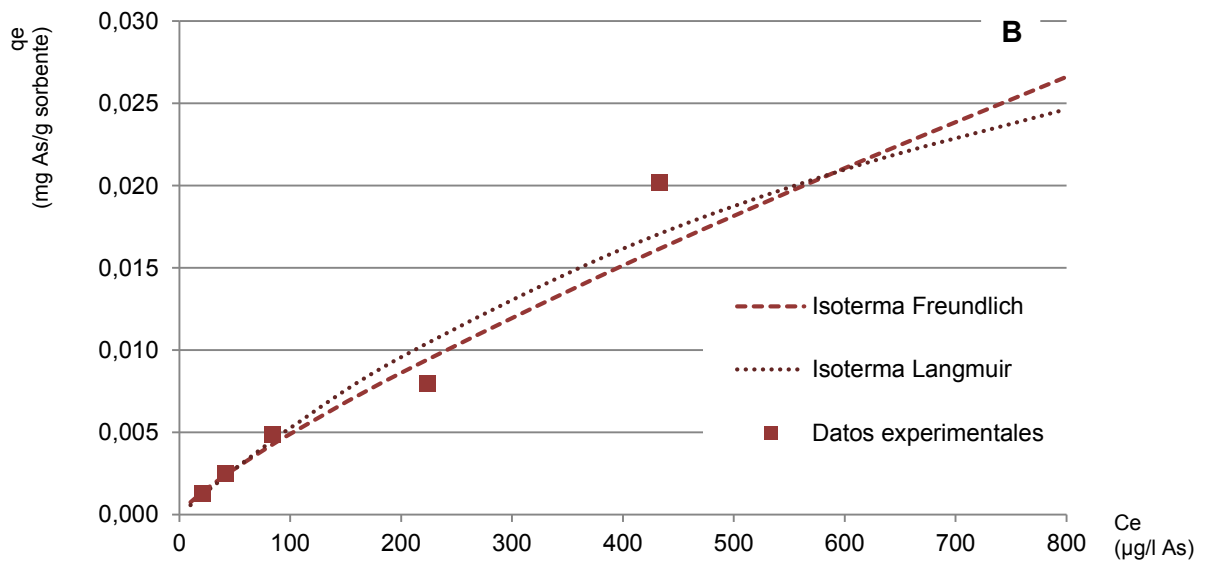
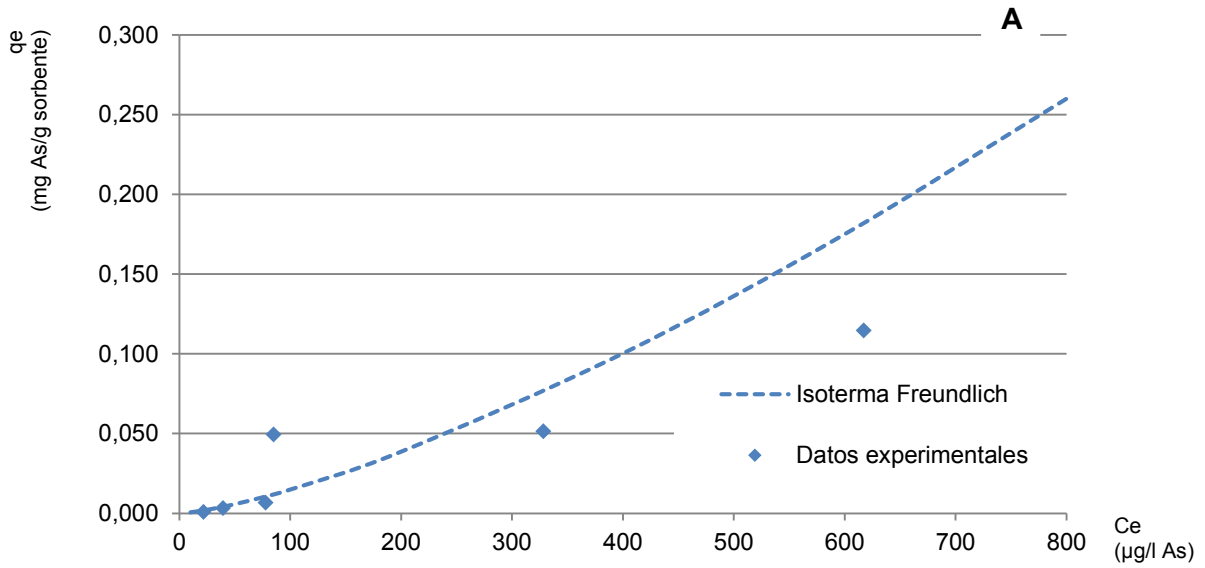
**Tabla 4.6.** Parámetros para las isotermas Freundlich y Langmuir correspondientes al equilibrio de sorción de los sorbentes analizados

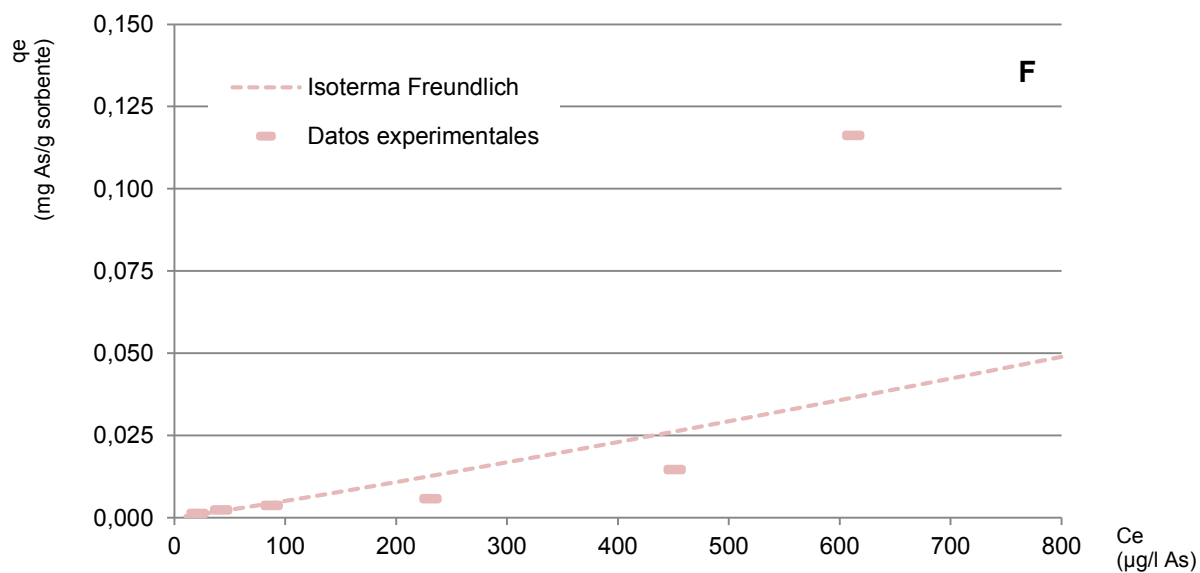
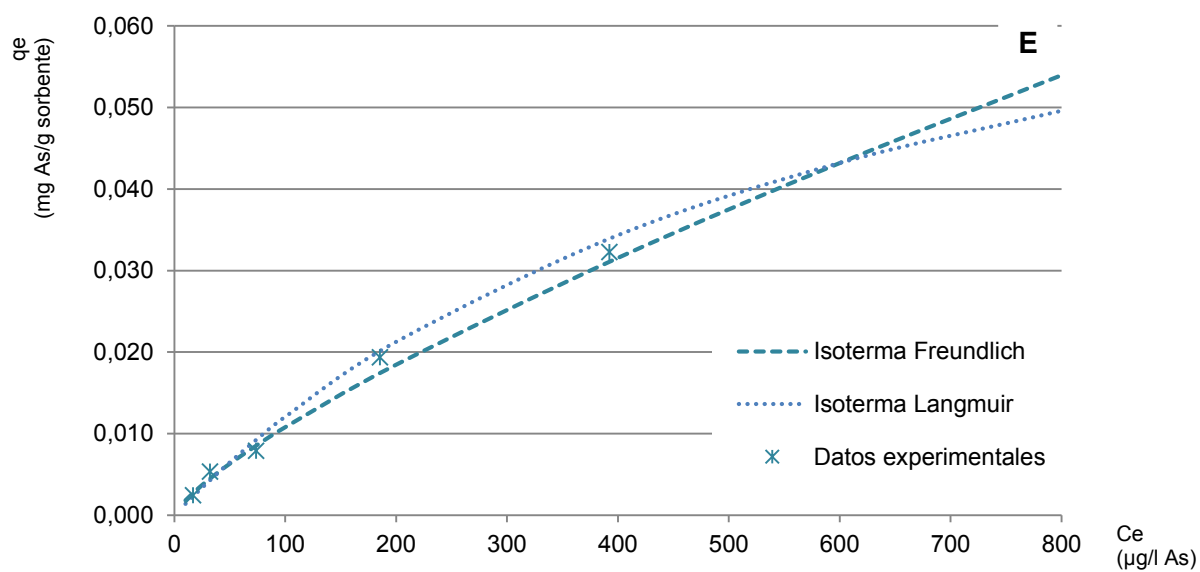
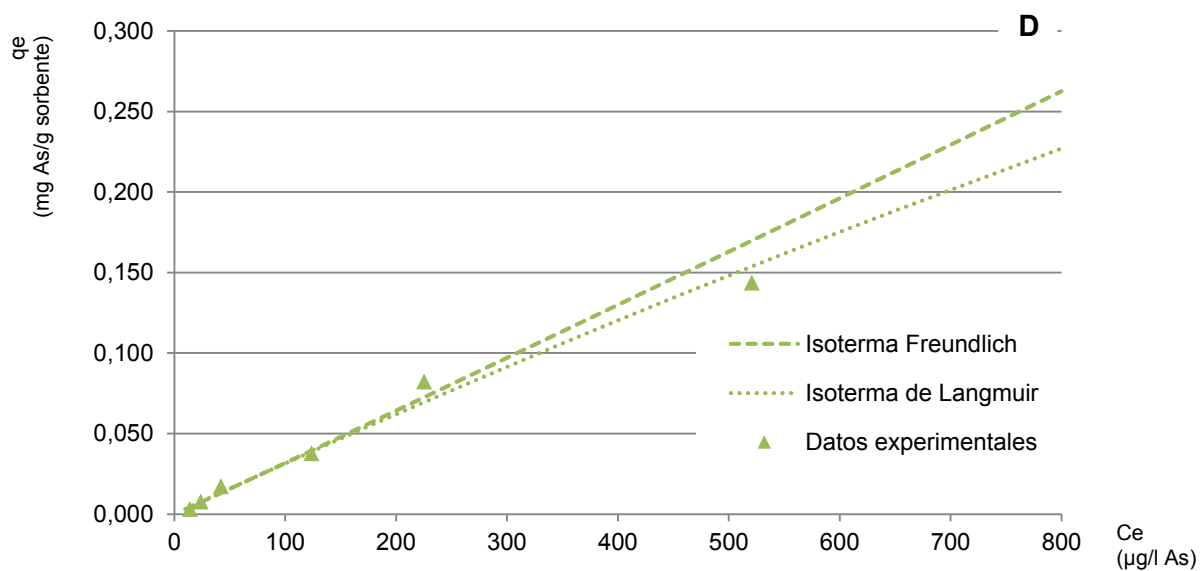
Muestra	Freundlich			Langmuir		
	$K_F$	$n$	$R$	$q_{max}$	$b$	$R$
Frijol	$2.66 \times 10^{-5}$	0.7274	0.912		N.A.	
Arroz	$1.16 \times 10^{-4}$	1.2300	0.991	0.0519	$1.13 \times 10^{-3}$	0.879
Trigo (morón)	$2.63 \times 10^{-5}$	0.7978	0.983		N.A.	
Cebada	$2.98 \times 10^{-4}$	0.9856	0.990	2.0125	$1.59 \times 10^{-4}$	0.152
Linaza	$3.06 \times 10^{-4}$	1.2920	0.995	0.0893	$1.56 \times 10^{-3}$	0.963
Noni	$3.36 \times 10^{-5}$	0.9176	0.9019		N.A.	
Cacao	$3.13 \times 10^{-6}$	0.6376	0.969		N.A.	
Maíz (panca)	$6.82 \times 10^{-5}$	1.0801	0.9724	0.1760	$2.787 \times 10^{-4}$	0.323

**N.A.:** No aplica. Los datos obtenidos en laboratorio no se correlacionan con la ecuación de Langmuir ( $q_{max} < 0$ ).

