



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“ULTRAFILTRACIÓN: UNA TÉCNICA EN LA
DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES AMBIENTALES”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MARTHA ELENA MACIAS FELIPE

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F. MAYO DE 2013

JURADO ASIGNADO:

Presidente: I.Q. Gonzalo Rafael Coello García
Vocal: Dra. María Aurora Armienta Hernández
Secretario: I.Q. Ismael Bautista López
1° Suplente: M. en C. Esteban Minor Pérez
2° Suplente: I.Q. Consuelo Matías Garduño

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Geofísica, UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA.

Asesor del tema:

Dra. María Aurora Armienta Hernández.

Sustentante:

Martha Elena Macias Felipe

DEDICATORIAS

A DIOS

Por guiar mi camino y llenar de luz mi vida, por estar conmigo en todo momento, y escoger los mejores padres para mí, por darles la sabiduría necesaria para guiarme y que pudiera llegar al final de este camino. Gracias por permitirme hacer realidad otro sueño más y por permitirme compartir este gran logro con mis seres queridos.

A MIS PADRES: JUANA Y FÉLIX

Muchas gracias por ese gran apoyo que en todo momento me brindaron; a mi papá por tanta paciencia y por siempre haberme dado la solvencia económica para seguir adelante; a mi mamá que aún cuando ya me sentía derrotada me animó a seguir adelante, nunca terminaré de agradecerle todo tu amor y dedicación, tus desvelos, tus cuidados y también tus regaños porque me hacen ser mejor persona. En verdad los amo y los admiro, gracias por esta gran oportunidad y por creer en mí, este logro es especialmente para ustedes.

A MIS HERMANOS: ANTONIO Y RAÚL

Por ese gran ejemplo que son para mí, siempre los admiré por todos sus logros y se volvieron la inspiración para que yo lograra terminar con mi objetivo. Gracias por siempre estar al pendiente de mí y de mis padres. Los quiero mucho hermanitos.

A MI NOVIO: JOSUÉ

Por todo tu amor, comprensión y apoyo, por la paciencia para aguantar mi carácter tan explosivo; has sacado lo mejor de mí, me has ayudado a ser mejor persona. Te admiro por lo que eres, por todo lo que tú y yo sabemos has tenido que superar, sé que vas a lograr lo que te propongas porque te lo mereces; siempre estaré a tu lado para realizar más sueños juntos. Gracias por ser esa persona en la cual se puede confiar, por estar en mi vida y cambiarla. TE AMO

Nuevamente, esto es por y gracias a ustedes

AGRADECIMIENTOS

A la doctora María Aurora Armienta por darme la oportunidad de trabajar dentro del laboratorio, pero sobre todo por el gran apoyo y asesoría que me ha brindado durante la elaboración de este proyecto.

Al Instituto de Geofísica de la UNAM, por su apoyo en el desarrollo de este proyecto, y por la beca otorgada durante la elaboración del mismo.

A mis sinodales, I.Q. Gonzalo Rafael Coello García, I.Q. Ismael Bautista López, M. en C. Esteban Minor Pérez y a la I.Q. Consuelo Matías Garduño por sus comentarios y aportaciones para la mejora del presente trabajo

Al laboratorio de Química Analítica, especialmente a la Q.F.B. Olívía Cruz, la Q.F.B. Nora Ceniceros y a la M. en I. Alejandra Aguayo por el apoyo en el trabajo de análisis de muestras, por todos sus comentarios y palabras de motivación para concluir este trabajo.

Sueños...

Y así después de esperar tanto, un día como cualquier otro decidí triunfar...

*decidí no esperar a las oportunidades sino yo mismo buscarlas,
decidí ver cada problema como la oportunidad de encontrar una solución,
decidí ver cada desierto como la oportunidad de encontrar un oasis,
decidí ver cada noche como un misterio a resolver,
decidí ver cada día como una nueva oportunidad de ser feliz.*

*Aquel día descubrí que mi único rival no eran más que mis propias debilidades, y que en éstas, está la única y mejor forma de superarnos.
Aquel día dejé de temer a perder y empecé a temer a no ganar,
descubrí que no era yo el mejor y que quizás nunca lo fui.,
Me dejó de importar quién ganara o perdiera;
ahora me importa simplemente saberme mejor que ayer.*

*Aprendí que lo difícil no es llegar a la cima, sino jamás dejar de subir.
Aprendí que el mejor triunfo que puedo tener, es tener el derecho de llamar a alguien "Amigo".*

*Descubrí que el amor es más que un simple estado de enamoramiento,
"el amor es una filosofía de vida".
Aquel día dejé de ser un reflejo de mis escasos triunfos pasados
y empecé a ser mi propia tenue luz de este presente;
aprendí que de nada sirve ser luz
si no vas a iluminar el camino de los demás.*

*Aquel día decidí cambiar tantas cosas...
Aquel día aprendí que los sueños son solamente para hacerse realidad.
Desde aquel día ya no duermo para descansar...
Ahora simplemente duermo para soñar.*

Reflexión de Walt Disney.

ÍNDICE

JURADO ASIGNADO	I
DEDICATORIAS.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
ÍNDICE	V
i. Resumen	IX
ii. Introducción.....	X
iii. Justificación.....	XI
iv. Objetivos	XIII
v. Hipótesis.....	XIII
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	1
CAPÍTULO 2. GENERALIDADES.....	7
2.1. Sustancias húmicas	7
2.1.1. Formación de sustancias húmicas	7
2.1.2. Fraccionamiento de las sustancias húmicas	10
2.1.3. Ácidos húmicos.....	12
2.1.4. Ácidos fúlvicos	13
2.1.5. Composición de las sustancias húmicas.....	13
2.1.6. Grupos funcionales de las sustancias húmicas.....	14
2.1.7. Mecanismos de interacción entre sustancias húmicas y metales.....	15
2.2. Complejación de metales por material húmico.....	17
2.2.1. Mecanismos de complejación de metales.....	17
2.2.2. Tamaño y peso molecular de complejos metal-húmicos	19
2.3. Tecnologías de membrana	19
2.3.1. Operaciones de membrana.....	19
2.3.2. Clasificación general de las operaciones de membrana.....	21
2.3.2.1. <i>Tipos de operación cuando la fuerza impulsora es la presión</i>	<i>21</i>
2.3.2.2. <i>Tipos de operación según el mecanismo de separación de la membrana....</i>	<i>22</i>
2.3.3. Estructura, configuración y materiales de membranas.....	22
2.3.3.1. <i>Estructura</i>	<i>22</i>
2.3.3.2. <i>Módulos de las membranas</i>	<i>23</i>
2.3.3.3. <i>Materiales de la membrana.....</i>	<i>26</i>
2.3.4. Microfiltración (MF)	27
2.3.5. Ósmosis inversa (OI)	28
2.3.6. Nanofiltración (NF).....	29
2.3.7. Ultrafiltración (UF).....	29
2.3.7.1. <i>Ventajas y desventajas</i>	<i>32</i>
2.3.7.2. <i>Polarización de la concentración.....</i>	<i>32</i>
2.3.7.3. <i>Coeficiente de retención</i>	<i>34</i>
2.3.7.4. <i>Mecanismos de transferencia</i>	<i>35</i>
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	38
3.1. Instalación y uso del sistema de ultrafiltración (manual de uso)	38

3.1.1. Lista de las Partes	38
3.1.2. Características de seguridad.....	39
3.1.3. Instalación de la membrana	39
3.1.4. Instalación de la membrana	40
3.1.5. Instalación de la línea de gas para presión	40
3.1.6. Funcionamiento de la celda	40
3.1.7. Apagado del sistema	41
3.2. Pruebas para determinar tiempo de equilibrio (t_{eq}).....	41
3.2.1. Materiales y reactivos	41
3.2.2. Preparación de soluciones.....	42
3.2.3. Prueba de UF	43
3.3. Pruebas para determinar capacidad de complejación (CC)	44
3.3.1. Materiales y reactivos	44
3.3.2. Preparación de soluciones.....	45
3.3.3. Prueba de UF	45
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1. Tiempo de equilibrio (t_{eq}) y Capacidad de complejación (CC)	46
4.1.1. Arsénico.....	46
4.1.2. Manganeso	49
4.1.3. Cobre.....	53
4.1.4. Zinc.....	56
4.1.5. Hierro.....	57
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	58
REFERENCIAS	60
ANEXOS	65
ANEXO I.	65
ANEXO II.	75
ANEXO III.	86
ANEXO IV.	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Composición elemental de los ácidos húmicos y fúlvicos	13
Tabla 2.2.	Grupos funcionales de ácidos húmicos	14
Tabla 2.3.	Materiales de las membranas.....	27
Tabla 3.1.	Partes de la celda de Ultrafiltración	36
Tabla 3.2.	Concentraciones del metal para la determinación de t_{eq}	40
Tabla 3.3.	Estándares para absorción atómica	41
Tabla 3.4.	Tiempos para toma de alícuota y presión de operación de la celda	42
Tabla 3.5.	Concentraciones del metal para la determinación de CC	43
Tabla 4.1.	Capacidad de complejación de SHA por iones As(III).....	47
Tabla 4.2.	Capacidad de complejación de SHA por iones Mn	50
Tabla 4.3.	Capacidad de complejación de SHA por iones Cu.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS

Figura 2.1.	Teoría de la lignina según Waksman.....	7
Figura 2.2.	Teoría de polifenoles.....	8
Figura 2.3.	Ruta de la formación de humus propuesta por Stevenson basada en la condensación de aminocompuestos a partir de azúcares.....	9
Figura 2.4.	Rutas de la formación de humus propuesta por Stevenson basada en la formación de quinonas.....	10
Figura 2.5.	Propiedades químicas de las sustancias húmicas	11
Figura 2.6.	Fraccionamiento de las sustancias húmicas en función a su solubilidad.....	12
Figura 2.7.	Grupos funcionales importantes en la complejación de metales.....	18
Figura 2.8.	Principio básico de operación de una membrana.....	20
Figura 2.9.	Diferencias entre filtración estática y dinámica.....	21
Figura 2.10.	Módulo de placas	24
Figura 2.11.	Módulo de enrollamiento en espiral	25
Figura 2.12.	Módulo tubular.....	25
Figura 2.13.	Módulo de fibra hueca con filtrado en carcasa	26
Figura 2.14.	Proceso de UF	31
Figura 2.15.	Tipos de flujo en el sistema de UF.....	31
Figura 2.16.	Perfil de la concentración al inicio del proceso de UF	33
Figura 2.17.	Perfil de la concentración y formación de la capa de gel en una membrana de UF .	34
Figura 3.1.	Esquema del sistema de ultrafiltración	37
Figura 3.2.	Celda de ultrafiltración	41
Gráfica 4.1.	Tiempo de equilibrio As(III) y SHA.....	44
Gráfica 4.2.	Capacidad complejante de SHA por iones As(III)	45
Gráfica 4.3.	Tiempo de equilibrio SHA y Mn	48
Gráfica 4.4.	Capacidad complejante de SHA por iones Mn.....	48
Gráfica 4.5.	Tiempo de equilibrio Cu y SHA.....	51
Gráfica 4.6.	Capacidad complejante de SHA por iones Cu	52
Gráfica 4.7.	Tiempo de equilibrio Zn y SHA	54
Gráfica 4.8.	Tiempo de equilibrio Fe y SHA	55

i. Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de la tesis “Ultrafiltración: una técnica en la determinación de contaminantes ambientales” dentro del proyecto “Interacción entre sustancias húmicas y iones de arsénico: complejación, distribución y disponibilidad en sistemas acuáticos” realizado por la cooperación entre La Universidad Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), para estudiar la capacidad de complejación, distribución y reactividad de los iones arsénico en presencia de sustancias húmicas en sistemas acuáticos .

Se dan a conocer resultados no solo de arsénico sino también de pruebas realizadas con cuatro iones metálicos mas (manganeso, cobre, zinc y hierro), con la finalidad de probar la interacción entre ellos y dichas sustancias húmicas.

En este trabajo experimental se determinó la capacidad complejante (CC) de sustancias húmicas acuáticas (SHA) por los iones metálicos ya antes citados, utilizando un sistema de ultrafiltración (UF), con la finalidad de separar metales libres de los complejados por las SHA. Dichas sustancias húmicas fueron extraídas de dos puntos, Río Sorocabinha y Río Itapanhaú, ubicados en Brasil.

Para determinar la capacidad complejante de las SHA por iones metálicos y As fue necesario establecer el tiempo de equilibrio requerido para la complejación. Estas pruebas experimentales se realizaron utilizando 100 mg L^{-1} de SHA y diferentes concentraciones de los iones.

Los resultados mostraron que alrededor de 30 minutos fueron suficientes para alcanzar el tiempo de equilibrio, mientras que la capacidad complejante utilizando la SHA de Río Sorocabinha se encontró en el orden de $\text{As} > \text{Mn} > \text{Cu}$, y para Río Itapanhaú fue de $\text{Mn} > \text{As} > \text{Cu}$.

ii. Introducción

Los metales pesados tóxicos se han convertido en un contaminante ecotoxicológico de primer interés e importancia, debido a su tendencia a acumularse en organismos vivos. La necesidad de reducir el contenido de iones de metales pesados de los cuerpos de agua producidos por fuentes tanto naturales como antropogénicas ha generado un creciente interés por desarrollar procesos de tratamiento. Los procesos de separación con membranas son una tecnología prometedora para la separación selectiva de iones de estos contaminantes. [40]

Uno de estos procesos que involucra la aplicación de membranas es la ultrafiltración (UF), que actualmente se está incrementando rápidamente en diferentes áreas, desde la producción de agua potable, hasta la industria del papel. Sin embargo, aún no se ha comprendido totalmente el mecanismo de transporte a través de estas membranas. La mayoría de los autores están de acuerdo en que el tamaño de poro y la densidad de carga de las membranas de UF, son los parámetros principales, que determinan cuales solutos serán rechazados. Un tercer parámetro, es el espesor de la membrana, que determina la resistencia hidrodinámica y por consecuencia, el flujo a través de la misma. Si estas características de las membranas se conocen, y el efecto en el transporte del soluto puede describirse, entonces se puede cuantificar la efectividad de la membrana. [40]

Ahora bien, se sabe que la distribución de los metales pesados es alterada por materia orgánica tanto soluble como particulada; se produce por regla general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en forma coloidal y en suspensión así como en los sedimentos. La materia orgánica está formada principalmente por sustancias bioquímicas tales como ácidos orgánicos, polifenoles, aminoácidos, péptidos y proteínas, además de sustancias húmicas que comprenden a los ácidos húmico y fúlvico. Todos estos compuestos pueden adsorber tan fuertemente algunos metales como Cu, Pb y Zn, que pueden quedar no disponibles debido a que forman combinaciones insolubles en suelos y sedimentos, siendo los ácidos húmicos los que principalmente forman estas combinaciones estables.