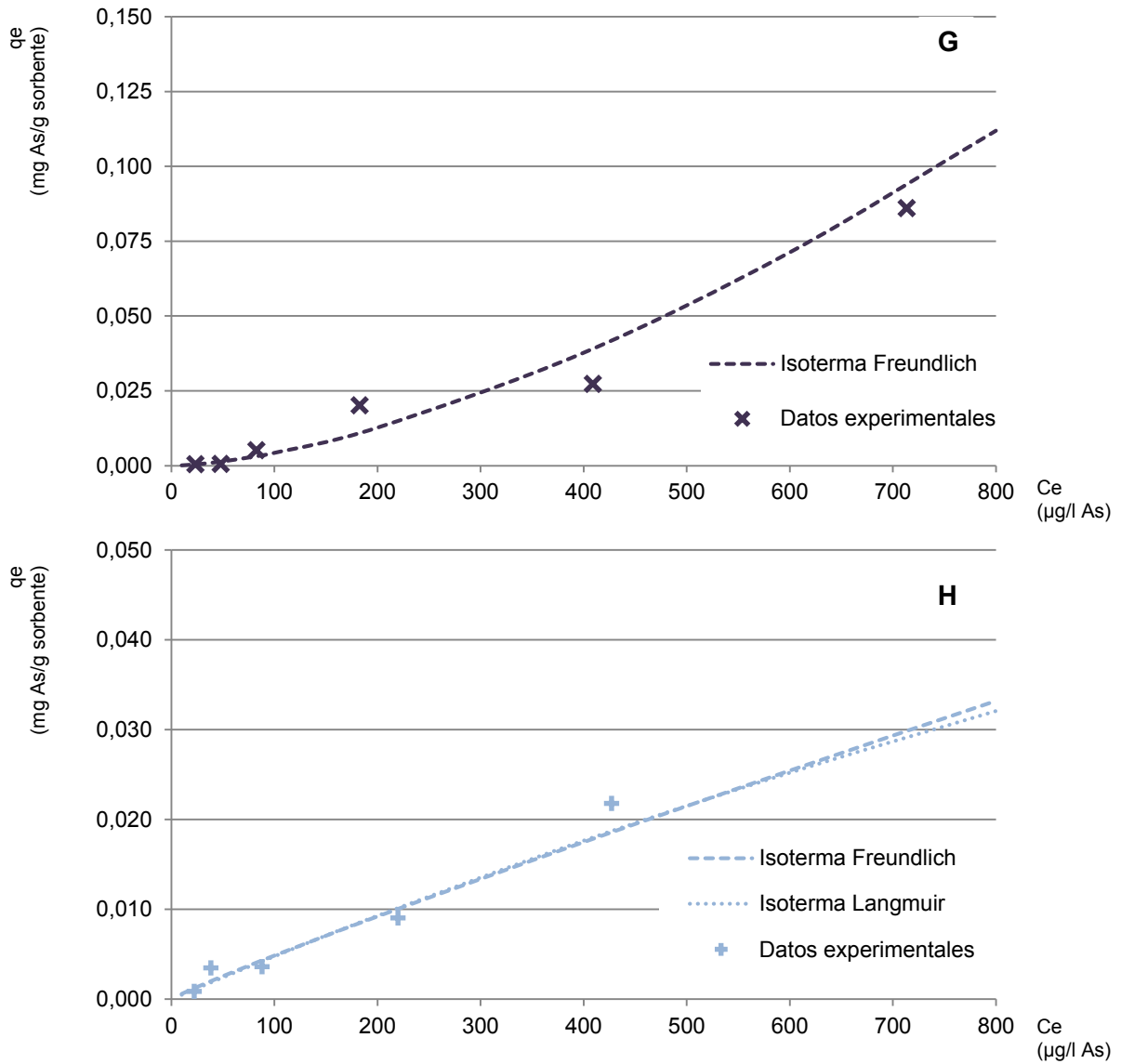
Los resultados indican que el fenómeno de biosorción presentado sigue el comportamiento definido por las isotermas de Freundlich, con coeficiente de correlación ( $R$ ) mayor a 0.90. De manera contraria, para el modelo de Langmuir, solamente las muestras de linaza y arroz resultaron en factores de correlación superior a 0.85, siendo siempre menores a los de las isotermas de Freundlich. Para las otras especies, el factor de correlación es menor a 0.50 o no se correlacionan con el modelo de Langmuir ( $q_{max} < 0$ ).

La gráfica 4.4 muestra los resultados experimentales junto a las isotermas de Freundlich (y Langmuir para aquellas especies en que se obtuvo correlación positiva).









**Gráfica 4.4.** Resultados obtenidos comparados con isothermas de Freundlich (y Langmuir, cuando aplicable). **A.** (Vainas de) frijol; **B.** Arroz; **C.** Trigo (morón); **D.** Cebada; **E.** Linaza; **F.** Noni; **G.** Cacao; **H.** Maíz

## CAPÍTULO V: DISCUSION

### V.1. MAXIMA REMOCION EN FUNCION DE LA MASA DE SORBENTE

Los resultados obtenidos indican que el valor de masa para los cuales se obtuvieron las mayores remociones de arsénico en medio acuoso (según el procedimiento detallado el capítulo III) es variable para cada una de las especies, encontrándose entre 1 y 3 gramos (de un rango inicial de prueba inicial entre 0.3 y 3 gramos).

**Tabla 5.1.** Masas correspondientes a la mayor remoción (g) y porcentajes de remoción reportados para cada una de las especies analizadas

Especie	Masa correspondientes a la mayor remoción (g)	% remoción
Frijol	2.00	69.76
Arroz	1.50	17.73
Trigo (morón)	1.00	16.08
Cebada	1.00	50.55
Linaza	1.00	25.80
Noni	3.00	12.38
Cacao	2.00	34.41
Maíz (panca)	3.00	17.34

La variación del porcentaje de remoción con respecto a la masa de sorbente presentó dos tendencias. La primera, creciente hasta un máximo de remoción y luego decreciente (gráfica 4.1.A) para las muestras de cáscara de frijol y los cereales (arroz, trigo, cebada y linaza), los cuales reportaron la mayor capacidad de remoción para masas entre 1 y 2 gramos. Las remociones máximas fueron de 70% para el frijol (la mayor remoción entre todas las especies), 18% para el arroz, 16% para el trigo (morón), 25% para la linaza y 50% para la cebada. Los otros tres

materiales, noni, cacao y maíz (panca) presentaron una tendencia creciente constante para todo el rango de masa de biosorbente analizado.

En resumen, de las cinco especies que reportaron tendencia creciente-decreciente, tres presentaron la máxima remoción cuando la masa fue de 1.00 gramo (incluido el frijol que presentó la mayor remoción entre todas las especies. Debido a ello, este valor fue seleccionado como el valor de masa a ser utilizada en las determinaciones posteriores.

## **V.2. MAXIMA REMOCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION INICIAL DE ARSENICO**

Los resultados obtenidos indican que el valor de la concentración inicial de arsénico para los cuales se obtuvieron las mayores remociones de dicho metal arsénico en medio acuoso (según el procedimiento detallado el capítulo III) es variable para cada una de las especies. A excepción de las semillas de noni para las cuales la capacidad de remoción reportada es siempre creciente; para todas las otras especies la variación del porcentaje de remoción con respecto a la concentración de arsénico es inicialmente creciente hasta llegar un máximo, luego del cual decrece.

Para el caso del arroz, cebada, linaza y maíz (gráfica 4.2.A), luego de alcanzado el pico inicial el porcentaje de remoción decae progresivamente, aunque a una velocidad menor. Para estas especies se puede indicar que el biosorbente ha sido saturado y no puede remover más arsénico.

Para el trigo y el cacao (gráfica 4.2.B), luego del incremento inicial acelerado y posterior caída, un segundo incremento en el porcentaje de remoción fue observado. Dicho incremento podría explicarse por una capacidad de remoción mayor, capaz de continuar absorbiendo arsénico en concentraciones mayores. Para las vainas de frijol (que reportó la mayor concentración entre todas las especies, la mayor capacidad de remoción se reportó para una concentración de 250 µg/l (gráfica 4.2.B).

Dada la alta variabilidad observada, la concentración a usar en las siguientes pruebas se determinó analizando los segundos valores máximos o pico' (tabla 5.2.) en aquellas muestras en las cuales este fue significativo.

**Tabla 5.2.** Concentraciones iniciales ( $\mu\text{g/l}$ ) correspondientes a la mayor remoción y porcentajes de remoción reportados para cada una de las especies analizadas

Especie	[As] <sub>inicial</sub> ( $\mu\text{g/l}$ ) para la máxima remoción	% remoción reportado	[As] <sub>inicial</sub> ( $\mu\text{g/l}$ ) para el 2º pico de remoción	% remoción reportado
Frijol	250	65.97	N.A.	N.A.
Arroz	25	16.65	N.A.	N.A.
Trigo (morón)	500	34.24	100	22.25
Cebada	100	58.19	N.A.	N.A.
Linaza	50	35.63	N.A.	N.A.
Noni	1000	38.75	N.A.	N.A.
Cacao	1000	28.66	250	26.91
Maíz (panca)	50	23.15	N.A.	N.A.

Los valores máximos de remoción (absolutos o relativos) fueron reportados para las concentraciones de 100 y 250  $\mu\text{g/l}$ . Entre estas dos, el mayor valor de remoción entre todas las especies (frijol, 66%) se reportó para 250  $\mu\text{g/l}$ , por lo cual se seleccionó para las determinaciones posteriores.

### V.3. ANALISIS DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN

Tres de las ocho especies analizadas: (cáscara de) frijol, cebada y linaza; presentaron resultados que se correlacionan satisfactoriamente con los modelos de cinética de biosorción. Para estos casos, la concentración de arsénico se redujo con el tiempo, con una remoción más acelerada en las 2 primeras horas. Las muestras de frijol y cebada presentaron las remociones más altas: 79 y 75%, mientras que para la linaza la mayor remoción obtenida fue cercana al 20%.

Para las muestras de arroz y morón, luego de una máxima remoción en los primeros 60 minutos (cerca de 75% para el arroz y 19% para el morón), esta se redujo a la mitad para tiempos mayores a 16 horas. Para el caso

del maíz (panca), el comportamiento es similar, siendo la máxima remoción a las 4 horas (menor a 14%) para luego decrecer hasta un tercio a las 24 horas. En el caso de las cáscaras de semilla de cacao, la remoción se mantuvo entre los 50 y 60% en todo el periodo analizado. Cabe resaltar que para el cacao se reportaron interferencias en las determinaciones realizadas debido al contenido de grasa en la muestra. Finalmente, para el noni, el comportamiento fue errático, inicialmente decreciente y luego nuevamente creciente, con valores máximos de alrededor del 12% al inicio y final del ensayo, con un mínimo de 2% a la mitad del periodo analizado.

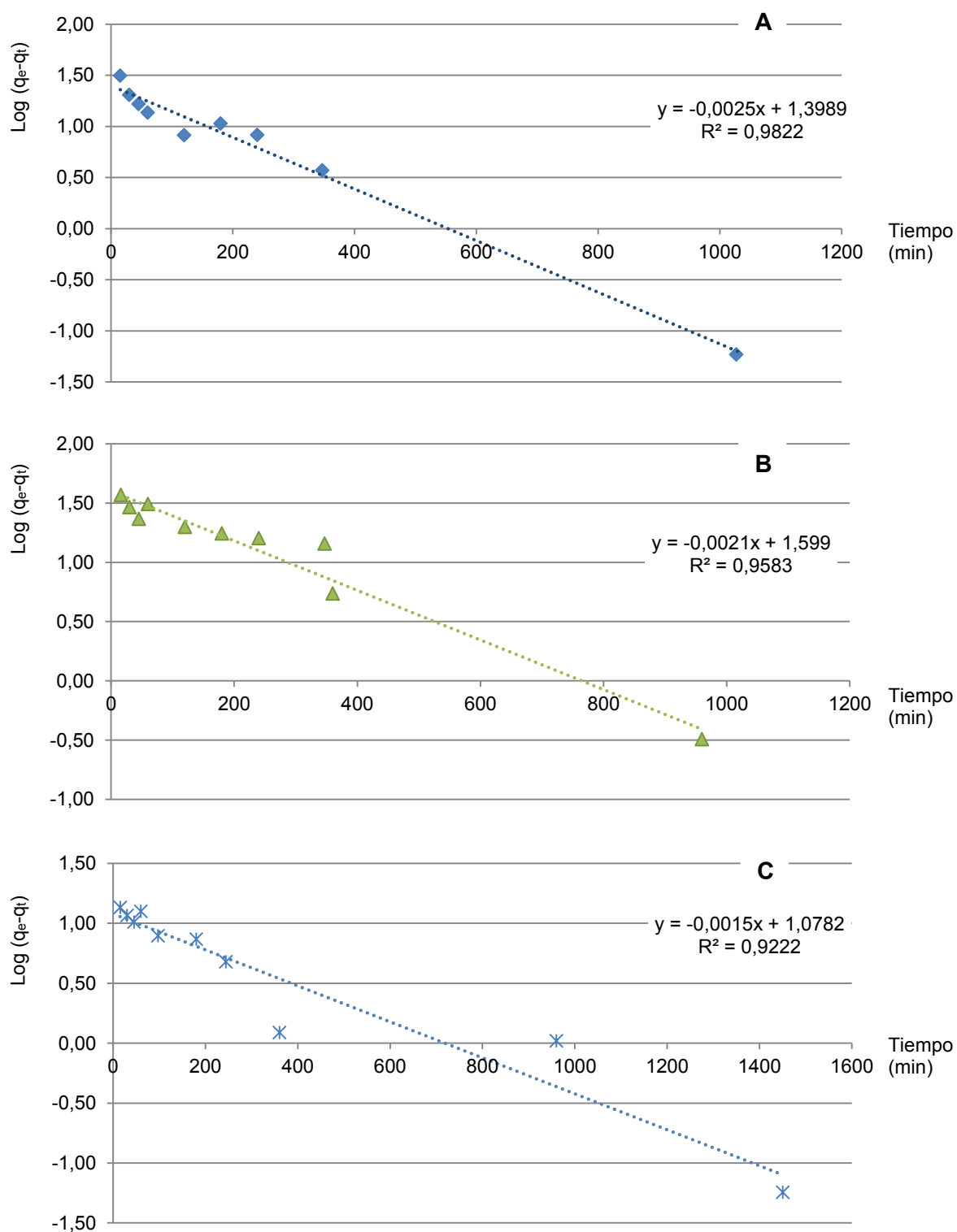
Para las tres especies inicialmente mencionadas (frijol, cebada y linaza) se calcularon las constantes correspondientes a los modelos de primer y pseudo- segundo orden, obteniéndose coeficientes de correlación entre 0.922 y 0.999. Las gráficas 5.1 y 5.2 presentan las regresiones obtenidas.

#### **V.4. MODELOS DE BIOSORCIÓN DE SOLUTO SIMPLE**

Los resultados obtenidos para todas las especies vegetales fueron comparados con los modelos de biosorción de soluto simple de Langmuir y Freundlich. Según dichas comparaciones, las especies analizadas se correlacionan mejor con la isoterma de Freundlich, obteniéndose coeficientes de correlación superiores a 0.90 en todos los casos.

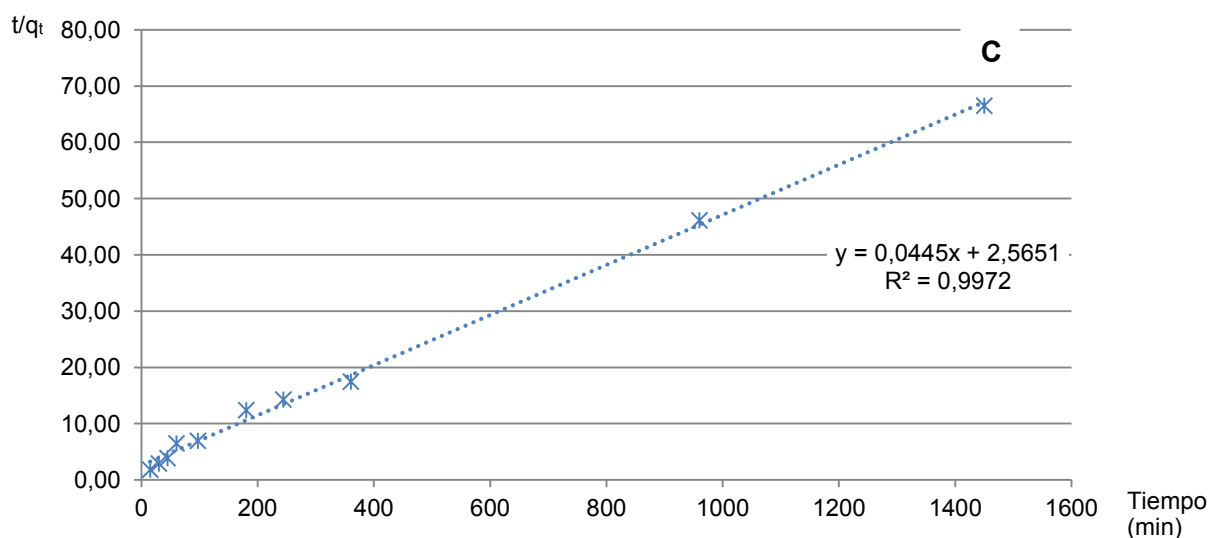
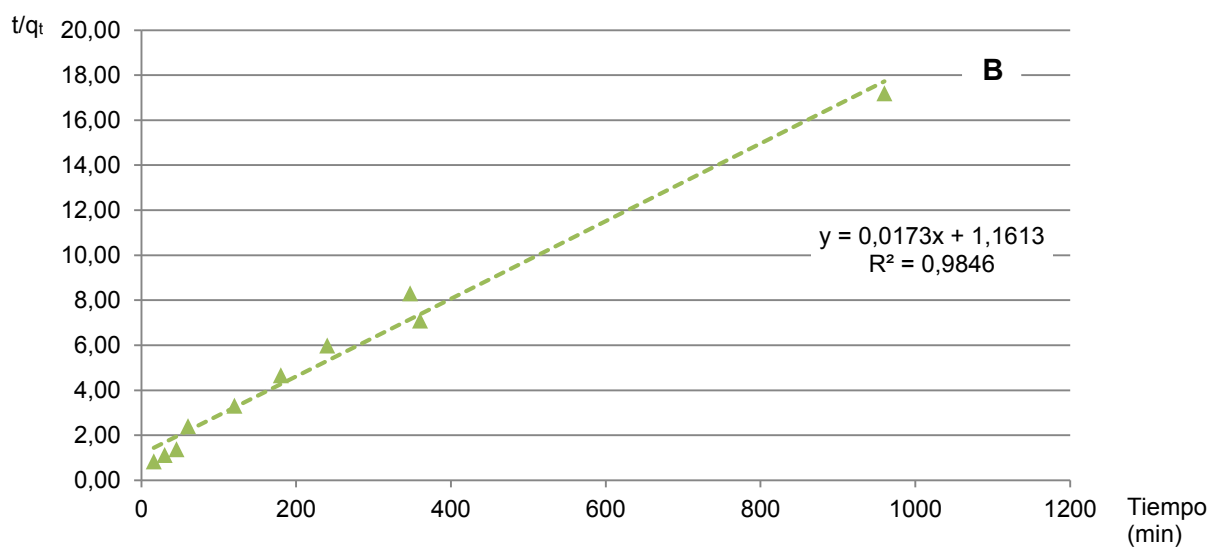
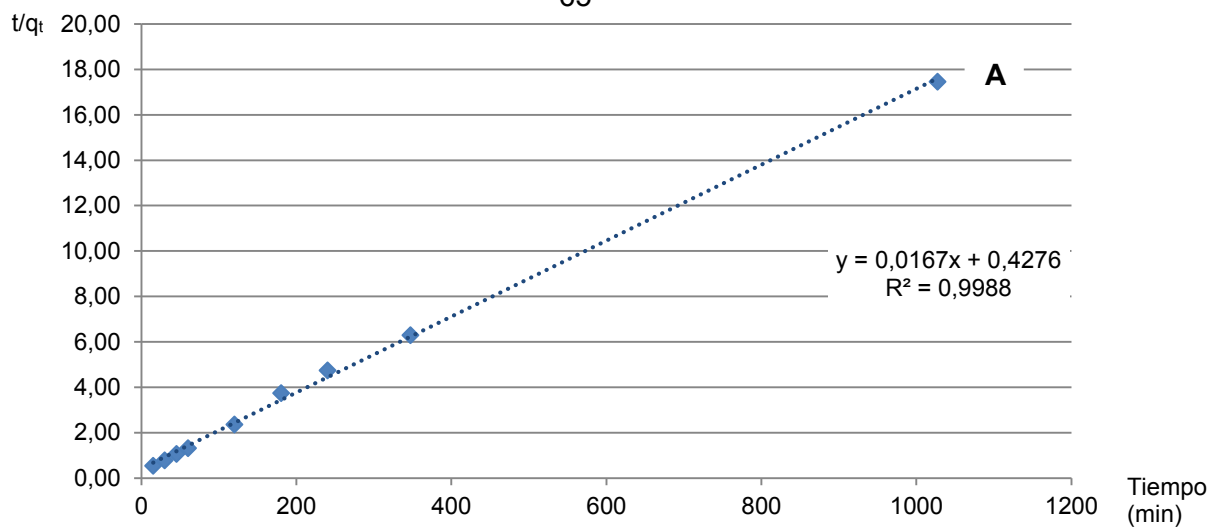
Analizando las isotermas obtenidas (gráfica 5.3) se observa que las muestras de (vainas de) frijol y cebada presentan un comportamiento superior; seguidas por el trigo, cacao; la linaza y noni; y finalmente arroz y maíz. Los resultados de esta correlación se corresponden con las determinaciones anteriores para las cuales ambas especies (frijol y cebada) presentaron los mayores porcentajes de remoción.

De acuerdo con el presente análisis se puede inferir que las vainas de frijol y los granos de cebada presentan una mayor capacidad de biosorción de arsénico en medio acuoso; la cual se correlaciona de manera satisfactoria con el modelo biosorción de soluto simple (isoterma) de Freundlich.

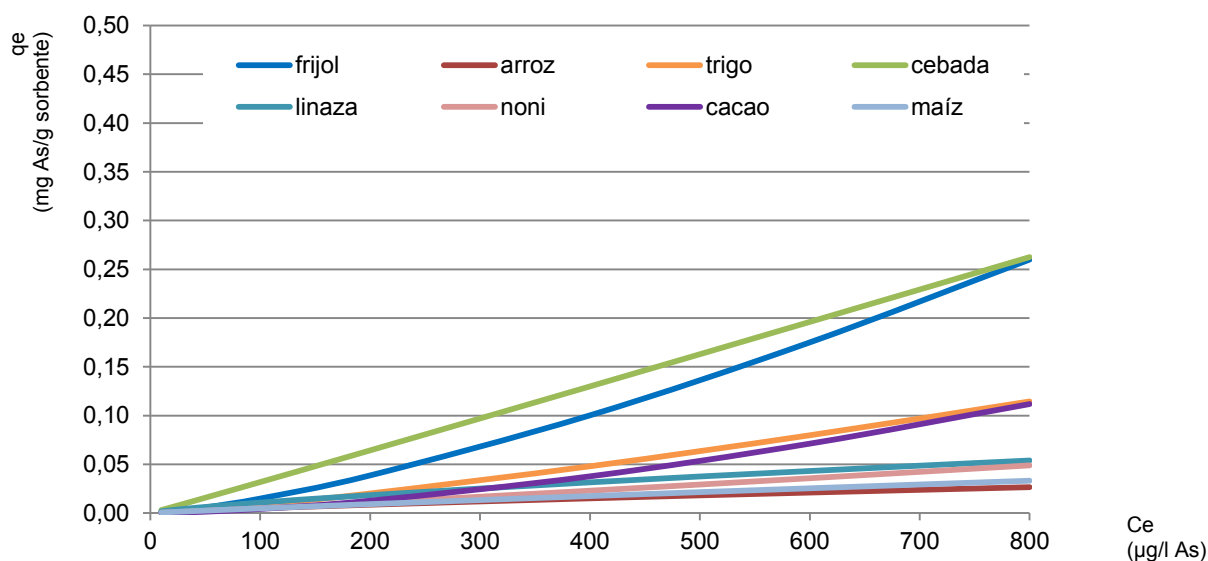


**Gráfica 5.1.** Cinética de biosorción de primer orden para tres muestras seleccionadas.

**A.** (vainas de) frijol; **B:** cebada; **C:** linaza



**Gráfica 5.2.** Cinética de biosorción de pseudo-segundo orden para tres muestras seleccionadas. **A.** (vainas de) frijol; **B:** cebada; **C:** linaza



**Gráfica 5.3.** Comparación de las isotermas de Langmuir derivadas de los resultados obtenidos para las distintas especies analizadas.