Las sustancias húmicas y fúlvicas son de especial importancia debido a su alta capacidad de interacción con iones metálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y otras sustancias orgánicas y minerales para formar complejos solubles o insolubles en agua, de muy diferente naturaleza físico-química y estabilidad variable. La formación de sustancias solubles es mayoritaria para los ácidos fúlvicos debido a su bajo peso molecular; dependiendo del número de grupos activos enlazados al catión metálico el complejo puede denominarse tipo sal o bien, quelato, igualmente dependiendo de la unión directa del metal al grupo activo o de la indirecta a través de un puente de agua. El contenido y calidad de la materia orgánica esta correlacionado con la capacidad de enlace de metales. [52]

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos se debe a su toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque puede haber una incidencia muy importante a mediano y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, debido a que los propios organismos los incorporan a su tejido y de estos a sus depredadores. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finalmente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos. El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de factores tanto bióticos como abióticos. [52]

Por lo anterior, en este trabajo se pretende estudiar la capacidad de complejación entre las sustancias húmicas y algunos iones de metales y metaloides, entre ellos el arsénico. Este estudio se llevará a cabo mediante el uso de la técnica de ultrafiltración basado en la separación de materia orgánica natural o sustancias húmicas, de las especies metálicas libres/complejadas por la filtración mediante una membrana de 1KDa. Esto debido a que las sustancias húmicas presentan tamaños moleculares mayores, siendo así retenidas por la membrana, mientras que los metales libres son filtrados.

iii. Justificación

La preocupación mundial sobre el tema del agua toca muchos aspectos que incluyen lo social, ambiental, económico, industrial e incluso la búsqueda de soluciones tecnológicas que provean al agua la calidad requerida para su uso en actividades humanas de acuerdo con las normas promulgadas. [11]

Los metales y metaloides tóxicos pueden presentarse en los cuerpos de agua en distintas formas químicas, las cuales influyen en su movilidad. El conocimiento de estas formas tiene también relevancia para aplicar métodos adecuados de tratamiento que posibiliten el uso del agua para riego o como fuente de agua potable. Los metales pueden presentarse en forma libre, asociados a otras partículas como hidróxidos de Fe y Mn o materia orgánica o en forma complejada. Las sustancias húmicas pueden formar complejos con los metales disueltos en el agua, uno de los complejantes más importantes lo constituyen las sustancias húmicas.

El transporte, la complejación, la biodisponibilidad y la movilización de los metales dependen también de la estabilidad de los complejos, la cual está determinada por una serie de factores incluido el número de átomos que forman el ligando con el metal, la naturaleza y concentración del ión metálico, la concentración y las características de la materia orgánica, el pH, el tiempo de complejación, etc. En general cerca del 40-60 por ciento de la materia orgánica acuática se encuentra en forma de sustancias húmicas

acuáticas (SHA) que representan la principal clase de complejantes naturales presentes en las aguas naturales y poseen cerca de 45% de oxígeno y 1-2 % de nitrógeno en sus estructuras. Estos grupos, donadores de electrones son los principales responsables de las características de la materia orgánica relativas a la formación de complejos.

La determinación de la concentración total de un metal no es suficiente para evaluar el impacto ambiental, ya que la reactividad, toxicidad, biodisponibilidad y distribución depende de la forma química en la que se encuentra el metal. De ahí la importancia de disponer de métodos adecuados para la determinación de las distintas formas químicas de cada elemento necesarios para realizar los estudios de especiación. [16]

Los términos especie y especiación originalmente han sido tomados de la biología; su uso en el campo de la química ha supuesto cierta controversia por los distintos significados que se le han asociado. Para solucionar esta polémica la IUPAC ha propuesto las siguientes definiciones:

- Especie química. Forma específica de un elemento definido como composición isotópica, estado de oxidación y/o estructura molecular o compleja.
- Análisis de especiación. Actividades analíticas de identificación y/o cuantificación individual de una o más especies químicas en una muestra.
- Especiación. Distribución de un elemento entre las especies químicas definidas en un sistema. [16]

Así bien, la especiación además de involucrar un muestreo, preparación de la muestra, almacenamiento y análisis adecuado debe tener una elevada sensibilidad, ya que los elementos se encuentran en muy bajas concentraciones. Pocos métodos analíticos tienen la suficiente versatilidad y selectividad para ser aplicados en estudios de especiación de metales en sistemas acuáticos, que sean capaces de distinguir las distintas formas de los iones. Se han utilizado diversas técnicas para el estudio de la complejación de los metales por las SHA, dentro de las cuales se puede citar la voltametría, potenciometría, ultrafiltración y cromatografía (Florence et al., 1992, Goveia et al., 2008).

Entre las técnicas de separación la ultrafiltración (UF) es relativamente reciente, simple, rápida y de bajo costo, y puede ser aplicada a un gran número de elementos, dependiendo solamente de los límites de detección de los métodos de determinación aplicados. El procedimiento de ultrafiltración para especiación se basa en la separación de la materia orgánica natural o SH, de las especies metálicas libres/complejadas por la filtración por una membrana de 1 kDa, debido al hecho de que las SH presentan tamaños moleculares mayores, estas son retenidas por la membrana mientras que los metales libres son filtrados.

La principal ventaja de la ultrafiltración consiste en no poseer limitaciones en cuanto a la naturaleza del ión y del ligante. Los límites de detección dependen del método analítico, es una técnica rápida y no perturba el equilibrio de complejación.

Por tanto este trabajo tiene como finalidad probar la técnica de ultrafiltración para evaluar el grado de formación de complejos de iones metálicos con material orgánico disponibles en diversos cuerpos acuáticos, esto con la finalidad de desarrollar alternativas viables de solución a los problemas de contaminación y así mismo proteger la salud de la población afectada.

iv. Objetivos

Objetivo general:

Determinar la forma en que se encuentran metales disueltos en cuerpos de agua. La investigación incluirá el desarrollo de una metodología basada en la ultrafiltración para determinar la capacidad de complejación de iones metálicos con materia orgánica (SHA).

Objetivos particulares:

- Desarrollar una metodología basada en la ultrafiltración para determinar la capacidad de complejación de iones metálicos tales como Arsénico, Manganeso, Cobre, Zinc y Hierro con sustancias húmicas
- Determinar la distribución de los metales en distintas formas químicas con base en técnicas de filtración.
- Determinar tanto el tiempo como la capacidad de complejación entre los iones metálicos y la materia orgánica.

v. Hipótesis

Con base los estudios que se han llevado a cabo en otros lugares, particularmente en Brasil, para determinar la capacidad de complejación entre iones metálicos y material orgánico, se podrán obtener resultados que proporcionen elementos que nos permitan desarrollar procedimientos para solucionar y/o controlar los problemas de contaminación ambiental por metales.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Existen en el planeta innumerables ecosistemas en estrés debido a la escasez de agua de calidad adecuada para sus distintos usos. Entre los contaminantes del agua que la hacen no apta para su consumo se encuentran los metales y metaloides tóxicos cuya ocurrencia en el ambiente puede ser de origen natural o antropogénica.

Algunos procesos naturales (volcanes, huracanes, incendios forestales, etc.) constituyen una fuente relevante de metales pesados en el suelo, así bien, las aportaciones más importantes tienen lugar a través de la acción antropogénica, como son la actividad industrial y algunas prácticas agrícolas. [12]

- a) Origen natural de los metales pesados en el suelo. Los metales pesados contenidos en el material original, al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicas para el crecimiento de las plantas. Concentraciones naturales muy altas en los suelos pueden ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar efectos tóxicos para los animales que las ingieren. También hemos de considerar las actividades volcánicas, que emiten metales pesados tales como: As, Hg, Se, etc. La presencia de los metales Pb, Zn, Cu, Sb y Hg en el suelo suele ser debida a contaminación antropogénica, mientras que la de Mn, Ni, Co, V y Cd en su mayoría es debida a la alteración de materiales originales o primarios.[12]
- b) Fuentes antropogénicas. Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en los suelos. Entre estas actividades, destacamos las siguientes.
 - Productos químicos agrícolas (plaguicidas y fertilizantes que pueden contener trazas de metales pesados) y lodos residuales.
 - Actividades de minería y fundición. El proceso de minería implica: la extracción de las menas, el procesado preliminar, la evacuación de los residuos y el transporte de los productos semi-procesados. Todas estas operaciones pueden producir una contaminación localizada de metales. El polvo originado puede ser depositado en los suelos a muchos kilómetros de distancia. En áreas mineras, las capas superiores de suelos minerales presentan concentraciones elevadas de cobre, níquel, arsénico, selenio, hierro y cadmio.
 - Vertidos accidentales mineros. Ocasionándose aguas acidas y una nata de lodos con contenidos importantes de metales: As, Cd, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb.
 - Generación de electricidad y otras actividades industriales. La combustión del carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en suelos. Las centrales térmicas de combustión de petróleo pueden ser fuentes de plomo, níquel y vanadio. Las mayores fuentes industriales de metales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de

hierro, como el níquel. Las fabricas de baterías, pueden emitir cantidades considerables de plomo. Los metales asociados con áreas altamente industrializadas, incluyen arsénico, cadmio, cromo, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio. La combustión de carburantes puede dar lugar a emisiones aéreas de plomo.

- Residuos domésticos. En los países europeos aproximadamente un 4% de los residuos sólidos urbanos está compuesto de metales. Uno de los problemas más serios de las sociedades modernas es cómo deshacerse de este volumen de residuos domésticos. Las dos alternativas son enterrar o incinerar. El enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmosfera al liberar algunos de los metales volátiles.[12]

La composición de las aguas naturales está dominada principalmente por la atmósfera y las rocas que forman la corteza terrestre. A pesar de ello no hay que olvidar el papel que realiza la biota que interviene física y químicamente en multitud de reacciones que tienen lugar en el medio acuático. Así pues, dentro de los factores naturales que afectan a la composición de las aguas se podría hablar de tres tipos de factores: atmosféricos, geológicos y biológicos. [30]

- Atmosféricos. A través de la atmósfera se produce el transporte de materiales de unas zonas a otras siendo posteriormente depositados, ya sea por vía seca o húmeda. En cuanto a la lluvia y otras formas de deposición húmeda, su composición depende en gran medida de las características del aire. Así en zonas industrializadas poseen un alto contenido de sulfatos, nitratos y un pH alto debido a la contribución de los combustibles fósiles. Además las aguas de lluvia poseen un importante papel en la erosión de los compuestos sólidos, por lo que van a estar fuertemente ligadas a los factores geológicos.
- Geológicos. Las reacciones de erosión entre las aguas naturales y los minerales que forman las rocas de la corteza son las principales responsables de la composición de las aguas naturales no contaminadas. Como ya se ha mencionado en una gran parte de los casos la atmósfera interacciona igualmente con las rocas para modificar las características de las aguas. Así, en la época de lluvias los suelos son lavados por ellas de modo que arrastran una multitud de sólidos y elementos disueltos que pueden llegar a los ríos y por consiguiente al mar.
- Biológicos. Muchos organismos acuáticos tienen la capacidad de modificar físicamente el suelo en el que viven. Además pueden tomar ciertos compuestos químicos del medio y excretar otros distintos, modificando de este modo la composición química de las aguas al producir cambios en el pH, potencial redox, etc.

Ahora bien, para entender el modo en que las actividades humanas afectan a las aguas superficiales y subterráneas se debe tener en cuenta que los aportes antropogénicos pueden tener un origen muy diverso. Por un lado están las denominadas fuentes puntuales, como la descarga de efluentes de aguas residuales tratadas o de los efluentes procedentes de actividades industriales y cuyo origen está geográficamente bien delimitado, por lo que resulta más sencillo realizar un seguimiento de los cambios que producen en el medio receptor. Por otro lado existen las fuentes no puntuales o difusas, debidas principalmente a las escorrentías procedentes de zonas urbanas y agrícolas, al aporte de aguas subterráneas contaminadas, a la deposición atmosférica o al uso recreativo de los cursos de aguas. Los efectos producidos por estos aportes no puntuales pueden abarcar una zona geográfica extensa no delimitada, por lo que son más difíciles de controlar. [30]

- Actividades agrícolas. Uno de los principales efectos que la agricultura ejerce sobre la calidad de los ríos se debe a la gran cantidad de sólidos que aporta a los cursos fluviales como consecuencia de la erosión del suelo que ocurre tras los periodos de lluvia. Los contaminantes introducidos en los ríos a partir de las actividades agrícolas proceden del uso de fertilizantes y pesticidas que con las nuevas prácticas intensivas han sido utilizados de forma masiva en un gran número de países. El aumento en el uso de fertilizantes con alto contenido en nitrógeno ha conducido a una mayor concentración de nitratos tanto en aguas superficiales como subterráneas, ya que la gran solubilidad de este compuesto implica que sea fácilmente liberado del suelo y arrastrado hasta los ríos por las aguas de escorrentía. Aunque el fósforo es también muy utilizado en los fertilizantes agrícolas, generalmente es inmovilizado en forma de compuestos inorgánicos, de modo que la mayor parte del fósforo que llega a los ríos lo hace en forma de partículas y sedimentos en suspensión.
- Estaciones depuradoras de aguas residuales. La naturaleza de los efluentes producidos en una estación depuradora de aguas residuales depende de la cantidad y calidad de las aguas que llegan a la planta y del tipo de tratamiento al que son sometidas. La descarga de aguas residuales, estén o no tratadas, puede generar una gran cantidad de problemas de contaminación en los cursos de agua a las que son vertidas. Las altas concentraciones de sólidos en suspensión y DBO, junto con elevados contenidos en nitrógeno y fósforo, pueden generar problemas de eutrofización.
- Descargas industriales. El principal problema de la contaminación de origen industrial es la gran variabilidad en las características de los efluentes dependiendo del tipo de industria que los genere. Por lo general, en los países industrializados las entradas de contaminantes directamente al río desde este tipo de fuentes son reducidas e incontroladas, ya que la mayoría de las industrias tratan primero sus residuos para después incorporarlos a la red de alcantarillado y de ésta a las estaciones de tratamiento de aguas residuales. Aunque la contaminación de origen industrial es diversa, al ser una fuente

puntual es más fácil de detectar su procedencia así como de corregir su impacto. Este hecho permite que los gobiernos puedan ejercer cierto control sobre los efluentes industriales, sancionando aquellas empresas que producen vertidos contaminantes por encima de los límites permitidos. Algunos de los episodios de contaminación acuática de origen industrial más importantes han sido ocasionados por la industria minera.