## V.5. CAPACIDADES MAXIMAS DE REMOCION REPORTADAS Y CONCENTRACIONES FINALES MINIMAS ALCANZADAS

Los resultados obtenidos confirman que existe una capacidad de remoción apreciable en todas las especies analizadas. Esta capacidad es variable con respecto a los parámetros de ensayo (masa de sorbente, concentración inicial de arsénico en la muestra y tiempo de contacto) y presenta los valores máximos de remoción cercanos a 80%.

La concentración de arsénico final mínima (concentración mínima reportada al final del tiempo de contacto) fue de 13.90 µg/l (para una concentración inicial de 25 µg/l); indicando que, cuando se usan en su estado natural, los biosorbentes analizados no llegan a remover arsénico por debajo de las concentraciones recomendadas por las guías de calidad de agua y la normatividad nacional (10 µg/l). A pesar de ello, los resultados confirman que los materiales analizados son capaces remover arsénico aún en concentraciones relativamente bajas (<1 mg/l) y donde otras tecnologías convencionales tienen efectividad reducida.



Cabe mencionar que en el marco de la presente tesis solo se utilizaron los biosorbentes en su estado natural con modificaciones físicas básicas (cortado, molido y secado); sin embargo, otros procesos de modificación física (auto clavado, vaporización, liofilizado); modificación química (pre-lavado con ácidos o bases, mejoramiento de los 'grupos de captura' o eliminación de los factores inhibidores, polimerización) o modificación celular (optimización de cultivos e ingeniería genética) pueden y han sido utilizados para el mejoramiento de la capacidad de biosorción, incluyendo experiencias realizadas por la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería donde el lavado con etanol se utilizó como mejorador de la capacidad de biosorción.

Aun cuando las concentraciones mínimas obtenidas no llegan a satisfacer las recomendaciones de la OMS, los resultados reportados presentan evidencia suficiente para indicar que los biosorbentes analizados tienen el potencial de ser utilizados para la remoción de arsénico de fuentes de agua que al momento se consumen sin ningún tipo de tratamiento y representan un alto riesgo a la salud de las comunidades afectadas.

Los resultados obtenidos en la presente tesis pueden ser utilizados en investigaciones posteriores para el desarrollo de sistemas de tratamiento de bajo costo y fácil aplicación. Dada la amplia disponibilidad y variabilidad de los materiales analizados, el hecho de que algunos son desechos de actividades agroindustriales y tienen costo mínimo, estos sistemas de tratamiento podrían ser aplicables aún en comunidades con recursos muy limitados donde la implementación de otros sistemas de tratamiento no es una opción accesible, dados los costos y requerimientos técnicos que estos implican.

## CONCLUSIONES

1. Las ocho especies vegetales analizadas evidencian capacidad de remover arsénico en medio acuoso en bajas concentraciones (entre 25 y 1000  $\mu\text{g/l}$ ). Dicha capacidad es variable y depende de la especie analizada, la masa del biosorbente y la concentración de arsénico presente. Los resultados obtenidos varían entre 23.1% hasta 78.9% de remoción.
2. Los porcentajes de remoción máximos se dieron para las muestras de cáscaras de frijol (78.9%), cascarilla de arroz (77%) y granos de cebada (77%); confirmando experiencias anteriores con estos materiales donde también se reportaron remociones significativas para otros metales pesado.
3. Se confirma que las masas vegetales analizadas son capaces de remover arsénico del medio acuoso en concentraciones menores a 1mg/ y podrían ser utilizadas en el desarrollo de métodos para la remoción de arsénico en situaciones en las cuales otras tecnologías de tratamiento de agua no son accesibles.
4. La capacidad de remoción de arsénico se ve afectada por la masa de biosorbente y la concentración inicial de arsénico. Para las especies analizadas, los valores de masa de biosorbente y concentración inicial de arsénico para las que se observó la mayor remoción fueron 3.33 gramos por litro de muestra y 250  $\mu\text{g/l}$  respectivamente.
5. De las ocho especies analizadas, las muestras de (vainas de) frijol, cebada y linaza son las que mejor se correlacionan con los modelos de cinética de biosorción en sistemas en lote de primer y pseudo-segundo orden. Para todos los casos los valores de  $R^2$  fue mayor a 0.90; sin embargo, para las tres muestras, la correlación es mayor para el modelo de pseudo-segundo orden para el cual los valores de  $R^2$  son mayores de 0.98 en todos los casos. Del mismo modo, ambas muestras son las que presentan la mayor capacidad de biosorción de arsénico, comparada con las otras especies analizadas.

6. Las otras cinco especies analizadas reportaron, al menos en uno de los trenes de ensayo realizados, resultados erráticos que no se correlacionan con los modelos existentes, lo cual podría explicarse debido a interferencias que algunos de los componentes de las muestras (como el contenido graso en el caso del cacao) presentan en la determinación de la concentración de arsénico utilizando el Volta-amperímetro.
7. En cuanto al análisis de los resultados comparándolos con los modelos de adsorción de solutos simples, se encuentra una mayor correlación con el modelo de Freundlich, siendo que todas las especies presentan coeficientes de correlación (R) mayor a 0.90. Para el caso del modelo de Langmuir, se evidencia que no existe correlación (tendencia inversa) con el modelo o que los coeficientes de correlación son reducidos. De manera complementaria se desarrolló la comparación con el modelo BET, presentándose coeficientes de correlaciones menores que para el caso de las isotermas de Freundlich.
8. Basado en comparando los valores  $n$  en la ecuación de Freundlich (el cual es un indicativo de la *intensidad de biosorción*) la capacidad de remoción es mayor para las vainas de frijol ( $n_{\text{frijol}}=0.7274 < n_{\text{cebada}}=0.9856$ ), lo cual se corresponde con los resultados obtenidos en las otras determinaciones realizadas como parte de la presente tesis.
9. Otras especies como cacao ( $n_{\text{cacao}}=0.6376$ ), trigo ( $n_{\text{trigo}}=0.7978$ ) y noni ( $n_{\text{noni}}=0.9176$ ) también presentaron valores de  $n$  que podrían indicar una capacidad de biosorción apreciable; sin embargo la misma no se evidenció en los otros trenes de ensayo realizados, por lo que ensayos adicionales con estas especies son requeridos para confirmar dicha capacidad.

## RECOMENDACIONES

1. Con respecto a las especies analizadas, retomar el análisis de la biosorción utilizando cacao, trigo y noni, para afinar la determinación de su capacidad de biosorción. En el caso del cacao, hacer un pre-tratamiento de la muestra para remover su contenido graso y evitar interferencias en la determinación de la concentración de arsénico utilizando el volta-amperímetro.
2. Basado en los resultados de la presente tesis, identificar mecanismos mejorar la capacidad de remoción en las especies analizadas. Según la bibliografía consultada, la modificación física, química y celular de los biosorbentes podrían ser utilizados.
3. Verificar la capacidad de remoción de estos biosorbentes utilizando sistemas más complejos (por ejemplo, múltiples especies metálicas en simultáneo o muestras de agua de origen natural).
4. En especial para las especies que se correlacionaron satisfactoriamente con los modelos de cinética y equilibrio de biosorción, diseñar sistemas continuos para remoción de arsénico (por ejemplo, columnas de lecho fijo) con miras al desarrollo de tecnologías efectivas y de bajo costo que puedan ser utilizadas en casos en que otras tecnologías especializadas no sean accesibles debidos a su alto costo y complejidad de operación.
5. Retomar, como parte de la línea de investigación de la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería, la identificación de materiales y sistema de tratamiento de bajo costo para la biosorción de metales pesados y su aplicación a nivel local, particularmente su uso por parte de comunidades que consumen agua de fuentes contaminadas y no cuentan con recursos para la instalación de otros medios de tratamiento del agua para consumo.

## FUENTES DE INFORMACION

1. Ahmed, M.F. (2001) An overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India. *International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water. Department of Civil Engineering, Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Dhaka, Bangladesh and United Nations University (UNU), Tokyo, Japan.*
2. Ahuja, S. (2008) Arsenic Contamination in Groundwater: Mechanism, analysis and remediation. John Wiley and Sons. Inc. West Sussex, United Kingdom
3. Aksu, Z., Sag, Y. y Kutsal, T. (1992) The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, *Environ Technol*, 13.
4. Amy, G.L., Chen, H.W., Drizo, A., Brandhuber, P. (2005) Adsorbent treatment technologies for arsenic removal. American Water Works Association Research Foundation, Denver CO, USA.
5. Aviles, M. y Pardón, M. (2000) Remoción de arsénico de agua mediante coagulación–floculación a nivel domiciliario. *Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, FEMISCA*: 1-10
6. Bangladesh Centre for Advanced Studies. (1997). Arsenic special issue. *BCAS, Newsletter*, 8(1): 1-8, Jan.-Mar. Bangladesh.
7. Barragne-Bigot, P. (2004) Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por Arsénico en Nicaragua. Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF). Managua, Nicaragua.
8. Benitez, M., Osicka, R., Gimenez, M. y Garro, O. (2000) Arsénico total en aguas subterráneas en el centro oeste de la provincia de Chaco. *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas*.

9. Bojorquez, J. (2010) Evaluación de la contaminación por arsénico del agua para consumo humano y su riesgo potencial en la comunidad campesina de Carancas, Puno. Tesis. Universidad Agraria de la Molina. Lima, Perú.
10. Bundschuh, J. et al. (2009) Natural Arsenic in Groundwater in Latin America. CRC Press/Balkema. Taylor & Francis Group, London, United Kingdom.
11. Castro de Esparza, M.L. (2006) The presence of arsenic in drinking water in Latin America and its effect in public health. *International Congress: Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*. Mexico City, 20-24 June 2006.
12. Chávez, M. (2009) Evaluación de dos técnicas analíticas para la especiación de arsénico en aguas superficiales del sur del Perú. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica*. 26(1): 20-26. Lima, Perú.
13. Chwirka, J.D., Thomson, B.M., Stomp, J.M. (2000) Removing Arsenic from Groundwater, *Journal of the American Water Works Association*; 92(3): 79-88.
14. Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA). (2011). Reglamento de la Calidad de Agua para Consumo Humano. DS N° 031-2010-SA. Ministerio de Salud. Lima, Perú
15. ECO/OPS (1997). Evaluación de Riesgos para la Salud en la Población Expuesta a Metales en Bolivia. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, División de Salud y Ambiente, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, México.
16. Flores, Y. (1999) Análisis químico toxicológico y determinación del arsénico en aguas de consumo directo en la provincia de Huaytará, Departamento de Huancavelica. Tesis (Lic.), UNMSM. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Título de Químico Farmacéutico. Lima, Perú.
17. Gadd, M. (1990) Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*. 46: 834-840.

18. Gadd, M. (1993) Interactions of fungi with toxic metals. *Phytologist*. 124: 25-60.
19. Gómez, A. (2002) Monitoreo y atención de intoxicados con arsénico en el Zapote, Municipio de San Isidro, departamento de Matagalpa, Nicaragua 1994-2002. *Arsénico y metales pesados en aguas de Nicaragua*. Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
20. Gregor, J. (2001) Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*. 35(7):1659-64.
21. Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R.K. y Mohapatra, H. (2000) Microbial biosorbents: meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Curr. Sci*. 78: 967-973.
22. Infante, L. Palomino, S. (1994) Cuantificación espectrofotométrica de arsénico en aguas de consumo humano en la vertiente del río Rímac. Tesis (Lic.), UNMSM. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Título de Químico Farmacéutico. Lima, Perú.
23. International Agency for Research on Cancer (IARC) (2004). Some drinking-water disinfectants and contaminants, including Arsenic. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human*. *IARC Monographs*. Volume 84. International Agency for Research on Cancer. Lyon, France.
24. Jorge, C., Carpio, E., Ponce, S., Estrada, W. y Rodríguez, J. (Sin fecha). Estudios de remoción de Arsénico en agua utilizando la energía solar. Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) y Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) Lima, Perú.
25. Juárez, H. (2006) Contaminación del río Rímac por metales pesados y efecto en la agricultura en el cono este de Lima Metropolitana. Universidad Agraria de la Molina. Lima, Perú.