- Actividades mineras. La minería es una de las actividades industriales más peligrosas desde el punto de vista de la contaminación debido a la gran cantidad de residuos que se generan y a los elementos que los forman, estando principalmente compuestos de ácidos y metales fuertemente tóxicos para los organismos vivos. Además, aunque su origen suele estar localizado como una fuente puntual, el efecto de la contaminación asociada a este tipo de actividad puede extenderse lejos de dicha fuente. En este sentido Moore y Luoma (1990) clasifican en tres los tipos de contaminación generada por la extracción de metales a gran escala:

1. Residuos producidos durante la explotación, la molienda y fundición y que son depositados cerca de la fuente de origen.

2. Efectos producidos en suelos, atmósfera, ríos, aguas subterráneas, etc., como consecuencia del transporte de contaminantes generados en el lugar de explotación a través de corrientes de aguas o de la atmósfera.

3. Removilización de contaminantes a muchos kilómetros de distancia de la fuente. [30]

Los iones metálicos pueden estar presentes en diferentes formas físico-químicas en sistemas acuáticos: libres, francamente complejados con ligantes orgánicos o inorgánicos, adsorbidos o incorporados a partículas orgánicas en suspensión, adsorbidos o asimilados por los organismos vivos. Las formas libres son generalmente más reactivas que las que se encuentran ligadas o adsorbidas. [22]

El término especiación se define como la descripción de la distribución de la especie de un elemento en una muestra. El análisis de la especiación puede ser clasificado de dos maneras: especiación física y especiación química. La especiación física distingue el metal que se encuentra en las fracciones disuelta, coloidal y particulada, mientras que la especiación química evalúa la distribución del metal en varias especies químicas en solución considerando los metales complejados o no complejados y distinguiendo los estados de oxidación. Este análisis brinda información importante desde el punto de vista ambiental, en relación a su movilidad, y ecotoxicológico pues permite predecir la disponibilidad real de los metales tóxicos. [50]

El arsénico es uno de los metaloides de mayor riesgo ambiental y se encuentra ampliamente distribuido por toda la corteza terrestre, utilizándose comercialmente en agentes aleadores. Se presenta en el agua procedente de la disolución de minerales y menas, así como de efluentes industriales. Este elemento ha sido utilizado principalmente en la fabricación de insecticidas, herbicidas, fungicidas y rodenticidas, aunque algunos de estos usos han sido prohibidos debido a su toxicidad. Actualmente se utiliza también en la industria del vidrio, electrónica, textil, curtiduría, cerámica, en la preservación de la madera, y en la manufactura de cosméticos. [48] El As en el agua se encuentra principalmente como iones negativos de arsénico pentavalente y trivalente. En condiciones oxidantes predomina el As (V) y en ambientes reductores el As (III). La concentración de arsénico en las aguas naturales está controlada principalmente por interacciones solución-sólido, las cuales resultan fundamentales para entender y predecir su comportamiento en el agua. En función de las condiciones óxido-reductoras y del pH del agua, el arsénico puede retenerse en diversas superficies minerales como hidróxidos de hierro y aluminio, materia orgánica, arcillas y calcita. [25] Existen también compuestos orgánicos de As, en ellos este elemento se une a un átomo de carbono por medio de uniones covalentes; el arsénico puede estar tanto en su forma trivalente como pentavalente. Las formas orgánicas de As en aguas naturales están en concentraciones menores que las especies inorgánicas; las formas dominantes son los ácidos monometilarsónico y dimetil arsínico (MMAA y DAMA). Las mayores concentraciones de formas metiladas se encuentran a nivel superficial, en la zona fotosintéticamente activa y con una mayor carga microbiana así como presencia de fitoplancton.

Desde hace varios siglos se conoce el carácter tóxico del arsénico, las exposiciones crónicas se manifiestan en enfermedades cardiovasculares, hepáticas, de la piel, así como en el desarrollo de cáncer. Las lesiones en la piel son los efectos clásicos de este tipo de intoxicaciones; por otro lado, la carcinogenicidad y toxicidad de este elemento resultan principalmente de la exposición a arsénico trivalente más que a arsénico pentavalente o a compuestos orgánicos de arsénico. [31]

La Organización Mundial de la Salud ha propuesto como límite máximo permisible una concentración de 0.010 mg/L en el agua potable. En México, la norma NOM-127-SSA1-1994 modificada en el 2000 establece 0.025 mg/L como límite en el agua potable (NOM, 2000). En diversas localidades de México se han medido concentraciones de arsénico superiores a las normas para agua potable en cuerpos de agua que son utilizados por la población, muchas veces como fuentes de agua de bebida o para riego agrícola. En la Comarca Lagunera al norte de México, se identificaron, a mediados del siglo pasado, los primeros casos de daños a la salud en el país ocasionados por la ingestión de agua contaminada por As. La mineralización natural y el depósito de residuos en las riveras de los ríos han elevado las concentraciones de arsénico y otros metales tóxicos en ríos como Santa Ma. De la Paz, en San Luis Potosí y Taxco, en Guerrero (Castro-Larragoitia et al., 1997; Espinosa y Armienta, 2007; Armienta et al., 2009).

En México, el sector minero metalúrgico ha sido muy importante para el desarrollo económico del país. Sin embargo, la disposición de los residuos provenientes del procesamiento de los minerales es un potencial problema de contaminación del medio ambiente. Dichos residuos frecuentemente son formados por partículas finas de sulfuros metálicos siendo los de mayor importancia ambiental los que se encuentran constituidos, además de azufre en sus diferentes estados de oxidación, por metales pesados y metaloides (Fe, As, S, PbS, CdS). Cuando los residuos son depositados en las denominadas presas de jales (residuos del proceso de beneficio) pueden desarrollar procesos de alteración de sus propiedades fisicoquímicas debido a la interacción con el medio. Dicha interacción ocasiona la oxidación de los sulfuros y consecuentemente la formación sulfatos, así como el incremento de acidez, aumentando la tasa de movilidad de metales o metaloides como Pb, Cd y As hacia el seno de la solución, lo que es denominado Drenaje Ácido de Mina (DAM) (Blowes et al., 2005). La presencia del DAM es un problema de contaminación tanto de suelos como de aguas superficiales y subterráneas, por lo que es necesario realizar investigaciones específicas en las zonas mineras que han operado durante décadas en distintos lugares del país para conocer las afectaciones reales hacia el ambiente, y poder con base a los resultados proponer alternativas viables de solución.

Las concentraciones de metales y As que en muchos de los sitios son mayores a las normas, y la influencia de las descargas urbanas, han ocasionado que el agua del río no pueda utilizarse directamente como fuente de agua potable. Investigaciones enfocadas hacia el estudio del comportamiento del Pb en el río mostraron que la geoquímica de este elemento está influenciada por el contenido de material orgánica y el porcentaje de carbonatos, mientras que en la época de lluvias influyen principalmente las condiciones hidrogeológicas (Arcega-Cabrera et al., 2009). Aunque se ha determinado la cantidad de carbono orgánico total en el río no se ha esclarecido su papel en la formación de complejos con el As y los metales presentes en el agua ni la manera en que la misma puede influir en su movilidad.

GENERALIDADES

CAPÍTULO 2. GENERALIDADES

2.1. Sustancias húmicas

2.1.1. Formación de sustancias húmicas

Se postularon cuatro teorías diferentes para la formación de las SH durante la descomposición de restos de origen animal o vegetal. La teoría clásica postulada por Waksman, sostiene que las SH provienen de la modificación de ligninas. En la actualidad la mayoría de los investigadores apoya los mecanismos que involucran a las quinonas. En la naturaleza deben considerarse los cuatro mecanismos, incluyendo la vía de condensación de azúcares y aminos, como igualmente probables para la síntesis de ácidos húmicos y fúlvicos. Las cuatro vías pueden ocurrir en cualquier tipo de suelo, pero según las condiciones ambientales prevalecerá alguna de ellas sobre el resto. En suelos poco drenados y en sedimentos húmedos predomina la vía de las ligninas, mientras que en suelos forestados es más importante la vía de los polifenoles. [9]

- 1. Teoría de la lignina.** De acuerdo a esta teoría, la lignina es utilizada en forma incompleta por los microorganismos del suelo, y el residuo pasa a formar parte del humus. Entre las modificaciones sufridas en la lignina se incluyen la pérdida de grupos metoxi (OCH_3) para generar OH fenólicos, y la oxidación de cadenas alifáticas para formar grupos carboxilo (COOH). Este material modificado sufre posteriormente otros cambios para generar primero AH y luego AF. Waksman describe esta teoría, la que se resume en la Figura 2.1, y cita como evidencia para corroborar que tanto las ligninas como los AH son difícilmente degradados por la mayoría de las bacterias y los hongos, que ambos son parcialmente solubles en alcohol y piridina, precipitan en medio ácido y son solubles en medio alcalino, que ambos presentan grupos metoxi, que ambos son ácidos en medios naturales, que cuando se calientan ligninas en medio alcalino se transforman en AH metoxilados, y que los AH poseen propiedades similares a las ligninas oxidadas. [9]

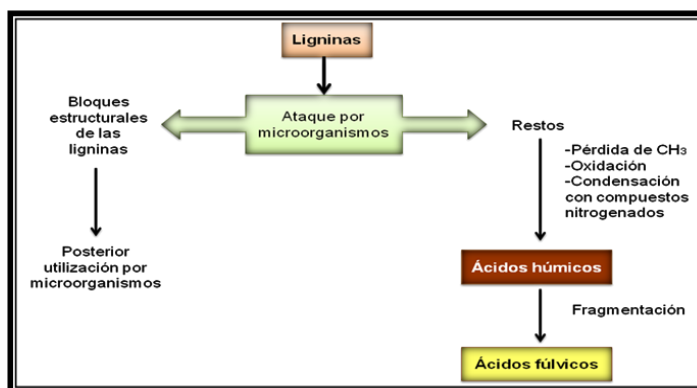


Figura 2.1. Teoría de la lignina según Waksman (1932)

Fuente: Stevenson, 1982

2. Teoría del polifenol: Esta teoría incluye dos mecanismos cuya diferencia es el origen de los polifenoles. En uno de los mecanismos, los aldehídos y ácidos fenólicos, que se generan durante la degradación de ligninas por los microorganismos del suelo, producen quinonas por reacciones enzimáticas, las que se polimerizan para formar macromoléculas del tipo de las SH. El otro mecanismo es similar, excepto que los compuestos polifenólicos son sintetizados por microorganismos a partir de sustratos distintos de la lignina (por ejemplo celulosa). Los polifenoles son luego oxidados enzimáticamente a quinonas y posteriormente convertidas en SH. [9]

De acuerdo a estos conceptos, las quinonas provenientes de la lignina y las sintetizadas por los microorganismos son los bloques principales a partir de los cuales se forman las SH. La formación de compuestos de color oscuro a partir de reacciones en las que participan quinonas ya fue observado en la formación de melanina. [9]

El rol de los microorganismos en la formación de polifenoles fue enfatizado por Kononova, quien propone que las SH son formadas por mixobacterias que degradan celulosa antes que por descomposición de ligninas. Las etapas que postula Kononova (Figura 2.2) para la formación de las SH son:

- La degradación total por los hongos del suelo de carbohidratos simples, y parcial de proteínas y celulosa de la médula radicular y el cortex de restos de plantas.
- La celulosa del xilema es degradada por mixobacterias aeróbicas. Los polifenoles sintetizados por estas bacterias son oxidados posteriormente a quinonas por la enzima polifenoloxidasasa, y por último las quinonas reaccionan con compuestos nitrogenados para formar SH. [9]

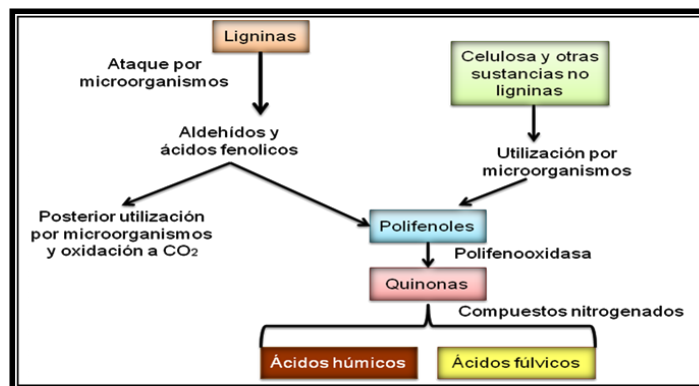


Figura 2.2. Teoría de polifenoles
Fuente: Stevenson, 1982

- 3. Condensación de azúcares y aminos:** De acuerdo a esta teoría, los azúcares y aminoácidos generados en el metabolismo microbiano, son condensados por una vía no enzimática para generar polímeros pardos del tipo de los formados durante la deshidratación de ciertos productos alimenticios a temperaturas moderadas. La principal objeción a esta teoría es que a temperatura ambiente las reacciones de condensación son muy lentas. Sin embargo, los cambios climáticos y la presencia de ciertos minerales pueden catalizarlas. [9]