26. Kanamadi, R.D., Ahalya, N. y Ramachandra, T.V. (2006) Biosorption of Heavy Metals by Low cost Adsorbents. *CES Technical Report 112*, Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science. Bangalore, India.
27. Kotrva, P., Mackova, M. y Macek, T. (2011) Potential of Biosorption Technology. *Microbial Biosorption of Metals*. Springer Science + Business Media, Netherlands.
28. Kratochvil, D. y Volesky, B. (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. 16: 291-300
29. Mamtaz, R., Bache, D.H. (2001) Reduction of arsenic in groundwater by co-precipitation with iron. *Journal of Water Supply Aqua*. 50: 313-324.
30. Meng, X., Korfiatis, G.P., Christodoulatos, C., Bang, S. (2001) Treatment of arsenic in Bangladesh well water using household co-precipitation and filtration system. *Water Research*. 35 (12): 2805-10.
31. Ministerio del Ambiente (MINAM). (2008). Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua. DS N° 002-2008-MINAM. Ministerio del Ambiente. Lima, Perú.
32. Ministerio de Vivienda Construcción y Saneamiento (MVCS). 2009. Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domesticas en el sistema de alcantarillado sanitario. DS N° 021-2009-VIVIENDA. Ministerio de Vivienda Construcción y Saneamiento. Lima, Perú.
33. Modak, J. M. y Natarajan, K.A. (1995) Biosorption of metals using non-living biomass-a review. *Minerals and Metallurgical Processing*. 12: 189-196.
34. Mofa, A.S. (1995) Plants proving their worth in toxic metal cleanup, *Science*. 269: 302-305.
35. Murcott, S. (2012) Arsenic contamination in the world. An international sourcebook. International Water Association (IWA) Publishing. London, United Kingdom.



36. Nilanjana Das, Vimala, R. y Karthika, P. (2008) Biosorption of heavy metals – an overview. *Indian Journal of Biotechnology*. Vol 7, April, pp 159-169
37. Organización Mundial de la Salud (OMS). (2006). Guías para la calidad del agua potable. Primer apéndice a la tercera edición. Volumen 1: Recomendaciones. Organización Mundial de la Salud. Ginebra, Suiza.
38. Park, D., Yun, Y.S. y Park, J.M. (2010) The past, present and future trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 15: 86-102
39. Petrusovski, B., Boere, J., Shahidullah, S.M., Sharma, S.K. y Schippers J.C. (2002) Adsorbent-based point-of-use system for arsenic removal in rural areas. *Journal of Water Supply: Research and Technology Aqua*. 51(3): 135-44.
40. Petrusovski, B., Sharma, S., Schippers, J.C. y Shordt, K. (2007) Arsenic in Drinking Water. *Thematic Overview Paper 17*. International Water and Sanitation Centre (IRC). Delft, The Netherlands.
41. Petrusovski, B., Sharma, S.K., Kruls, F., Omeruglu, P. y Schippers, J.C. (2002) Family filter with iron-coated sand: solution for arsenic removal in rural areas. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2(5): 127–133.
42. PIDMA (2002) Puntos de abastecimiento de agua contaminada por arsénico y plomo identificados en Nicaragua en julio del 2002. Fondo de Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF). Managua, Nicaragua.
43. Ravenscroft, P. (2007). Predicting the global extent of arsenic pollution of groundwater and its potential impact on human health. United Nations Children’s Fund (UNICEF). New York, United States of America
44. Ravenscroft P, Brammer H y Richards, K. (2009). Arsenic Pollution: A Global Synthesis. John Wiley and Sons. Inc. West Sussex, United Kingdom

45. Saha, K.C. (2003). Diagnosis of arsenicosis. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. Volume 38, Issue 1:255-72.
46. Sambu, S y Wilson, R. (2008). History of arsenic in water. *Toxicology and Industrial Health* 24: 217–226. Department of Physics, Harvard University, Cambridge, MA, 02138, USA
47. Sancha, A.M. y Castro de Esparza, M.L. Arsenic Status and Handling in Latin America. Universidad de Chile, *Grupo Arsénico de AIDIS/DIAGUA, CEPIS/OPS*. Lima, Perú.
48. Sancha, A.M., O’Ryan, R., Marchetti, Ferreccio, C. (1998). Análisis de Riesgo en la Regulación Ambiental de Tóxicos: Caso del Arsénico en Chile. *XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Lima, Perú.
49. Santos, K.A. (2009). Biosorción de metales pesados empleando lodos activados. Tesis para optar al grado académico de maestría en ciencia con mención en tratamiento de aguas y reuso de desechos. Facultad de Ingeniería Ambiental (FIA), Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Lima, Perú.
50. Shih, M.C. (2005) An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*. 172: 85-97.
51. Smith, A.H.; Goycolea, M.; Hague, R. y Biggs, M.L. (2000) Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 78, no 9, p. 1093-1103.
52. Sparkman, O. y David (2000). Mass spectrometry, desk reference. Pittsburgh: Global View Pub.
53. Sud, D., Mahajan, G. y Kaur, M.P. (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review. *Bioresources Technology*. 99: 6017-6027.

54. Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (SUNASS). (2004). Análisis de la calidad del agua potable en las empresas prestadoras del Perú: 1995-2003. Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento. Lima, Perú.
55. United Nations Children's Fund (UNICEF). (2008) Arsenic mitigation in Bangladesh. *Fact Sheet*
56. United Nations Children's Fund (UNICEF). (2008). Arsenic Primer. Guidance for UNICEF Country Offices. New York, USA.
57. United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2000) Technologies and cost for removal of arsenic from drinking water. US Environmental Protection Agency. Office of Ground Water and Drinking Water. Washington DC, USA.
58. United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2001). National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. *Federal Register: January 22, 2001*. Volume 66, Number 14 [Page: 6975-7066]. Environmental Protection Agency. USA.
59. Vieira, R.H. y Volesky, B. (2000) Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*. 3: 17-24.
60. Vijayaraghavan, K. y Yun, Y.S. (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol Adv.* 26: 266-291.
61. Villena Chávez, J. (2006). Fuentes de agua y contaminación fisicoquímica en *Simposio "El agua y la población: abastecimiento, contaminación y problemática del agua en el Perú"*. Academia Nacional de Medicina – Anales p. 49-56. Lima, Perú.
62. Volesky, B. (1994) Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. *FEMS Microbiol. Rev.* 14: 291-302.

63. Volesky B. (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. 59:203-16.
64. Volesky, B. y Holan, Z.R. (1995) Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Progr.* 11: 235-250.
65. Wang, J.L. y Chen, C. (2006) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol Adv.* 24: 427-51.
66. Wang, J. y Chen, C. (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future. Research review paper. *Biotechnology Advances*. 27:195-226.
67. Wang, L., Fields, K. y Chen, A.S.C. (2000) Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants. Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. Washington DC, USA.
68. World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety (IPCS) and Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC). (2001) Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health criteria: 224. World Health Organization (WHO). Geneva, Switzerland.
69. World Health Organization (WHO). (2011) Arsenic in drinking water. Background for document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland.
70. World Health Organization (WHO). (2011). Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. World Health Organization. Geneva, Switzerland.

## ANEXO 1

### La problemática de la contaminación por arsénico en el agua de bebida en países de América Latina

**Argentina:** En Argentina el alto contenido de arsénico en el agua es natural. La concentración de arsénico en el agua subterránea en las áreas afectadas es variable, desde 0.10 mg/l hasta valores que exceden 1mg/l. La fuente de arsénico en el agua subterránea en el centro y norte de Argentina es volcánica, aunque la agricultura puede ser responsable en un grado menor<sup>8</sup>. En este país el problema se conoce desde hace más de 50 años. Las primeras manifestaciones patológicas fueron conocidas como la enfermedad de Bell Ville y luego como hidro-arsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Se estima que la población expuesta a arsénico en un rango entre 0,002 y 2,9 mg/L, es de 2 millones de personas <sup>(47)</sup>. Las provincias más afectadas son: Salta, La Pampa, Córdoba, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Santiago del Estero, Chaco, Tucumán.

**Bolivia:** En Bolivia, la principal fuente de exposición de arsénico es el agua de bebida contaminada por la actividad minera. Estudios desarrollados en los últimos 15 años han identificado las zonas de más alto riesgo aquellas que se ubican al norte de la Ciudad de El Alto, en la provincia Murillo y en la comunidad de Vinto ubicado en la Ciudad de Oruro, estimando la población expuesta en alrededor de las 20 mil personas, siendo los niños y niñas el segmento poblacional en mayor riesgo, cuya afectación a la salud podría incluir los neurológicos <sup>(11, 15)</sup>. Dado que la fuente de agua más grande de La Paz (con una población estimada de 1.25 millones al 2005) recibe agua escorrentía del área minera de Milluni antes de llegar a la planta de tratamiento, la población actual expuesta a arsénico en el agua de bebida podría ser mucho mayor <sup>(35)</sup>.

**Chile.** En Chile el arsénico está presente en todos los ecosistemas en el norte del país debido a la predominancia del volcanismo cuaternario en la zona. Entre 1955 y 1970 en Antofagasta el nivel promedio de arsénico en el agua fue de 0.598 mg/l. Los valores actuales indican un promedio de 0.04mg/l. Las ciudades

con exposición más alta a arsénico corresponden a Antofagasta, Calama, Santiago, Rancagua, Taltal, Tocopilla, San Pedro de Atacama. La población expuesta a la contaminación por arsénico es de aproximadamente 500.000 habitantes <sup>(48)</sup>.

**Ecuador.** Dada su ubicación dentro del Círculo de Fuego del Pacífico, la liberación de arsénico en las aguas, sedimentos y suelos es de origen volcánico. Se ha determinado la presencia natural de arsénico en el agua en la región norandina de Ecuador. Se han encontrado niveles de arsénico entre 113 y 844 µg/l en las geotermales en las provincias de El Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi y Tungurahua. En esta región, las aguas superficiales y los sedimentos también se encuentran contaminados. En la parte central de la región andina, el arsénico se encuentra de manera natural en el lago Papallacta. Este es alimentado por el río Tambo y muestra concentraciones de arsénico que varían entre 104 y 360 µg/l. Otras fuentes, como los manantiales que son usados para agua de bebida en varios poblados de la provincia de Pichincha, han sido identificadas con concentraciones de arsénico por encima del estándar ecuatoriano (10 µg/l). Aun cuando la contaminación por arsénico no ha sido identificada y evaluada en Ecuador, se estima que cerca de 200,000 personas – especialmente en poblaciones rurales – pueden estar expuestas a arsénico a través de la ingesta de agua y alimentos <sup>(10)</sup>.

**México.** En México, el arsénico está presente dentro del cinturón volcánico donde los suelos ricos en arsénico contaminan el agua subterránea. Otra fuente posible de contaminación son los pesticidas basados en arsénico, usados desde antes de 1945. La presencia de arsénico en el agua de consumo humano es un problema que se presenta en los acuíferos de Durango, Coahuila, Zacatecas, Morelos, Aguas Calientes, Chihuahua, Puebla, Nuevo León, Guanajuato, San Luis Potosí, Sonora y la Región Lagunera, donde se han detectado concentraciones superiores a lo señalado por la NOM-127SSA1 (0,05 mg As/l) <sup>(5)</sup>, se estima un total de alrededor de 450.000 habitantes expuestos.

**Nicaragua.** Los primeros casos de arsenicismo en América Central fueron reportados en Nicaragua (comunidad rural El Zapote), en 1996; donde la

población consumió agua contaminada con arsénico por 2 años proveniente de un pozo público. Entre 2002 y 2003, la contaminación por arsénico en agua de pozos en Nicaragua fue confirmada, estimándose en 1270 el número de personas afectadas. De los análisis realizados se estimó que el 28% de las fuentes de abastecimiento de agua en la zona contenían concentraciones de arsénico mayores a los 10 µg/l y que 5.7% de las fuentes a nivel nacional presentaban un problema similar. En cuanto al tipo de fuente analizada, las muestra con concentración de arsénico superior a los 10 µg/l se encontraron en mayor proporción en los pozos perforados (45%), aunque también se dieron en los pozos excavados y manantiales (20%) <sup>(7)</sup>. A raíz de estos estudios se recomendó, a el establecimiento de programas de prevención, tratamiento y control del arsenicismo, campañas de educación popular en las comunidades afectadas y sus alrededores y estudios sobre el uso de metodologías analíticas de más bajo costo <sup>(19, 42)</sup>.

## ANEXO 2

### Hoja de información sobre sustancias químicas – Arsénico

Adaptado de "*Guidelines for Drinking-water Quality; Fourth Edition; Chemical Fact Sheets: Arsenic*"

El arsénico es un elemento distribuido extensamente por toda la corteza terrestre en estados de oxidación de -3, 0, +3 y +5, en su mayoría en forma de sulfuro de arsénico o de arseniatos y arseniuros metálicos. Generalmente se encuentra presente en el agua como arseniato (+5), pero en condiciones anaeróbicas, es más probable que se encuentre presente como arsenito (+3). Usualmente se encuentra en aguas naturales en concentraciones menores a 1–2 µg/l; sin embargo, particularmente en aguas subterráneas donde existen depósitos de minerales de sulfuro y sedimentarios derivados de rocas volcánicas, las concentraciones pueden ser significativamente más altas. El arsénico se encuentra en los alimentos, particularmente en los pescados y mariscos, en los cuales se encuentra mayormente en la forma orgánica menos tóxica. Existe información muy limitada sobre la proporción de arsénico inorgánico en las comidas, pero esta indica que aproximadamente el 25% se encuentra presente en su forma inorgánica, dependiendo del tipo de comida. Además de la ocupacional, la ruta más importante de exposición es a través de la ingesta de alimentos y agua de bebida. Cuando la concentración es de 10 µg/l o mayor, esta será la fuente dominante. En circunstancias en que las sopas o platos similares son parte importante de la dieta, la contribución del agua de bebida a través de la preparación de dichas comidas puede ser incluso mayor.

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 en el agua afecta significativamente a la salud por lo que se le considera una sustancia de alta prioridad en el análisis sistemático de fuentes de agua para consumo. Con frecuencia, su concentración está estrechamente relacionada con la profundidad del pozo

<b>Valor de referencia provisional</b>	0.01 mg/l (10 µg/l) <i>El valor de referencia se designa como provisional debido a la existencia de incertidumbres científicas.</i>
<b>Presencia</b>	Las concentraciones en aguas naturales son generalmente de 1 a 2 µg/l, aunque pueden ser mayores (hasta 12 mg/l) en zonas con presencia de fuentes naturales de arsénico.
<b>Método de cálculo del valor de referencia</b>	Sigue habiendo incertidumbre considerable sobre los riesgos reales a concentraciones bajas y los datos disponibles sobre el modo de acción no proporcionan una base biológica para la extrapolación lineal o no lineal. Dadas las incertidumbres significativas en torno a la evaluación de riesgos relativos a la capacidad cancerígena del arsénico, el límite práctico de cuantificación, del orden de 1-10 µg/l. Debido a las dificultades prácticas para eliminar el arsénico del agua de consumo, se mantiene el valor de referencia de 10 µg/l. El valor de referencia se designa como provisional debido a la existencia de incertidumbres científicas.
<b>Límite de detección</b>	0,1 µg/l mediante ICP/MS; 2 µg/l mediante espectrometría de absorción atómica o espectrometría de absorción atómica de llama con generación de Hidruros
<b>Concentración alcanzable mediante tratamiento</b>	Es factible técnicamente reducir la concentración de arsénico hasta 5 µg/l o menos mediante cualquiera de varios métodos de tratamiento posibles; no obstante, es preciso para ello una cuidadosa optimización y control de los procesos. Es razonable la expectativa de alcanzar 10 µg/l mediante tratamientos convencionales, como la coagulación.
<b>Fecha de evaluación</b>	2011
<b>Referencias principales</b>	FAO/WHO (2011) Evaluation of certain contaminants in food IARC (1987) Overall evaluations of carcinogenicity IPCS (2001) Arsenic and arsenic compounds ISO (1982) Water quality—determination of total arsenic USNRC (2001) Arsenic in drinking water, 2001 update WHO (2011) Arsenic in drinking-water

Tanto los compuestos pentavalentes como trivalentes de arsénico son rápida y extensivamente absorbidos por el tracto gastrointestinal. Su metabolismo es caracterizado por 1) reducción del arsénico pentavalente a trivalente y 2) metilación oxidativa del arsénico trivalente para formar productos mono-, di- y trimetilados. La metilación del arsénico inorgánico facilita la excreción de las formas inorgánicas de arsénico del cuerpo, ya que los productos finales (ácidos monometil- y dimetilarsónicos) son excretados a través de la orina.

No se ha demostrado que el arsénico sea esencial para los seres humanos. La toxicidad aguda de los compuestos de arsénico en humanos es predominantemente una función de su tasa de remoción del cuerpo. La arsina es considerada su forma más tóxica, seguida por los arsenitos, arseniatos y los compuestos orgánicos de arsénico. Se han reportado casos de intoxicación aguda por arsénico asociada con la ingestión de agua de pozo contaminada con muy altas concentraciones (21 mg/l).

En poblaciones que consumen agua de bebida contaminada con arsénico se han observado signos de arsenicismo crónico, incluyendo lesiones dérmicas como hiper- e hipo pigmentación, neuropatía periférica, cáncer de piel, vejiga, pulmón y enfermedad vascular periférica. Las lesiones dérmicas son el síntoma más comúnmente observado, que ocurre luego de una exposición aproximada de 5 años como mínimo. Los efectos en el sistema cardiovascular han sido observados en niños que consumen agua contaminada con arsénico (con una concentración media de 0.6 mg/l) por un promedio de 7 años.

Numerosos estudios epidemiológicos han examinado los riesgos de cáncer asociados con la ingesta de arsénico a través del agua de bebida. Muchos de estos estudios son de tipo ecológico, de los cuales un alto porcentaje sufre de fallas metodológicas, especialmente en cuanto al cálculo de la "exposición". Sin embargo, existe evidencia irrefutable de que el consumo de altos niveles de arsénico a través del agua de bebida tiene una relación causal con el desarrollo de una variedad de cánceres. A pesar de ello, aún existe una incertidumbre considerable y controversia tanto sobre el mecanismo de carcinogenicidad y la forma de la curva dosis-respuesta a dosis bajas. El Programa Internacional de

Seguridad Química (IPCS por sus siglas en inglés) ha concluido que la exposición a largo plazo a arsénico en el agua de bebida tiene una relación de causalidad con el incremento en el riesgo de cáncer a la piel, pulmones, vejiga y riñones, así como otras lesiones a la piel tales como hiperqueratosis y cambios en la pigmentación. Los efectos han sido demostrados en muchos estudios de diferente diseño.

También se ha reportado la asociación entre la ingesta de agua de bebida con concentración de arsénico por debajo de 50  $\mu\text{g/l}$  y un mayor riesgo de cáncer de pulmón y de vejiga y lesiones a la piel asociadas con arsénico. Existe la necesidad de más estudios epidemiológicos analíticos para determinar la respuesta dosis-tiempo para las lesiones a la piel, así como el cáncer, para apoyar en el desarrollo de intervenciones adecuadas y determinar políticas de intervención más prácticas.

El Centro Internacional para la Investigación sobre Cáncer (CIIC, e IARC por sus siglas en inglés) clasifica a los compuestos inorgánicos de arsénico en el Grupo I (cancerígenos par el ser humano) sobre la base de la evidencia de su carcinogenicidad en humanos y la evidencia – limitada – en animales. Aunque se requiere de una base de datos significativa sobre la asociación entre los cánceres y el consumo de agua de bebida con arsénico, aún existe una incertidumbre considerable sobre los riesgos reales a concentraciones más bajas. Algunos estudios en áreas con concentraciones de arsénico por encima de los 50  $\mu\text{g/l}$  no han detectado efectos adversos asociados con arsénico en la población residente. La concentración de arsénico en agua de bebida para la cual no se observen efectos aún no ha sido determinada.

El límite de cuantificación practica del arsénico se encuentra entre 1 y 10  $\mu\text{g/l}$  y la remoción de arsénico por debajo de los 10  $\mu\text{g/l}$  es difícil en la mayoría de las circunstancias. En vista de las dificultades prácticas en la remoción de arsénico del agua de bebida – particularmente en los pequeños sistemas de suministro de agua – y el límite práctico para su cuantificación, el valor guía de 10  $\mu\text{g/l}$  se mantiene como una meta y se le designa como provisional

### **Consideraciones prácticas**

Técnicamente, es posible alcanzar concentraciones de arsénico por debajo de los 5µg/l usando una o muchos de los métodos de tratamiento existentes. Sin embargo, esto requiere de procesos de optimización y control cuidadosos; por lo que alcanzar un nivel de 10 µg/l con los métodos de tratamiento convencionales (como la coagulación) es una expectativa más razonable. Para suministros de agua no centralizados, la primera opción es la sustitución por, o dilución con, otras fuentes de aguas microbiológicamente seguras y sin (o con menor concentración de) arsénico. También se puede optar por una fuente alternativa de agua para beber y cocinar mientras se continúa usando la fuente con contenido de arsénico para la higiene personal y el aseo en general. También existen un creciente número de técnicas de tratamiento eficiente a menor escala; usualmente basados en la coagulación y precipitación o adsorción, disponibles a un precio relativamente bajo para la remoción de arsénico de los pequeños sistemas de suministro de agua.

### ANEXO 3

#### **Biofiltración de metales tóxicos del agua de consumo: Resumen de los resultados obtenidos por la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería (FIA – UNI).**

El presente es un resumen no exhaustivo de los ensayos realizados por la FIA-UNI entre los años 2006 y 2007. Posteriores ensayos han sido hechos con otros medios filtrantes para la remoción de arsénico y otros metales pesados, los cuales no están incluidos en la presente revisión. Estos se encuentran en el Informe de Biofiltración de Metales Tóxicos del Agua de Consumo, elaborado por Pilar García para la FIA-UNI (sin fecha).

La documentación recopilada reporta información de 114 muestras de agua para las cuales el contenido de arsénico fue analizado por CORP LAB Perú. Estas corresponden a pruebas de remoción de arsénico utilizando diversos biosorbentes (naturales e inorgánicos, tratados y sin tratar, con y sin sustratos adicionales) en muestras de agua natural provenientes de pozos de suministro de agua para consumo en la provincia de Ilave, Puno. La tabla a continuación presentan las máximas remociones reportadas para cada una de los sorbentes, de acuerdo a la información recopilada:

**Tabla A3.1.** Resumen de remociones máximas obtenidas con sustratos varios realizados en la FIA-UNI entre 2006 y 2007

<b>Especie</b>	<b>% remoción máximo</b>	<b>Comentario</b>
Aserrín	56.9	Sustrato adicional: clavos de hierro
Coco	96.9	Sustrato adicional: clavos de hierro
Coronta de maíz	92.1	Sustrato adicional: clavos de hierro
Esporas bacterianas	30.2	Sin sustrato adicional
Filtro sin esporas	31.1	Remoción mayor comparada al filtro con esporas (28.8%)
Lemna	33.8	Sustrato adicional: clavos de hierro
Papa	93.1	Sustrato adicional: clavos de hierro
Panca de maíz	62.3	Sin sustrato adicional
Totora	50.1	Sin sustrato adicional

## ANEXO 4

### Matriz de consistencia: Problema, hipótesis y objetivos

ASPECTOS GENERALES	
<b>PROBLEMA PRINCIPAL</b>	<p>Existe la necesidad de identificar métodos y materiales alternativos para la remoción del arsénico del agua de bebida, dadas las limitaciones de las tecnologías convencionales y la baja aplicabilidad de las tecnologías de tratamiento avanzado debido a su complejidad y alto costo.</p> <p>De manera particular en el Perú, esta necesidad se ve agudizada por el incremento en el reporte de fuentes de aguas subterráneas y superficiales con concentraciones de arsénico superiores a los recomendados por la Organización Mundial de la Salud y la normatividad peruana vigente.</p>
HIPOTESIS PRINCIPAL	OBJETIVO GENERAL
Existen, disponibles en el medio peruano, materiales de origen natural con capacidad para la remoción de arsénico de medio acuoso a través de procesos de biosorción con el potencial de ser utilizados para su aplicación en el tratamiento de agua para bebida.	Identificar la viabilidad de biomásas inertes de especies vegetales para la biosorción de arsénico en medio acuoso

ASPECTOS ESPECIFICOS	
HIPOTESIS ESPECÍFICA	OBJETIVO ESPECÍFICO
<b>H.E. #1:</b> La remoción de arsénico en medio acuoso empleando biomásas vegetales inertes puede ser descrita por los modelos de biosorción de solutos simples de Langmuir y Freundlich y las cinéticas de adsorción de primer y pseudo-segundo orden.	<b>O.E. #1:</b> Caracterizar el proceso de biosorción de arsénico en medio acuoso para biomásas inertes de ocho especies vegetales presentes en el mercado peruano mediante su comparación con los modelos de adsorción de solutos simples de Langmuir y Freundlich y las cinéticas de adsorción de primer y pseudo-segundo orden.
<b>H.E. #2:</b> La biosorción de arsénico en medio acuoso empleando biomásas vegetales inertes es capaz de operar en bajas concentraciones de arsénico (entre 25 y 1,000 µg/l) y obteniéndose concentraciones finales que satisfacen los Límites Permisibles (LMPs) y Estándares de Calidad de Agua (ECAs).	<b>O.E. #2:</b> Determinar la capacidad de remoción de arsénico en medio acuoso utilizando las biomásas vegetales inertes indicadas anteriormente y su capacidad de alcanzar concentraciones finales menores que los LMP y ECAs.