La reacción de condensación inicial entre grupos aldehído de los azúcares y las aminos genera glicosilaminas N-sustituidas, las que posteriormente reaccionan para dar 1-amino-desoxi-2 cetosa N-sustituidas, aldehídos y cetonas de 3 carbonos (acetol, diacetilo, etc.), hidroximetil furfurales y enedíoles o reductonas. Estas etapas propuestas por Stevenson se pueden observar con mayor claridad en la Figura 2.3. Todos estos compuestos son muy reactivos y polimerizan rápidamente en presencia de aminos para generar productos pardos. [9]

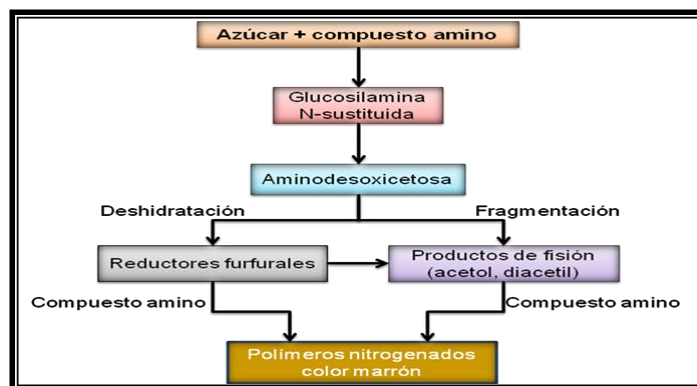


Figura 2.3. Ruta de la formación de humus propuesta por Stevenson basada en la condensación de aminocompuestos a partir de azúcares.

Fuente: Stevenson, 1982

- 4. Formación de quinonas:** A pesar de que la teoría de la lignina es comúnmente considerada para explicar la formación de sustancias húmicas, hoy en día la mayoría de los investigadores están a favor de la rutas propuestas por Stevenson, mismas que involucran quinonas; estas rutas se ilustran en las figuras 2.4a y 2.4b.

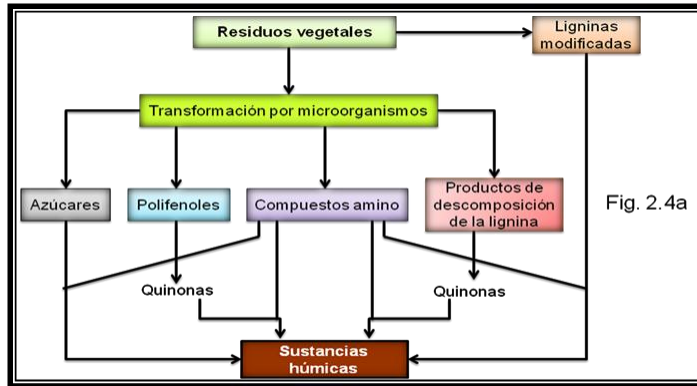


Fig. 2.4a

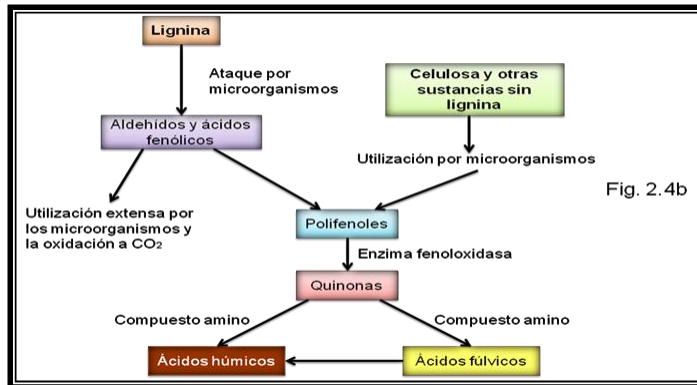


Fig. 2.4b

Figura 2.4a y 2.4b. Rutas de la formación de humus propuesta por Stevenson basada en la formación de quinonas
Fuente: Stevenson, 1982

De las figuras anteriores se puede observar que en la ruta (a) no se contempla la formación de ácido fúlvico, sin embargo, la ruta (b) muestra que los ácidos y aldehídos fenólicos son liberados a partir de la lignina durante la degradación microbiana y posteriormente transformados a polifenoles. Posteriormente estos polifenoles sufren una conversión enzimática a quinonas, las cuales polimerizan en presencia o ausencia de compuestos amino para formar moléculas de AH o AF que posteriormente se polimerizan para generar más AH. [29,48]

2.1.2. Fraccionamiento de las sustancias húmicas

El término sustancias húmicas (SH), se refiere a una categoría de materiales originados naturalmente encontrados en suelos, sedimentos y aguas naturales, siendo el producto de la descomposición de residuos de plantas y animales; constituyen la fracción de la materia orgánica del suelo (MOS) más importante por su efecto en la ecología, estructura y fertilidad del suelo, así como el crecimiento de las plantas; son de primordial importancia en el control del destino de los contaminantes del ambiente y la

biogeoquímica del carbono orgánico (CO) en el ecosistema global. Sin embargo su naturaleza química base, y su reactividad así como su papel en la sustentabilidad de la vida son aún poco entendidas. [19, 14, 24, 39, 47]

Las SH son un conjunto de polímeros de alto peso molecular relacionadas entre sí, y sus diferentes propiedades pueden explicarse por las variaciones en el peso molecular, el tipo y número de grupos funcionales (carboxilo, fenol, etc.) y el grado de condensación. En la Figura 2.5 se muestran las relaciones que existen entre las tres fracciones que la componen. En ella puede verse que el contenido de C y O, la acidez y el grado de condensación cambian sistemáticamente con el peso molecular. [9]



Figura 2.5. Propiedades químicas de las sustancias húmicas
Fuente: Scheffer y Ulrich, 1960.

Las definiciones de las fracciones de las SH están basadas en las características de solubilidad en sistemas acuosos; representan la suma total de ácidos húmicos (AH) (insolubles en medio ácido y son solubles en medio alcalino) + ácidos fúlvicos (AF) (solubles en medio ácido y alcalino) + huminas (Hm) (insoluble en disoluciones ácidas y alcalinas). [15, 39]

Las sustancias húmicas pueden tener efectos perjudiciales en ecosistemas acuáticos. La baja productividad en un medio rico en sustancias húmicas puede ser por la inmovilización de micronutrientes, absorción de luz, acidez excesiva, y posiblemente la presencia de sustancias antibióticas tales como fenoles. Sin embargo, los efectos beneficiosos de las sustancias húmicas son mayores. Una de las funciones beneficiosas es la captación de metales y las propiedades de intercambio catiónico, así las sustancias húmicas producen la detoxificación de metales pesados y otras sustancias tóxicas disueltas.

La MOS extraída es fraccionada sobre la base de características de solubilidad. Las fracciones obtenidas comprenden: ácidos húmicos, fúlvicos y huminas. En la Figura 2.6 se esquematiza este fraccionamiento en función de la solubilidad.



Figura 2.6. Fraccionamiento de las sustancias húmicas en función a su solubilidad

Fuente: Ramos, 2000

2.1.3. Ácidos húmicos

Los ácidos húmicos son la fracción de sustancias húmicas solubles en medios alcalinos e insolubles en ácidos minerales y son de color café oscuro a negro, químicamente son anillos aromáticos, compuestos cíclicos de nitrógeno, cadenas peptídicas, carboxílicos y fenoles de alto peso molecular y alta capacidad de intercambio catiónico, son macromoléculas compuestas de 62% de carbono y 30% de oxígeno, a mayor porción de oxígeno, parece estar presente como un componente estructural del núcleo y/o ciclos aromáticos. Contienen una fracción de proteínas unidas a un núcleo condensado, se identifica por grupos de alcohol carboxilo, carbonilo y quinonas. Los grupos funcionales oxigenados están involucrados en reacciones con metales y minerales que proveen elementos nutrimentales para las raíces de los vegetales. Los ácidos húmicos tienen alta estabilidad relativa y distinta reactividad y una de sus formas muy interesantes es la presencia de vacíos de variadas dimensiones, los cuales pueden atrapar o unir otros componentes orgánicos como carbohidratos, proteínas y lípidos o también arcillas minerales y oxihidróxidos. [18]

Los ácidos húmicos de distintos suelos y materia orgánica en descomposición presentan estructuras muy semejantes. La forma de las moléculas juega un papel importante en la formación de la estructura del suelo; estas moléculas poseen una estructura flexible y ramificada con multitud de cavidades internas misma que determina su capacidad de absorción frente al agua. [18]

2.1.4. Ácidos fúlvicos

Es la fracción de sustancias solubles en medios alcalinos y no se precipita en medios ácidos. Son polímeros con un anillo aromático, grupos fenólicos y alto contenido de grupos carboxílicos con bajo peso molecular (relativamente), con un 45% de carbono y 48% de oxígeno, y tiene una alta capacidad de intercambio catiónico. Una de sus características es su coloración más clara, mayor contenido de oxígeno y bajo contenido de carbono. [18]

Estos ácidos presentan una unidad nuclear (estructuras aromáticas de carbono) poco pronunciada con un predominio de cadenas laterales. Este predominio está representado por una relación de estructuras aromáticas/cadenas laterales. [7, 18]

2.1.5. Composición de las sustancias húmicas

Un procedimiento invaluable para caracterizar los ácidos húmicos y fúlvicos es a través de la degradación de sus monómeros individuales. El objetivo principal es producir compuestos simples representativos de las unidades estructurales en la macromolécula húmica. Idealmente, los productos obtenidos pueden proveer información que puede trazar el tipo de estructura y su fórmula. Los ácidos húmicos del suelo muestran propiedades muy variables, sus características dependen del suelo y condiciones climáticas, uso de la tierra, manejo del suelo y fertilización, propiedades del material orgánico, etc. [10, 39,47]

El análisis elemental de las sustancias húmicas provee información sobre la distribución de los elementos constitutivos principales. De acuerdo a Schnitzer (1977) los principales elementos en las sustancias húmicas son el C y el O; el C se encuentra en el rango de 50 a 60% y el contenido de O en el rango de 30 a 35%, mientras que los porcentajes de H y N varían de 4 a 6% y de 2 a 6%, respectivamente. [43]

Schnitzer (1977), obtuvo la siguiente composición elemental de los ácidos húmicos y fúlvicos (Tabla 2.1); siendo estos datos generados por investigaciones y la interpretación de la formulación proveniente de las mismas. [43]

Elemento	Ácidos húmicos (%)	Ácidos fúlvicos (%)
Carbono	53.6 – 58.7	40.7 – 50.6
Hidrógeno	3.2 – 6.2	3.8 – 7.0
Nitrógeno	0.8 – 5.5	0.9 – 3.3
Azufre	0.1 – 1.5	0.1 – 3.6
Oxígeno	32.7 – 38.3	39.7 – 49.8

Tabla 2.1. Composición elemental de los ácidos húmicos y fúlvicos
Fuente: Schnitzer 1977

Del análisis de la tabla anterior se desprende que muchas moléculas de los ácidos húmicos y fúlvicos tienen composiciones elementales traslapadas, las moléculas cuyas composiciones de H entre 3.8 y 6.2 %, de N entre 0.9 y 3.3 % y de S entre 0.1 y 1.5 %, aparecen como ácidos húmicos o fúlvicos, por lo que se puede decir que ambas clases de moléculas pertenecen a un mismo tipo de compuestos; además Stevenson (1994) dice que aunque los ácidos húmicos y fúlvicos comparten algunas características estructurales, existen diferencias significativas entre ellos. Schnitzer (2000) señala que los ácidos húmicos y fúlvicos no son sustancias químicas diferentes; aunque, Piccolo (2002) indica que las SH tienen propiedades específicas que las diferencian.