<b>ASPECTOS ESPECIFICOS</b>	
<b>VARIABLES</b>	<b>TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN</b>
<p><b><u>Independientes:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentración inicial de arsénico en la muestra</li> <li>- Tipo de sorbente (especies vegetales)</li> <li>- Masa de sorbente</li> <li>- Tiempo de contacto y velocidad de agitación</li> <li>- Temperatura y pH</li> </ul> <p><b><u>Dependientes:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentración final de arsénico (terminado el tiempo de contacto)</li> <li>- Capacidad de remoción asociada con el sorbente utilizado</li> </ul>	<p>Las determinaciones se realizaron a través de sistemas en lote (sistemas batch).</p> <p>Se utilizaron métodos volumétricos, gravimétricos y de voltametría para la recolección y cálculo de las variables dependientes e independientes.</p> <p>Las concentraciones de arsénico de las muestras iniciales y finales fueron determinadas mediante voltametría de redisolución anódica con electrodo de oro rotatorio.</p>

## ANEXO 5

### Correlación de resultados obtenidos con el modelo de sorción multicapa BET

De manera complementaria al análisis de los resultados obtenidos y su correlación con los modelos de biosorción de soluto simple de Langmuir y Freundlich (Capítulos IV y V), los resultados obtenidos se correlacionaron con el tercer modelo de adsorción de soluto simple indicado en el Capítulo I: Marco Teórico.

El modelo de sorción multicapa BET (Brunauer-Emmett-Teller) que se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{B \cdot Q^0 \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (B - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]}$$

puede también ser expresado de la forma

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{B \cdot Q^0 \cdot C_s} \cdot [C_s^2 + C_s(B - 2) \cdot C_e - (B - 1) \cdot C_e^2]$$

donde

$C_s$ : concentración de saturación del componente adsorbido;

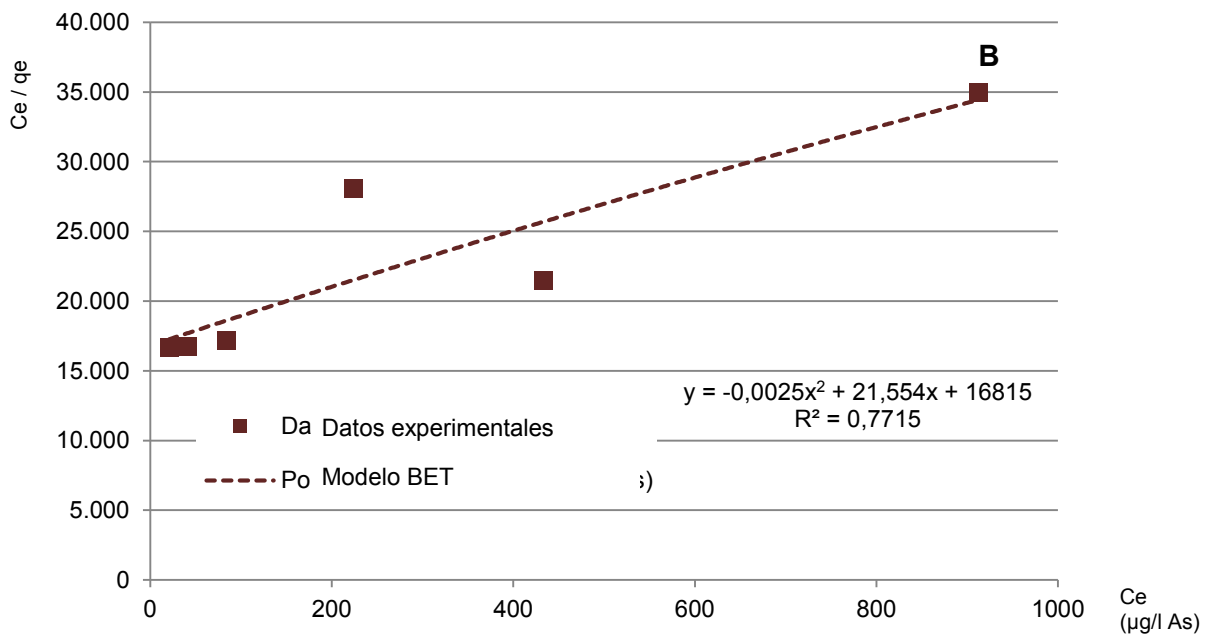
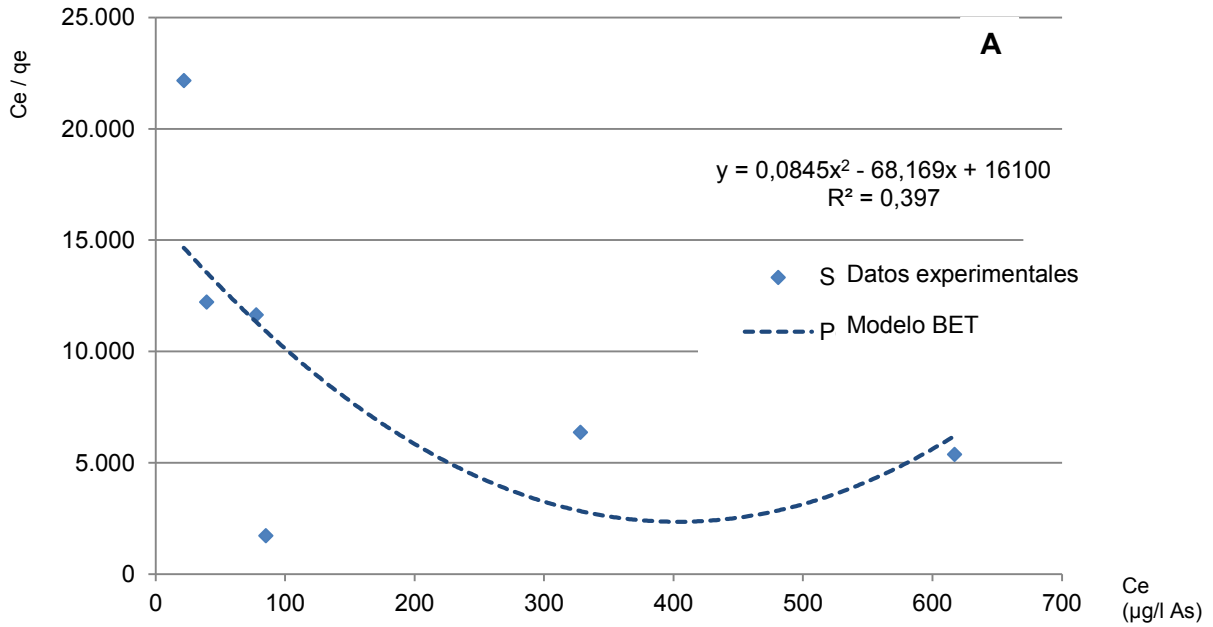
$B$ : constante indicativa de la energía de interacción entre el soluto y la superficie adsorbente,

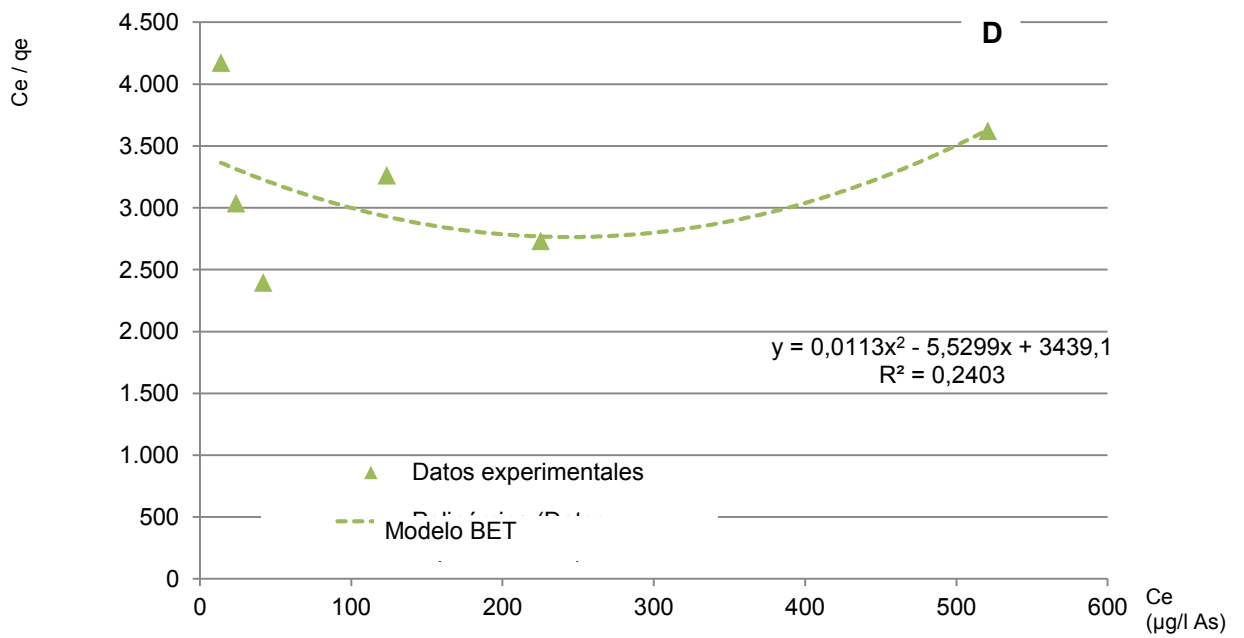
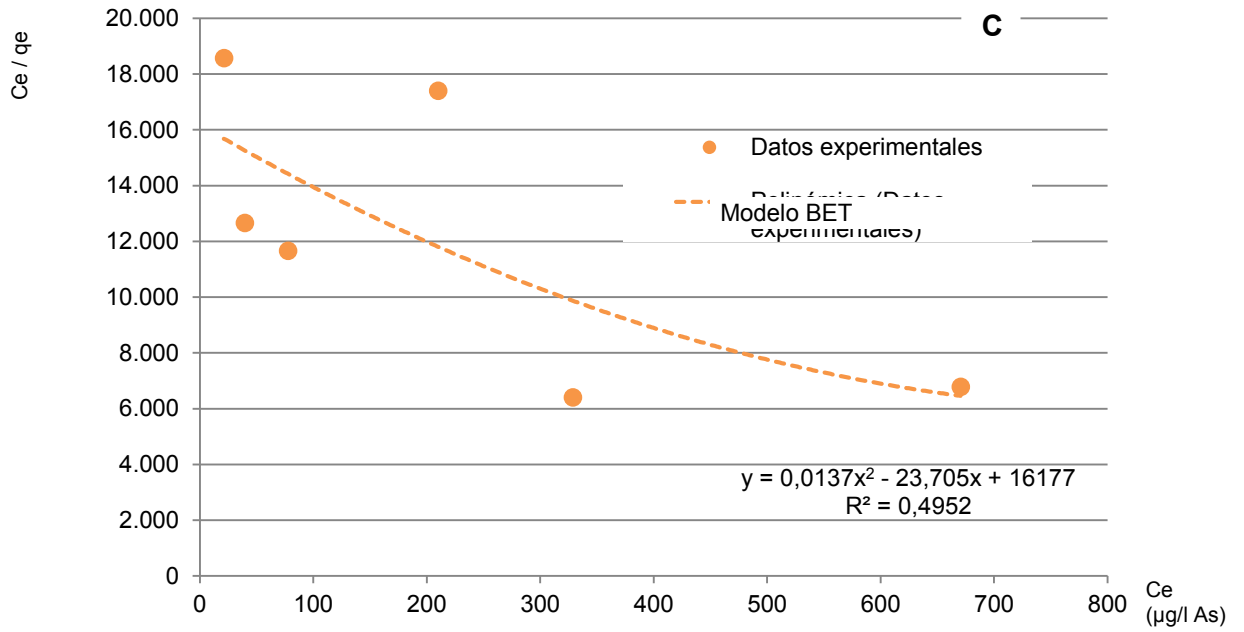
$Q^0$ : constante indicativa de la cantidad de soluto adsorbido formando una mono capa completa.

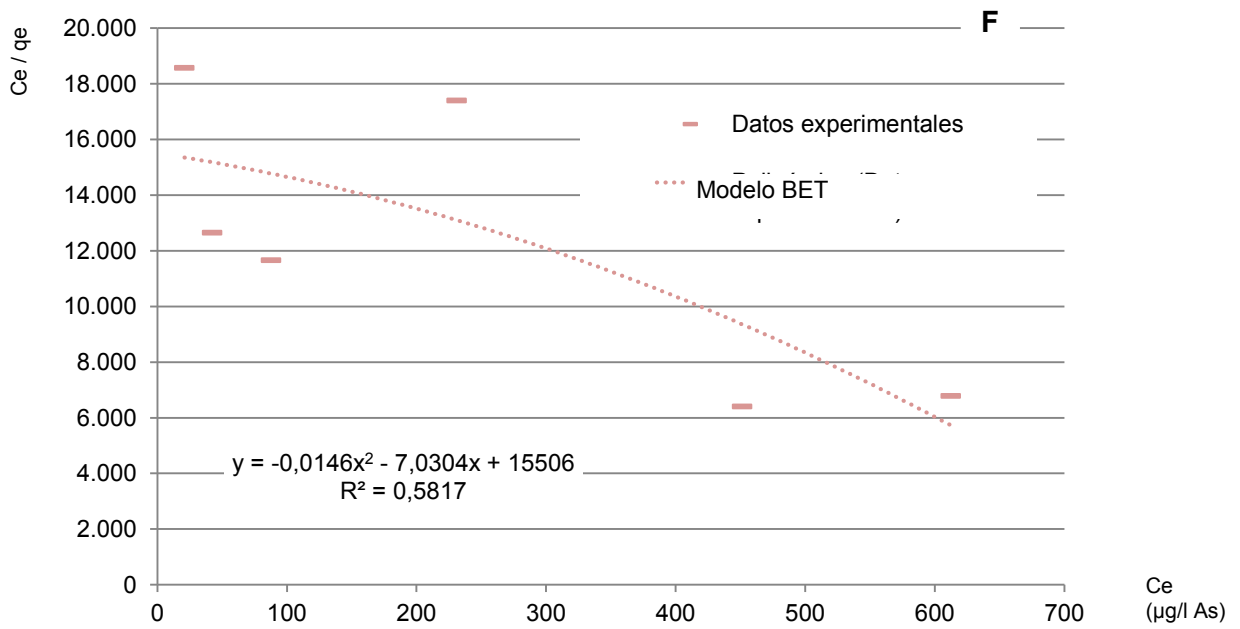
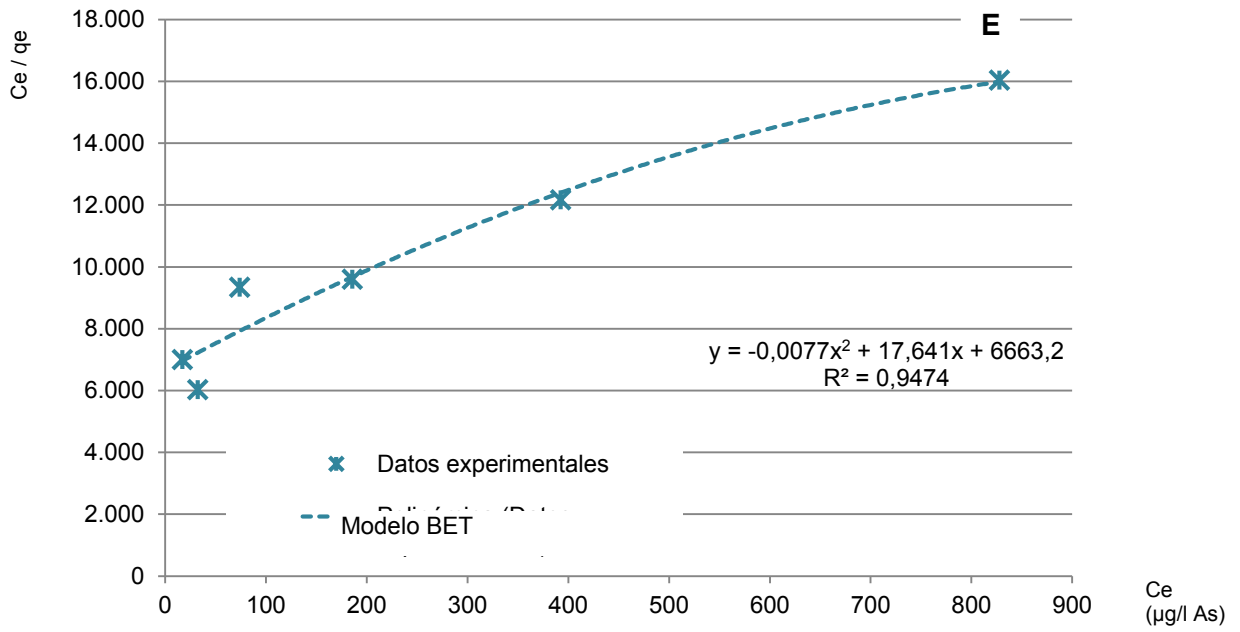
Basado en la anterior fórmula, se aplicó una regresión cuadrática (polinomial de orden) a los datos obtenidos considerando 'x=C<sub>e</sub>' e 'y= C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>'

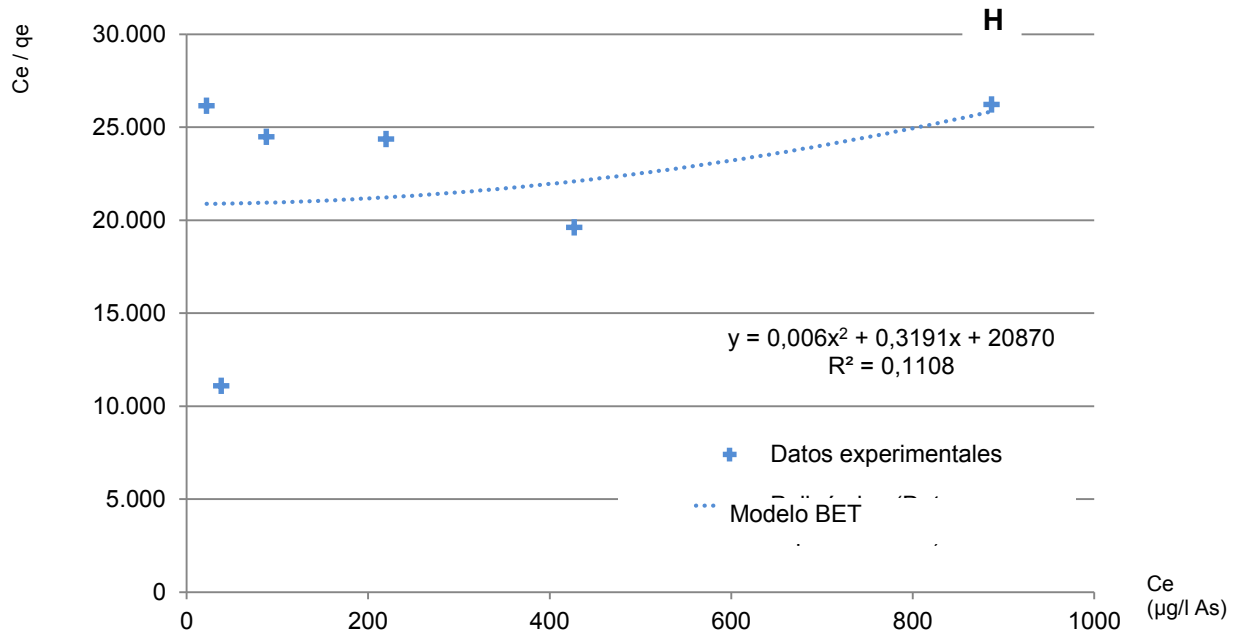
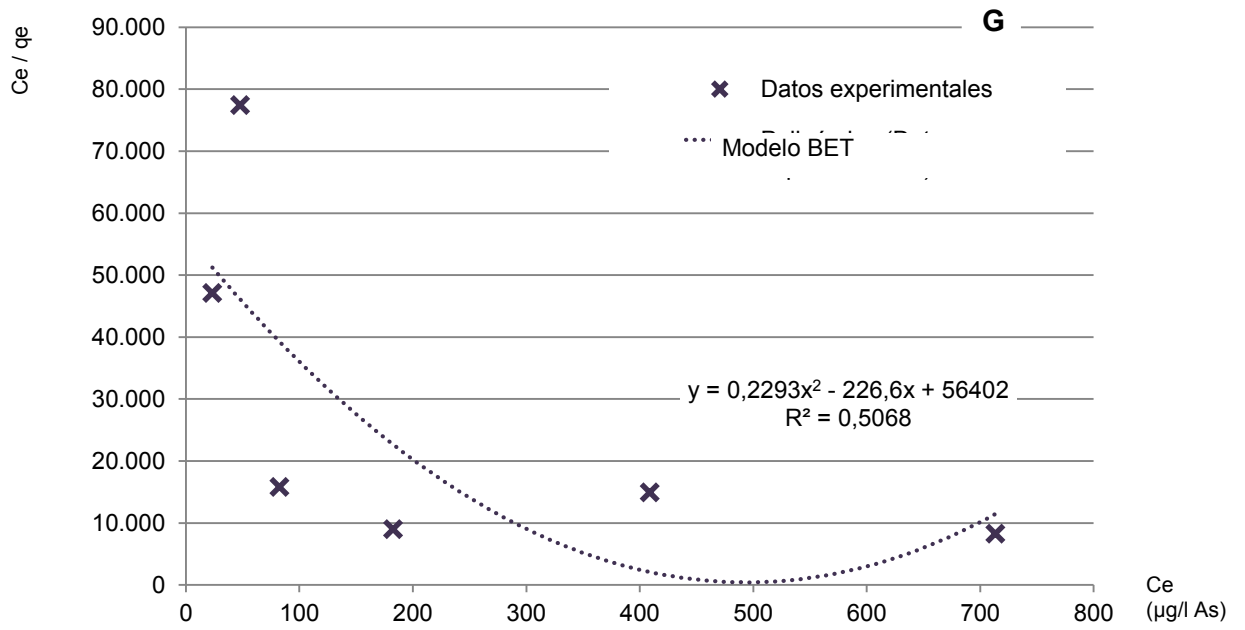


A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las especies analizadas.









**Gráfica A5.1.** Resultados obtenidos comparados con el modelo BET **A.** (Vainas de) frijol; **B.** Arroz; **C.** Trigo (morón); **D.** Cebada; **E.** Linaza; **F.** Noni; **G.** Cacao; **H.** Maíz

**Tabla A5.1.** Coeficientes de correlación correspondientes al modelo BET y las isotermas de Freundlich y Langmuir para el equilibrio de sorción de los sorbentes analizados

Biosorbente	BET R*	Freundlich R	Langmuir R
Frijol	0.630	0.912	N.A.
Arroz	0.878	0.991	0.879
Trigo (morón)	0.703	0.983	N.A.
Cebada	0.490	0.990	0.152
Linaza	0.973	0.995	0.963
Noni	0.763	0.9019	N.A.
Cacao	0.712	0.969	N.A.
Maíz (panca)	0.333	0.9724	0.323

\* Calculados en base a los coeficientes  $R^2$  de las regresiones cuadráticas mostradas en la Gráfica A5.1

**N.A.:** No aplica. Los datos obtenidos en laboratorio no se correlacionan con la ecuación de Langmuir ( $q_{\max} < 0$ ).