2.1.6. Grupos funcionales de las sustancias húmicas

Se sabe que la composición química de la materia húmica incluye muchos anillos aromáticos que interactúan entre sí y con cadenas alifáticas, dando lugar a macromoléculas con diferentes pesos moleculares. Teniendo en cuenta que el origen de las sustancias húmicas, como ya se explicó anteriormente, implica una combinación de varios caminos de reacción y una gran variedad de sistemas químicos vinculantes, es muy difícil definir un concepto claro de su composición. [15, 18]

La absorción de los ácidos húmicos está determinada por los grupos funcionales que contenga, el número de grupos funcionales varía dependiendo de la fuente de AH y AF, aunque se ha estimado que contienen grupos funcionales como los hidroxilos, carboxilos y carbonilos. La existencia de estos grupos funcionales con grandes cantidades de oxígeno como carbonilos, fenoles, enoles y alcoholes, le asignan a las sustancias húmicas una buena capacidad de quelatación a micronutrientes. En la Tabla 2.2 se observan los grupos funcionales de los ácidos húmicos. [18]

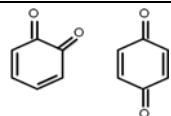
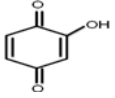
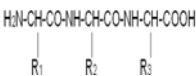
Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
Amino	-NH ₂	Carboxilato	R-COO ⁻		
Amina	R-CH ₂ -NH ₂	Enol	R-CH=CH-OH	Éter	R-CH ₂ -O-CH ₂ -R'
Amida	R-CO ₂ -NH ₂	Cetona	R-CO-R'	Ester	R-COOR
Alcohol	R-CH ₂ -OH	Ceto-ácido	R-CO-COOH	Quinona	
Aldehído	R-CHO	Carbonilo insaturado	-CH=CH-CHO	Hidroxiquinona	
Carboxilo	R-COOH	Anhidro	R-CO-O-CO-R'	Péptido	

Tabla 2.2. Grupos funcionales de ácidos húmicos

Fuente: Hernández 2011

2.1.7. Mecanismos de interacción entre sustancias húmicas y metales

La materia orgánica es uno de los componentes del suelo más importantes responsable del enlace de metales pesados, tanto como fase sólida como complejos solubles. El comportamiento de polímeros naturales como los ácidos húmicos y fúlvicos de los suelos en la interacción con metales es un proceso que puede contemplarse en dos etapas: por un lado, los componentes solubles de las sustancias húmicas pueden formar complejos que serán los responsables del aumento de la solubilidad de los metales y, por otro lado, las partículas sólidas coloidales de sustancias húmicas o asociaciones organominerales contribuyen notablemente a la retención y/o inmovilización de metales. En cualquier caso la interacción con los metales tienen lugar a través de los diferentes grupos funcionales presentes en los polímeros orgánicos. [12]

No obstante, independientemente de que la interacción dé lugar a la solubilización del metal o a su inmovilización parece que ello está más relacionado con el tamaño y solubilidad del polímero que con los grupos funcionales involucrados. Así, los ácidos fúlvicos juegan un papel importante en el transporte de los metales en la solución del suelo, debido a su menor peso molecular y mayor solubilidad comparada con los ácidos húmicos. [12]

Por otro lado, las interacciones metal pesado-materia orgánica determinan tres amplios grupos de especies interrelacionadas entre sí con diferente influencia en la biodisponibilidad para los organismos vivos:

1. Las superficies sólidas orgánicas pueden retener metales que no están inmediatamente disponibles para las plantas. Los metales retenidos de esta forma se comportan de forma similar a los retenidos por las superficies de los componentes minerales. No obstante, algunos metales, como el cadmio, pueden mostrar una asociación preferente por los componentes de la disolución acuosa que por las superficies sólidas.
2. Algunos componentes de la materia orgánica natural pueden eventualmente estar disueltos y formar complejos con metales en disolución, lo que puede depender de equilibrios de adsorción/desorción con las superficies sólidas. A estos equilibrios pueden contribuir moléculas orgánicas monómeras exudadas de la raíz o polímeros del suelo. Si estos complejos son fuertes los efectos tóxicos de los metales disminuyen, aunque se ha comprobado que algunos complejos solubles de lípidos pueden atravesar las biomembranas, ejerciendo su efecto tóxico.
3. Los iones metálicos que se encuentran libres o débilmente unidos son las especies más biodisponibles. Su concentración viene determinada por procesos de equilibrio, adsorción en las superficies sólidas orgánicas e inorgánicas. [12]

Se ha observado que los ácidos húmicos tienen una menor afinidad por los metales pesados al aumentar la concentración de estos. Este fenómeno se ha atribuido a la

retención preferencial de los cationes metálicos por los sitios de alta afinidad a bajas concentraciones del metal complejado. Los grupos funcionales reactivos más abundantes en los ácidos húmicos del suelo son los ácidos carboxílicos y fenólicos, existiendo una fuerte afinidad de los metales pesados hacia ellos, aunque los ligandos derivados del N y el S, si bien son menos abundantes, pueden formar enlaces de alta afinidad con los cationes metálicos. Estudios espectroscópicos han mostrado que un 15-70% del total del S en el ácido húmico se encuentra en forma reducida, sales como grupos sulfhídricos o tioles. [12]

Estas reacciones entre metales y moléculas orgánicas son clasificadas en dos grupos dependiendo de la naturaleza del enlace formado. En el primer grupo la interacción es predominantemente iónica. Los metales de este grupo son generalmente muy electropositivos con bajos potenciales de ionización para los electrones de valencia. Los metales de este tipo son metales alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs) y los elementos de grupo II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) aunque el berilio y hasta cierto punto el litio y magnesio no se ajustan a esta clasificación, debido a su pequeño tamaño y por lo tanto alta relación carga formal/radio. [37]

Estos metales normalmente reaccionan fácilmente con grupos orgánicos ácidos, de los cuales los grupos de ácidos carboxílicos son los más evidentes. Sin embargo los grupos OH-fenólicos son notablemente ácidos, y los cationes electropositivos pueden formar sales fenóxicas. La formación de sales iónicas no es la única forma en que estos metales pueden reaccionar. Se pueden producir compuestos de coordinación en los que los ligandos proporcionan un par de electrones para unirse a un átomo del metal. Algunos de estos ligandos son muy selectivos para un ión particular, incluso en la presencia de otros iones químicamente similares. Tales especies juegan un papel muy importante en algunos procesos biológicos. [37]

El segundo grupo consiste en metales con una tendencia menor para formar enlaces iónicos. Este grupo se compone básicamente de los elementos metálicos restantes, incluyendo los elementos de transición y los metales pesados. Los enlaces son covalentes, en el que el metal y el contador de iones contribuyen a la formación del enlace, o coordinado, en el que el enlace provee ambos electrones. Como resultado, la mayor parte de estos elementos tienen una extensa química complejante y organometálica. [37]

Las moléculas y grupos funcionales que actúan como ligandos contienen uno o más átomos con pares de electrones que no se utilizan en el enlace con el ligando. El nitrógeno y el oxígeno son probablemente los ejemplos más comunes, aunque también son muy conocidos los ligandos que contienen azufre bivalente y arsénico trivalente y fósforo. En principio, cualquier molécula orgánica que contiene nitrógeno trivalente o átomos de fósforo u oxígeno o azufre divalente pueden actuar como un ligando. Si un ligando tiene más de un átomo idóneo se puede unir a través de cada uno de ellos. [37]

2.2. Complejación de metales por material húmico

Puesto que muchos de los grupos funcionales identificados como componentes de moléculas húmicas contienen átomos apropiados, particularmente de nitrógeno y oxígeno, estos son capaces de actuar como ligandos. Dada la variedad de grupos funcionales en moléculas húmicas y las diversas maneras en que pueden interactuar con los metales, un número casi infinito de complejos metal-húmicos en principio es posible. Por lo tanto, con mucho esfuerzo se ha dedicado al estudio de las fracciones que se obtienen fácilmente, tales como la materia orgánica disuelta en las aguas naturales. [37]

Durante mucho tiempo se ha apreciado que la materia orgánica está involucrada en el transporte geoquímico y los procesos de concentración. Por ejemplo el contenido de zinc en los sedimentos de lagos está directamente relacionado con su contenido de materia orgánica y la absorción por las plantas de metales traza puede verse muy afectada por la materia orgánica en el suelo. [37]

Además, a pesar de las incertidumbres asociadas con los procedimientos, los procedimientos de extracción secuencial proporcionan evidencia consistente de que las fracciones más insolubles de material húmico juegan un papel importante en la unión de metales. Investigadores que estudian la formación de complejos de metal traza por material húmico, en general adoptan uno de los dos enfoques. Estudios fisicoquímicos y mecánicos se llevan a cabo con frecuencia utilizando material húmico relativamente bien caracterizado o moléculas químicamente análogas, con cantidades conocidas de metales en estados particulares de valencia. Estudios empíricos emplean una gran variedad de técnicas físicas y químicas para separar y caracterizar fracciones de metal-materia orgánica en los suelos, sedimentos y agua. [37]

2.2.1. Mecanismos de complejación de metales

Uno de los primeros estudios fue llevado a cabo por Hem en 1960. Él usó ácido tánico como un equivalente de materiales húmicos y encontró que era capaz de reducir Fe (III) a Fe (II), formando complejos estables con Fe (II) e inhabilitando su oxidación en contacto con aire. [37]

Como estos estudios se han vuelto cada vez más sofisticados, tanto en las condiciones utilizadas como en las técnicas empleadas, las conclusiones se han vuelto más detalladas y en muchos casos contradictorias. El cobre es el ión metálico que más extensamente se ha investigado e ilustra bien la variedad de los métodos utilizados y sus conclusiones. [37]

La quelación del cobre con ácido húmico fue observada espectrofotométricamente por Broadbent & Ott (1957), pero ellos no propusieron un mecanismo detallado. Utilizando un

procedimiento de titulación, Stevenson (1977) encontró que los ácidos húmicos de diferentes fuentes tenían la misma capacidad de complejación para el cobre. Para explicar estas observaciones, él postuló la existencia de dos sitios químicamente distintos en los ácidos húmicos en los que el cobre podría unirse. Él no mantuvo firme su conclusión de la existencia de los sitios, pero sugirió que los ligandos de ftalato (Fig 2.7a) y salicilato (Fig. 2.7b) podrían ser responsables. [37]

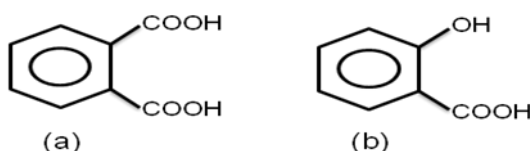


Fig. 2.7. Grupos funcionales importantes en la complejación de metales. (a) ftalato (b) salicilato.

Fuente: R. Livens, 1991

Sofisticadas técnicas espectroscópicas tales como espectroscopia de Mössbauer, resonancia de spin electrónico (ESR) y la resonancia magnética nuclear (RMN) ofrecen proporcionar información directamente sobre el entorno químico de los iones en los complejos. Estos se han aplicado a complejos metálicos con materiales húmicos, pero por desgracia, los resultados son tan variados como los de estudios descritos anteriormente. [37]

La situación es confusa para la mayoría de los metales restantes, aunque ninguno ha sido tan ampliamente investigado como el cobre. El manganeso, por ejemplo, se creía por Hemstock & Low (1957) que se producía como un quelato en una estructura de anillo de cinco o seis eslabones. A la inversa, König (1986) y Sanders & McGrath (1988) llegaron a la conclusión de que no estaba complejado orgánicamente en absoluto. Cheshire (1977) encontró que la interacción de manganeso-humato era altamente iónica, reflejando tal vez la formación de sal de carboxilato. [37]

La Complejación orgánica de zinc se ha encontrado insignificante por varios autores. Sin embargo, Keefer (1984) identificó complejos zinc-amina y concluye tentativamente que existen hasta cuatro modos de unión. El zinc se encontró quelado por ácidos húmicos y fúlvicos pero los grupos carboxilo no estaban involucrados. Stevenson (1977) encontró que el zinc era ligeramente complejado por ácido húmico. [37]

De manera similar, la opinión de la mayoría es que el cadmio no es ampliamente complejado por materiales húmicos, pero Petruzzelli (1981), ha encontrado evidencia de dos modos de complejación de cadmio con ácidos húmicos. Otros metales que han sido estudiados de manera similar incluyen níquel, plomo, calcio y vanadio. [37]

2.2.2. Tamaño y peso molecular de complejos metal-húmicos

Dada la incertidumbre que existe en cuanto a la naturaleza de los materiales húmicos, no es sorprendente que no exista un acuerdo general en el tamaño molecular de los complejos metálicos. Las técnicas que se han aplicado a la caracterización de tales complejos son a menudo las que se utilizan en el estudio de macromoléculas biológicas, tales como la permeación en gel y cromatografía en capa fina, ultrafiltración y electroforesis. Tales técnicas tienden a ser susceptibles a efectos provocados por la adsorción, precipitación y degradación. Sin embargo, a menudo producen resultados interesantes. Una vez más, los complejos de cobre han sido los más ampliamente estudiados. [37]

En las aguas intersticiales de algunos sedimentos, Schmidt (1978) encontró que la mayor parte del cobre estaba en una fracción de peso molecular por debajo de 10 equivalentes, teniendo casi la mitad de una especie con un peso molecular inferior a 500. En esta fracción se encontró que consta de tres componentes aromáticos y ácidos. En total cinco especies de cobre que van desde especies iónicas hasta materiales con pesos moleculares mayores a 10 fueron identificadas. En las aguas de río y pantano, se encontró que el mercurio estaba complejado por una fracción de ácido fúlvico de bajo peso molecular (<500). Manskaia (1956) llegó a la conclusión que de manera similar ácidos fúlvicos de bajo peso molecular eran responsables de la complejación de uranio en aguas naturales. [37]

No hay información suficiente para determinar los pesos moleculares de las fracciones, pero el material de peso molecular más alto fue encontrado para enlazar el cobre tan firmemente que no podía ser absorbido por las raíces de las plantas. [37]

2.3. Tecnologías de membrana

2.3.1. Operaciones de membrana

Una membrana puede definirse como una película delgada (fina) y actúa como una barrera selectiva al transporte de materia, esto debido a un gradiente de potencial químico entre las dos fases situadas a ambos lados de la misma. Se clasifican según la fuerza de impulso que utilizan, pudiendo ser una presión hidráulica, una diferencia de concentración entre las soluciones en contacto con la membrana, una diferencia de potencial eléctrico o una diferencia de presión parcial. [32]

La separación, concentración y purificación de las especies químicas presentes en una mezcla es un problema importante en los campos más diversos como son: químico, biológico, farmacéutico, tecnología de alimentos, medio ambiente, etc. [17]

En los últimos años las técnicas convencionales para resolver problemas tales como destilación, cristalización, extracción con disolventes, etc., se están viendo desplazadas por un tipo diferente de procesos, basados en el empleo de membranas como elemento separador. La separación por estos métodos abarca desde partículas sólidas, inmiscibles que se hallan en fases líquidas o gaseosas, hasta la separación de solutos disueltos en fase líquida pasando por la separación de mezclas de gases, tratándose en muchos casos de procesos de separación más rápidos, eficaces y económicos que los convencionales. [17]

Es importante resaltar que en cualquiera de estos procesos el papel de la membrana es actuar como una barrera selectiva, permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo otros en la mezcla. De esta forma ya sea el permeado o la fase retenida se enriquece en uno o más componentes. En la Figura 2.8 se esquematiza el funcionamiento general de un proceso de separación por membranas, así como cada una de sus corrientes. [17]

Los procesos de filtración convencional, tipo filtros de carbón activo, arena y antracita, etc. operan bajo el principio de filtración estática la cual se caracteriza porque la fuerza impulsora es la gravedad, la presión solo se aplica para acelerar el proceso y la dirección del flujo es perpendicular al medio filtrante, mientras que los procesos de membranas lo hacen con la filtración dinámica. La presión es la fuerza impulsora de este proceso de separación y para evitar la colmatación (acumulación de sedimentos) de las membranas el flujo debe ser tangencial a la superficie de las mismas, tal como se muestra en la Figura 2.9. [8]

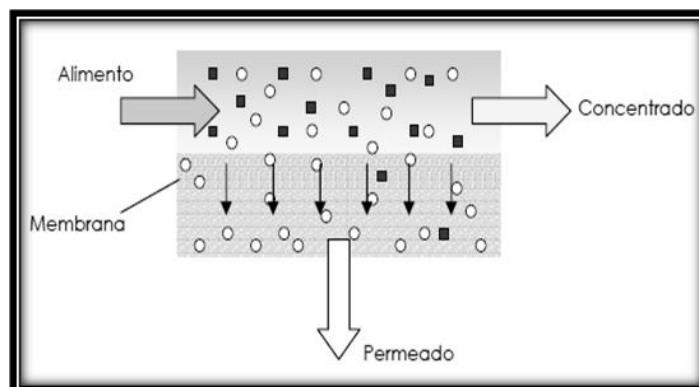


Figura 2.8. Principio básico de operación de una membrana
Fuente: Cuartas, 2005

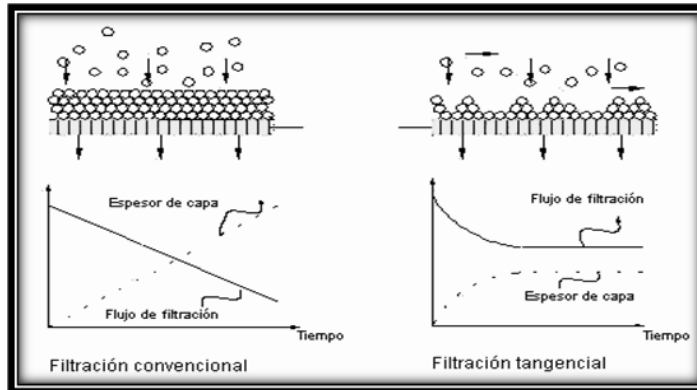


Figura 2.9. Diferencias entre filtración estática y dinámica
Fuente: Cuartas, 2005

La variedad de membranas es enorme, unas naturales y otras sintéticas hechas por el hombre, estas últimas pueden ser sólidas o líquidas, cargadas o no cargadas, etc., pero sin embargo todas tienen la misma finalidad que es la retención de una o varias especies químicas. En cada tipo de membrana el mecanismo de separación resulta diferente ya que depende de la interacción molecular entre la membrana y los fluidos. En virtud de las diferencias en su grado de afinidad, la velocidad de transmisión a través de la membrana será diferente para cada componente, siendo posible el transporte selectivo (separación). [17]

2.3.2. Clasificación general de las operaciones de membrana

2.3.2.1. Tipos de operación cuando la fuerza impulsora es la presión

Dentro de los numerosos procesos de membranas que actualmente están disponibles, los procesos de separación mediante gradiente de presión, son los que sin lugar a duda han adquirido un mayor desarrollo. Este modo de separación se divide tradicionalmente en tres rangos, que son:

1. Microfiltración (MF), este tipo de membranas poseen un tamaño de poro mayor de entre 0.1 y 10 μm . El rango de presiones de operación está por debajo de los 2 bar. La microfiltración es utilizada principalmente para separar partículas y bacterias.
2. Ultrafiltración (UF), esta membrana posee un tamaño de poro entre 0.001 y 0.02 μm . El rango de presiones de operación está entre 2 y 10 bar. Esta técnica es utilizada para separar contaminantes microbiológicos, coloides (proteínas) y en general moléculas de gran tamaño.

3. Nanofiltración (NF), este tipo de membranas poseen un tamaño de poro menor de $0.001 \mu\text{m}$. El rango de presiones de operación está entre 5 y 40 bar. La nanofiltración permite separar los azúcares de otras moléculas orgánicas, así como sales minerales multivalentes de moléculas orgánicas, y sales multivalentes de monovalentes, debido a los efectos de exclusión iónica y estérica.
4. Osmosis inversa (OI), esta membrana posee el nivel más fino de la filtración pues no posee poros. Actúa como una barrera selectiva a todos los iones disueltos y a moléculas orgánicas con un peso molecular superiores a 100 Da. En cambio las moléculas de agua pasan libremente a través de la membrana. [17]

2.3.2.2. Tipos de operación según el mecanismo de separación de la membrana

El mecanismo de separación depende de alguna propiedad específica de los componentes que serán separados selectivamente por la membrana. Básicamente hay tres mecanismos de separación:

1. Separación debida a grandes diferencias de tamaño (mecanismo de cribado). En este tipo de separación se pueden clasificar las operaciones de membrana en: microfiltración, ultrafiltración y en parte nanofiltración.

2. Separación basada en las diferencias de solubilidad y difusividad de los materiales de las membranas (mecanismo de disolución-difusión). En este tipo de separación están los procesos de ósmosis inversa y nanofiltración.

3. Separación basada en las diferencias de carga de las especies a separar (efecto Donnan), característico de membranas de nanofiltración. [17]

2.3.3. Estructura, configuración y materiales de membranas

2.3.3.1. Estructura

Las membranas que tienen como fuerza impulsora la presión, poseen una estructura asimétrica para disminuir la pérdida de carga. Esta estructura a su vez está compuesta de dos capas:

- Capa activa, es la responsable de los valores que se obtienen respecto a la densidad del flujo y al índice de rechazo de la membrana.
- Soporte, es una estructura microporosa sobre la cual está depositada la capa activa. Su función es facilitar el drenaje de la corriente de permeado, de forma que la pérdida de carga sea baja y así obtener grandes densidades de flujo de

permeado. Además proporciona estabilidad mecánica al módulo de membrana. [17]

2.3.3.2. Módulos de las membranas

La unidad de operación en las que se disponen las membranas para su utilización es conocida como módulo. Un módulo es el compartimiento donde se encuentran ubicadas las membranas, debe aportar resistencia mecánica para las condiciones de operación utilizadas. Cada módulo posee una entrada para la alimentación, una salida para la corriente de concentrado y otra para la corriente de permeado, ésta a su vez, puede tener varias salidas, dependiendo del número de membranas que se puedan colocar en el modulo. La velocidad tangencial del fluido es un factor importante a la hora de minimizar el efecto de la polarización por concentración. [32]

El módulo debe satisfacer los siguientes objetivos:

- Asegurar a nivel de membrana una circulación suficiente de fluido que va a ser tratado para limitar los fenómenos de concentración, polarización y depósitos de partículas.
- Ser un módulo compacto, que provea máxima superficie de intercambio por unidad de volumen.
- Evitar cualquier fuga entre los compartimientos de alimentación y permeado.
- Facilidad de limpieza (por métodos mecánicos y químicos).
- Facilidad de ensamblaje y desmontaje.

Las configuraciones más comunes para membranas a escala industrial son las de arrollamientos en espiral (densidad de flujo constante, mínimo ensuciamiento y fácil limpieza), fibra hueca (se produce más fácil el ensuciamiento, imposible limpieza). Las de tipo placa y marco son las más utilizados a escala de laboratorio para desarrollar y caracterizar nuevas membranas. [32]

Módulos de placas

Constituidos por un grupo de membranas de cara plana, de forma rectangular o circular que se apoyan en placas porosas. Su diseño se deriva de los filtros prensa. Las membranas se separan con espaciadores con espesor del orden de 0.5 a 3 mm. Las placas deben ser corrugadas en el lado de la alimentación para aumentar la transferencia de masa. [29] Estos módulos trabajan generalmente con pequeñas áreas de membrana, proporcionando bajos caudales de permeado. Las membranas pueden desmontarse fácilmente facilitando su limpieza. La alimentación que se bombea de forma paralela a la membrana, se distribuye a lo largo de los diferentes canales en un extremo, y el retenido

se recoge en el extremo opuesto (Figura 2.10). Estos módulos se caracterizan porque, por el diseño de los canales, se debería trabajar en régimen laminar pero se introducen elementos en el interior de los mismos para fomentar la turbulencia. [20]

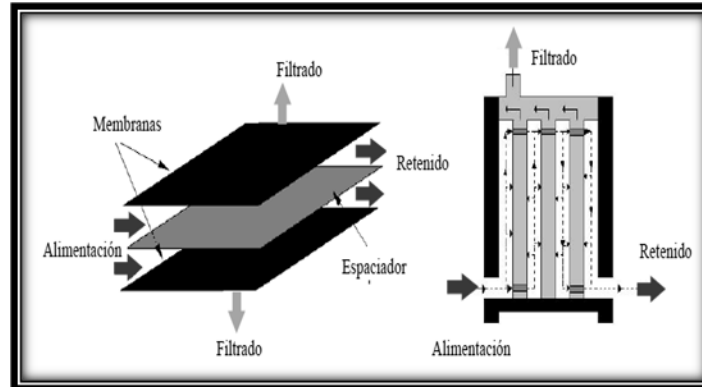


Figura 2.10. Módulo de placas.

Fuente: Ibáñez, 2007

Módulos de enrollamiento espiral

Están formados por varias membranas planas enrolladas, separadas unas de otras por un espaciador dentro de un tubo. Los espaciadores no solo mantienen abierto un canal de flujo para la alimentación, sino que también proporcionan turbulencias y de esta forma reducen el efecto de la polarización por concentración. La alimentación se bombea longitudinalmente por la unidad, el filtrado es forzado a pasar entre las láminas de membrana para llegar al canal de filtrado y de manera espiral hacia el tubo colector central perforado. La membrana se coloca dentro de carcargas de PVC o de acero inoxidable, pudiendo contener cada carcarga varias membranas en serie (Figura 2.11). En estos módulos, el grosor del canal de alimentación se controla colocando un espaciador en forma de malla en su interior, los espaciadores más usados varían entre 0.76 mm y 1.1 mm. Estos módulos operan en régimen turbulento pues aunque las velocidades usadas (10 a 60 cm/s) determinan un flujo laminar (Reynolds entre 100-1300), la presencia de los espaciadores en el interior del canal de alimentación provoca el cambio de régimen. Por el contrario, estos espaciadores dan lugar a caídas de presión importantes y crean espacios muertos justo detrás de la malla en la dirección del flujo, lo que se traduce a problemas de limpieza; por ello, estos módulos dan mejores resultados cuando se trabaja con corrientes de alimentación relativamente limpias. [20]

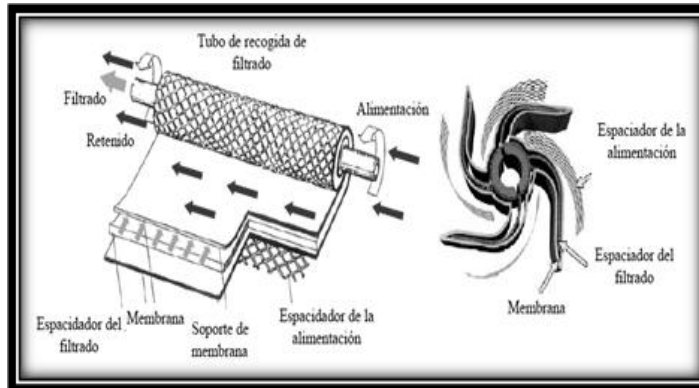


Figura 2.11. Módulo de enrollamiento en espiral
Fuente: Ibáñez, 2007

Módulos tubulares

Se fabrican utilizando como soporte un tubo perforado o poroso dentro del cual van las membranas. Los sistemas tubulares tienen canales internos relativamente grandes, con diámetros que varían entre 3 y 25 mm y longitudes entre 25 cm y varios metros. La alimentación circula por el interior de los tubos, pasando el filtrado a través de la membrana y reuniéndose en el espacio que queda entre el exterior de la membrana y la carcasa (Figura 2.12). Estos módulos operan en régimen turbulento con velocidades que oscilan entre 2 y 6 m/s y son capaces de manejar corrientes de alimentación con partículas bastante grandes. [20]

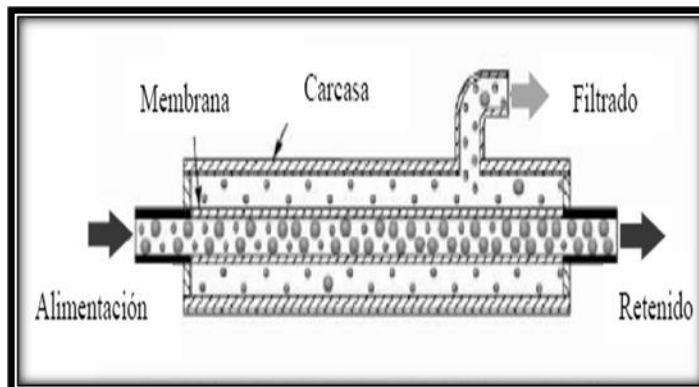


Figura 2.12. Módulo tubular
Fuente: Ibáñez, 2007

Módulo de fibra hueca

Tienen forma de cartucho y constan de un cilindro en cuyo interior existe un haz de fibras huecas cuyos extremos están alojados en los cabezales colectores del cartucho. Generalmente la alimentación circula por el interior de las fibras, recogiendo el filtrado por el exterior de las mismas y en el interior de la carcasa. Cada carcasa está provista de una entrada para la alimentación, una salida para el retenido y un par de salidas para el filtrado (Figura 2.13). Existe también la posibilidad de que la alimentación circule por el exterior de las fibras y el filtrado se recoja en el interior. En estos módulos la velocidad de operación recomendada es de 0.5 a 2.5 m/s, lo que se traduce en que se opera en régimen laminar. [20]

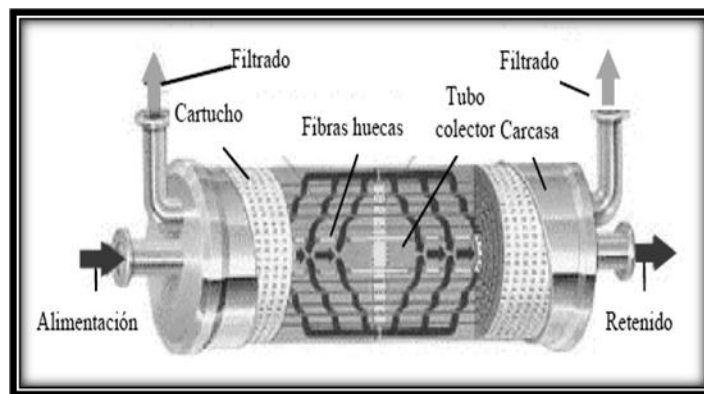


Figura 2.13. Módulo de fibra hueca con filtrado en carcasa
Fuente: Ibáñez, 2007

2.3.3.3. Materiales de la membrana

Los materiales de las membranas pueden ser orgánicos (materiales poliméricos como polisulfonas, polieter sulfonas, alcoholes polivinílicos, acetatos de celulosa y derivados, poliacrilonitrilo, y poliamidas aromáticas) e inorgánicos (óxidos, carburos de aluminio, circonio, titanio, entre otros). Los materiales orgánicos a partir de los que se fabrican las membranas son esencialmente hidrofílicos; es decir, buena afinidad del material de membrana con el agua.

Los materiales que se utilizan para fabricar membranas deben tener las siguientes propiedades:

- Operación estable
- Estabilidad térmica
- Elevada permeabilidad
- Alta selectividad

- Estabilidad mecánica
- Resistencia química (al agua de alimentación y a los fluidos de limpieza)

Los materiales más comunes utilizados para la fabricación de membranas desde microfiltración hasta ósmosis inversa van desde polímeros, cerámicas, hasta vidrio y metales. En la tabla 2.3 se mencionan los materiales típicos empleados en la fabricación de membranas. [32]

Material	Aplicación	Características
Polisulfonas	Microfiltración Ultrafiltración	pH operación= 1.5-12 T _{máx} = 80°C Resistencia media oxidantes
Acetato de celulosa (Membrana utilizada en este trabajo)	Primera membrana de OI Ultrafiltración	pH operación= 3-7 T _{máx} = 30-35°C Hidrofílica y biodegradable
Polisulfona sulfonada	Nanofiltración	Alta tolerancia al cloro
Película delgada de poliamida	Ósmosis inversa (OI) Nanofiltración	pH operación= 2-12 T _{máx} = 70°C Baja tolerancia cloro libre
Difluoruro de polivinilideno	Microfiltración Ultrafiltración	pH operación= 1.5-12 T _{máx} = 80°C Resistencia alta oxidantes
Cerámica	Microfiltración Ultrafiltración Nanofiltración	pH operación= 1-14 Mayor tiempo de vida

Tabla 2.3. Materiales de las membranas

Fuente: Mendiguchía, 2005

2.3.4. Microfiltración (MF)

Esta técnica es utilizada cuando partículas de diámetros entre 0.1 a 10 μm se separan de un disolvente y otros componentes de bajo peso molecular. En microfiltración se utilizan membranas microporosas simétricas con tamaños de poro de 0.1 a 10 μm , y las diferencias de presión establecidas a través de la membrana son de 0.1 a 2 bar. [17]

Como consecuencia de su gran tamaño de poro, estas membranas suelen ser utilizadas principalmente para eliminar partículas de agua, microorganismos y material suspendido, dejando pasar sustancias disueltas y agua clara. Sin embargo hay que mencionar que la MF no elimina contaminantes basados únicamente en el tamaño de poro de la membrana en todos los casos. Una capa de partícula, consistente en los materiales presentes en el agua de alimentación, puede formarse sobre la superficie de la membrana y de este modo suministrar capacidades adicionales de eliminación. [32]

La capacidad de retención es un indicador nominal del tamaño o masa molecular más pequeña de los contaminantes que no pueden atravesar el material que constituye la membrana y por consiguiente son excluidos del filtrado. Por tanto este proceso de membrana está diseñado para remplazar los procesos unitarios de floculación y sedimentación, así como los medios filtrantes convencionales. [32]

Dentro de las aplicaciones que tiene la microfiltración dentro de la rama de agua potable, destacan las siguientes:

- Agua superficial:
 - ✓ Filtración directa
 - ✓ Coagulación previa
 - ✓ Coagulación y sedimentación previas

- Agua subterránea:
 - ✓ Eliminación de hierro y manganeso
 - ✓ Eliminación de arsénico (con pretratamiento químico adecuado)

- Como un pretratamiento para la nanofiltración y la osmosis inversa:
 - ✓ Desalación o eliminación de dureza [32]

2.3.5. Ósmosis inversa (OI)

El proceso de ósmosis es la base de la tecnología de ósmosis inversa, siendo un proceso natural que se produce en las células de los seres vivos, en el cual dos soluciones de diferente concentración salina se ponen en contacto a través de una membrana semipermeable y tienden a igualar sus concentraciones; por tanto, se produce un movimiento desde la solución más diluida hacia la más concentrada, y este movimiento se detiene al momento de alcanzar un equilibrio entre ambas concentraciones. La fuerza que provoca dicho movimiento es conocida como presión osmótica y está relacionada con la concentración de sales de ambas soluciones. [4, 28]

Si se invierte el proceso, aplicando presión en el tubo de la solución más concentrada, el movimiento se produce desde esta hacia la más diluida. Finalmente se alcanza un equilibrio, la altura que alcanza la solución en el nuevo equilibrio se encuentra en función de la presión aplicada, de las características de la membrana y de las concentraciones de ambas soluciones. [4]

Este proceso es lo que constituye la osmosis inversa, y se le denomina así porque para conseguir un flujo de solvente a través de la membrana hay que ejercer al menos una presión suficiente para vencer la presión osmótica de la solución. [4]

El elemento diferenciador de la ósmosis inversa en comparación a otros procesos es la membrana, la cual debe reunir características como son:

- Resistencia a las presiones (50 a 90 atm) a que se va a someter la solución para lograr invertir el proceso.
- Suficientemente permeable al agua para que el flujo que proporciona sea elevado.
- Rechazar un porcentaje de sales elevado para que el producto sea de buena calidad. [4, 28]

2.3.6. Nanofiltración (NF)

La nanofiltración (NF) es una técnica que combina características de ultrafiltración y ósmosis inversa pues su mecanismo de separación se basa tanto en diferencias de tamaños, propio de la ultrafiltración, como en el modelo de disolución–difusión, tal como ocurre en ósmosis inversa. [8]

La NF es una operación de media-baja presión, que deja pasar solo las partículas de tamaño menores de 1 nanómetro (10 Å), de aquí el término de nanofiltración. Las membranas de nanofiltración operan en rangos más altos de corte de peso molecular (300 – 500 g/mol) que las de osmosis inversa, mientras que las membranas de osmosis inversa son menos permeables que las de nanofiltración. Otra propiedad de las membranas de nanofiltración es la ligera carga superficial que poseen. La interacción de la carga juega un papel importante, y este principio sirve para separar iones de diferente valencia. [8]

Esta técnica actualmente es utilizada en un amplio número de aplicaciones de tratamiento del agua entre las que sobresalen la remoción de constituyentes inorgánicos, sólidos totales disueltos, carbón orgánico total, químicos orgánicos sintéticos (SOCs, como pesticidas y herbicidas, minerales disueltos, isótopos radioactivos y contaminantes microbianos) entre otros constituyentes del agua. También es utilizada en aplicaciones como potabilización de agua, protección del medio ambiente, fraccionamiento de sales y moléculas pequeñas, concentración, separación y purificación de soluciones que contengan sales. [44]

2.3.7. Ultrafiltración (UF)

La ultrafiltración es una operación unitaria usada para separar de un fluido a las partículas o compuestos de peso molecular mayor a los 8000 Da, mediante su retención por medio de una barrera física (membrana). Por tanto esta operación es otra de las tecnologías de separación por membrana que emplean la presión como fuerza impulsora.

En este tipo de sistemas, el diámetro de poro es la variable que determina la cantidad de presión requerida para iniciar el permeado; así como también la probabilidad de que pueda ocurrir el fenómeno de la presión osmótica y el tipo de compuesto que se puede separar. En la UF se utilizan membranas con diámetros de poro que van de los 0.001 hasta 0.02 μ m; debido a este diámetro de poro, el flujo no se ve afectado por el fenómeno de presión osmótica.

En la UF como en la OI, la retención de partículas por la membrana forman una capa que obstruye el flujo del permeado, fenómeno conocido como concentración por polarización. En el proceso de UF este fenómeno tradicionalmente era disminuido mediante la alimentación a altas velocidades en paralelo a la superficie de la membrana (flow-cross), lo que produce el incremento de la presión en la cámara de concentrado.

Ahora bien, el ensuciamiento es parcialmente reversible aplicando retrolavados, inyectando agua o aire en sentido inverso al del flujo del permeado, con el cual se logra remover el material acumulado. Después de un retrolavado, la membrana recupera la mayor parte de su permeabilidad y el flujo declinado se incrementa. La saturación o colmatación de las membranas es el factor que más limita su uso.

Los campos más comunes en los que se aplica la UF son:

- La industria del metal (separación de emulsiones agua/aceite)
- Industria vinícola
- Alimentos, lácteos y bebidas
- Reciclado de agua de lavado en alimentos
- Desmineralización de jugo, decolorado

La UF también puede aplicarse en el pre-tratamiento del agua antes de la filtración o la ósmosis inversa; evitando el ensuciamiento de la membrana ya que esto puede perjudicar fácilmente el proceso de purificación y previene que las membranas sean dañadas por partículas duras y cortantes. Los sistemas de UF son capaces de remover hasta un 90% de los contaminantes, esto significa reducir costos de disposición y/o reciclado hasta de 10%, requiere de un mínimo de energía para su funcionamiento y poca atención del operador. Remueve aceite emulsionado, refrigerantes, sólidos suspendidos, etc.

A la hora de seleccionar la membrana en función de sus poros esto debe ir relacionado con el tamaño de lo que vaya a retenerse, así como la agresividad del medio. A nivel microscópico, lo que ocurre en la membrana se puede observar en la figura siguiente:

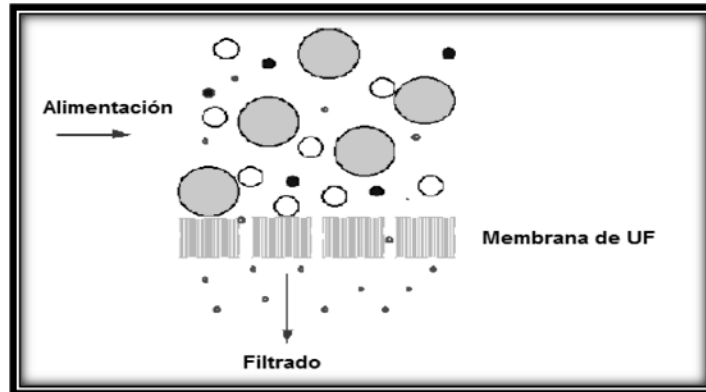


Figura 2.14. Proceso de UF

En el proceso de UF esquematizado en la figura 2.14 el líquido atraviesa la membrana a través de sus poros, algunas partículas (de menor tamaño que el de los poros) también la atraviesan y algunas partículas (de mayor tamaño que el de los poros) quedan retenidas en la membrana. La diferencia fundamental entre MF y UF es el tamaño de los poros y, por lo tanto, el tamaño de las partículas que serán retenidas en cada proceso. Una de las ventajas de un proceso de UF es esencialmente el flujo cruzado comparado con el flujo directo.

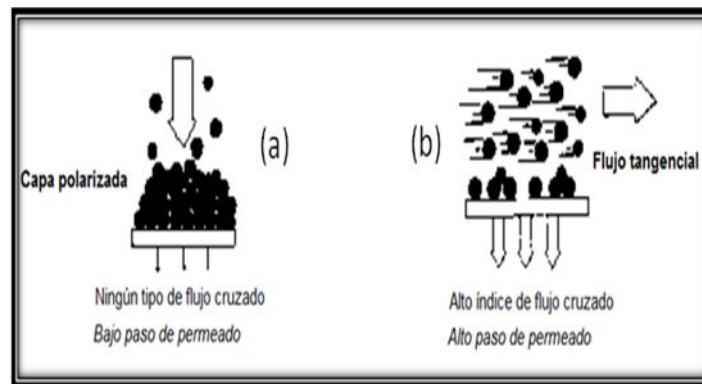


Figura 2.15. Tipos de flujo en el sistema de UF (a) Directo (b) Cruzado

Fuente: Cruz 2007

Las limitaciones de un filtrado directo (convencional) provocan que los medios filtrantes se tapen con mucha más rapidez que las de flujo cruzado. Al aplicar el flujo cruzado sobre la superficie filtrante, provoca una auto limpieza en la superficie de la membrana, disminuyendo así la frecuencia y los costos de limpieza. [7]

2.3.7.1. Ventajas y desventajas

Algunas ventajas que ofrece un sistema de UF sobre otros procesos de separación convencionales son las siguientes:

- Se considera un proceso no destructivo debido a su principio de operación y a que no ocurre cambio de fase;
- Al operar a bajas presiones presenta un ahorro de energía;
- Se puede mantener en operación continua;

No obstante que la UF constituye un proceso de separación con grandes ventajas, presenta todavía algunos inconvenientes. Disminución lenta del flux de filtración con el tiempo, debido principalmente a la polarización por concentración y a la obstrucción de los poros de la membrana.

Estos mecanismos crean una presión osmótica, cuya magnitud origina una disminución en la permeabilidad de la membrana; por consiguiente se requiere mayor área de superficie para una capacidad de planta dada, así como de mayor presión de operación. [51]

2.3.7.2. Polarización de la concentración

Uno de los problemas asociados a la recuperación y la concentración de macromoléculas y suspensiones coloidales por UF, es la acumulación de estos en la superficie de la membrana, ya que forman una capa de gel, cuyas propiedades reológicas y mecánicas gobiernan indiscutiblemente en la eficiencia de la filtración. El incremento de la concentración de solutos en la capa de gel eleva su viscosidad evitando que los solutos ahí acumulados pasen a través de la membrana con el resto del fluido y se comporten como parte de la misma. [51]

La polarización de la concentración ocurre instantáneamente al iniciarse la UF, lo cual se manifiesta en una disminución del flux de filtración, debido a que la concentración de solutos y los fenómenos de superficie en la membrana incrementan la presión osmótica, la cual consecuentemente reduce el gradiente hidráulico neto disponible para el transporte del solvente a través de la membrana. [51]

Actualmente el modelo para la predicción del flux mas aceptado corresponde al propuesto por Porter y Michaels (1975), el cual está determinado por dos mecanismos; en el primero, la relación C_w/C_b es muy pequeña (Figura 2.16) es decir que la concentración en la pared de la membrana es menor que la concentración de solutos en el gel, y es calculado por:

$$J = K \ln \frac{C_w}{C_b} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

J = Flux

K = Coeficiente de transferencia de masa

C_w = Concentración del soluto en la pared de la membrana

C_b = concentración del soluto en la solución global [35]

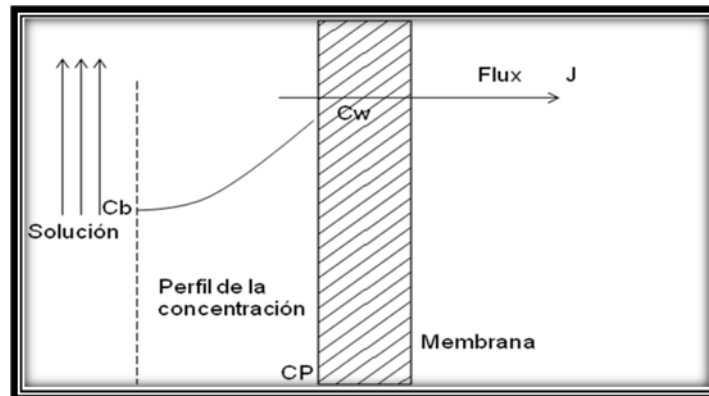


Figura 2.16. Perfil de la concentración al inicio del proceso de UF.
Fuente: Breslau 1980

En el segundo mecanismo, la concentración en la pared de la membrana (C_w) alcanza la concentración límite del gel (C_g), es decir la concentración máxima posible, ocurriendo una acumulación adicional de soluto en la superficie, con lo cual aumenta la resistencia al flux de transmembra, donde la transferencia de masa por convección de macrosolutos a la superficie, es contrarrestada por el transporte de difusión inversa a la solución global (Figura 2.17). [51]

Esto significa que la concentración en la pared en estado estable alcanza la concentración global, y la ecuación adquiere la siguiente expresión:

$$J = -K \ln \frac{C_w}{C_b} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

En otras palabras, el flux de permeación está controlado completamente por la velocidad de transporte inverso, de la superficie de la membrana hacia la solución global. Esto significa que cualquier otro factor que incremente el flux del permeato sin alterar el transporte inverso, no tiene influencia en el flux de transmembra en estado estable.

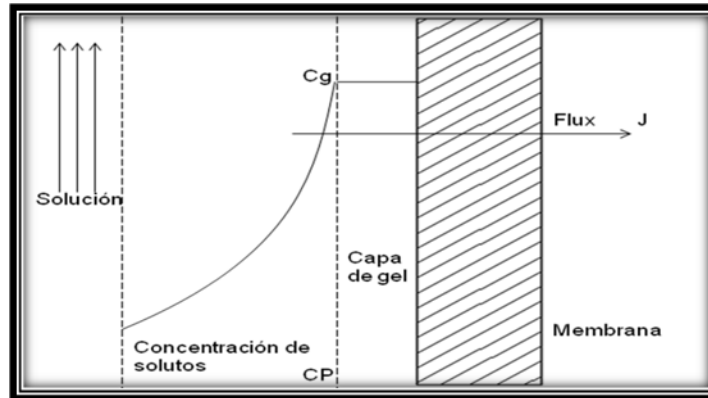


Figura 2.17. Perfil de la concentración y formación de la capa de gel en una membrana de UF
Fuente: Breslau, 1980.

En resumen se han identificado los siguientes aspectos negativos asociados a la polarización de la concentración:

1. Un incremento del potencial químico en la superficie de la membrana, reduce la fuerza de impulso para la filtración.
2. Si la concentración de solutos en la pared de la membrana alcanza la concentración de saturación, la precipitación o compactación del gel en la superficie incrementa la resistencia hidráulica.
3. Si la concentración de solutos en la interface con la membrana es elevada, aumentan los riesgos en la alteración de la composición de la membrana, debido al ataque químico. La deposición de solutos en la superficie puede alterar las características de permeación de la membrana.[51]

2.3.7.3. Coeficiente de retención

La retención de un soluto por una membrana se ha definido como:

$$\sigma = 1 - \frac{C_p}{C_r} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

σ = Coeficiente de retención

C_p = Concentración del soluto en el permeato

C_r = Concentración del soluto en el retentato

Bajo condiciones como soluciones muy diluidas, bajas presiones de operación y altas velocidades de flujo, la polarización de concentración es despreciable y la retención para un soluto particular es una función únicamente de las propiedades de la membrana;

tamaño de poro promedio, distribución de poros, absorción de la membrana para el soluto, etc. Sin embargo cuando las condiciones de operación son modificadas, la polarización de la concentración es equivalente a la interposición de dos membranas, la propia membrana (membrana primaria) y la solución acumulada (membrana secundaria), a través de las cuales el ultrafiltrado debe cruzar. [51]

Evidentemente si las características de retención de un soluto por la membrana secundaria difieren de las de la membrana primaria, se verá reflejado en la composición del ultrafiltrado. Si la solución de alimentación contiene un soluto sencillo, y si la membrana es totalmente impermeable a este soluto, la formación de una capa de gel con este compuesto puede reducir marcadamente el flux, y el ultrafiltrado estará libre de soluto con o sin polarización. De otra manera si la membrana primaria es parcialmente permeable al soluto, los efectos de la polarización en la retención del soluto será una función de las propiedades mecánicas de la capa gel.

Por otro lado, si la capa gel es viscosa, pero fluida, es decir que las moléculas de soluto dentro del gel son relativamente móviles, entonces la alta concentración de soluto local cerca de la superficie de la membrana puede causar un incremento en el flux del soluto a través de la membrana primaria y por consiguiente la disminución de la retención. [51]

2.3.7.4. Mecanismos de transferencia

En la ultrafiltración el mecanismo predominante de transferencia a través de la membrana es la filtración selectiva a través de los poros. Es por ello que para un compuesto determinado el rechazo que presenta una membrana viene determinado por el peso molecular del compuesto, además de su forma, tamaño, flexibilidad, así como de las condiciones de trabajo.

Por ello, el flujo de permeado puede obtenerse suponiendo que la membrana funciona como un tamiz molecular, formado por un conjunto de canales de igual tamaño, forma y longitud, a través de los que fluye el disolvente y las moléculas, cuyo tamaño sea menor que el de los canales. Como el diámetro de los canales es pequeño se supone que el permeado circula en régimen laminar, pudiéndose aplicar la ecuación de Fanning para el cálculo del flujo a través de la membrana. Por lo que el modelo que mejor describe la transferencia a través de la membrana es el de flujo viscoso y de fricción simultáneos.[1]

El cálculo de la densidad de flujo de disolvente, al aplicar este modelo, conduce a la expresión:

$$J_D = \frac{\epsilon D e^2 \rho}{32 \eta \delta_m (\tau^0)^2} (-\Delta P) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde:

ϵ = Porosidad de la membrana

D_e = Diámetro equivalente de los canales

δ_m = Espesor de la membrana

τ° = Factor de tortuosidad de los canales

ρ = Densidad del fluido

η = Viscosidad del fluido

$-\Delta P$ = Caída de presión que el fluido experimenta al atravesar la membrana

Si se define la permeabilidad hidráulica de la membrana como:

$$K_m = \frac{\epsilon D_e^2 \rho}{32 \eta \delta_m (\tau^\circ)^2} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Se obtiene:

$$J_D = \frac{K_m}{\eta} (-\Delta P) \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Ecuación que puede expresarse en función de la resistencia hidráulica de la membrana R_m , de tal forma que:

$$J_D = \frac{(-\Delta P)}{\eta R_m} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Lo que indica que el flujo de disolvente es directamente proporcional a la diferencia de presión existente entre ambos lados de la membrana, e inversamente proporcional a la resistencia hidráulica que dicha membrana ofrece a la transferencia de disolvente a través de ella.

A pesar de que esta última es la ecuación que normalmente se utiliza para el cálculo de la transferencia de disolvente, pueden introducirse factores que tengan presente la probabilidad de que una molécula penetre en un canal, además de la distribución de tamaño de canales. Es evidente que esto complica el cálculo de transferencia de disolvente de disolvente a través de la membrana.[1]

Para el cálculo del flujo de soluto se utiliza la ecuación de Ferry-Faxen, en la que se tienen en cuenta la interacción de las moléculas con las paredes de los canales de la membrana, además de los efectos estéricos, tamaño y forma de las moléculas y sección transversal de los canales.

De este modo, la densidad de flujo de soluto se expresa según la ecuación:

$$J_s = J_D C_c \sigma \quad (\text{Ec. 2.8})$$

En la que σ es una constante adimensional, cuyo valor está comprendido entre 0 y 1. Físicamente, esta constante representa la fracción de soluto que pasa a través de los canales cuya sección de paso es suficiente, y que no puede retener las moléculas de soluto de menor tamaño. Este factor se puede expresar en función de la probabilidad de que una molécula de soluto penetre en un canal y de la fuerza de fricción con las paredes del canal. Así, la ecuación que permite calcular esta constante viene dada por la expresión:

$$\sigma = [2(1-X)^2 - (1-X)^4][1 - 2.104X + 2.09X^3 - 0.95X^5] \quad (\text{Ec.2.9})$$

En la que X es la relación entre el diámetro molecular (D_m) y el diámetro de la sección transversal de los canales de la membrana (D_e), es decir: $X = D_m/D_e$. [1]

METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

La experimentación realizada para el desarrollo de este trabajo se llevo a cabo en el laboratorio de química analítica del Instituto de Geofísica en la UNAM. Las muestras de SHA que se utilizaron fueron extraídas y caracterizadas en Brasil.

Con los resultados previos que se tienen de este País, se desarrolló una metodología similar para emplear el sistema de Ultrafiltración y así comparar resultados que de alguna forma nos permitan saber si la implementación en México de esta técnica y así mismo de la metodología, es factible.

Las etapas que componen la metodología experimental son: 3.1) Realización de un manual para uso del sistema de Ultrafiltración, 3.2) Pruebas en laboratorio para determinar tiempo de equilibrio 3.3) Pruebas experimentales para determinar capacidad de complejación.

3.1. Instalación y uso del sistema de ultrafiltración (manual de uso)

El sistema es una celda de Ultrafiltración con agitador integrado de la marca Millipore, modelo 8050 y capacidad de 50ml.

3.1.1. Lista de las Partes

Pieza No.	Descripción
A	Tapa
B	Válvula de alivio de presión
C	Anillo-O
D	Agitador
E	Cuerpo de la celda
F	Anillo-O
G	Membrana
H	Soporte de membrane
I	Tubería elastomérica
J	Base
K	Tubo de conexión
L	Tubería de plastic
M	Soporte de retención

Tabla 3.1 Partes de la celda de Ultrafiltración

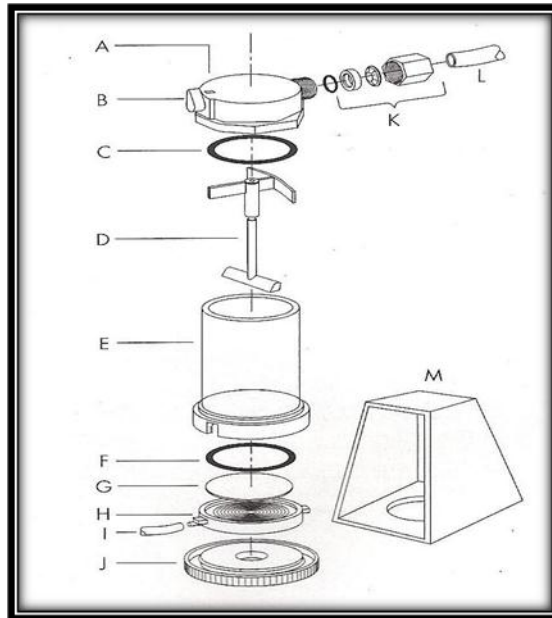


Figura 3.1. Esquema del sistema de ultrafiltración
Fuente: Millipore

3.1.2. Características de seguridad

- La celda tiene ensamblada una válvula de alivio de presión, predeterminado a la capacidad nominal de 75 psi (5,3 kg/cm²). La presión de operación recomendada es de <55 psi (3,9 kg/cm²).
- La celda permanece fija en el soporte de retención hasta que la válvula de alivio de presión se abre y la tapa baja.
- El soporte proporciona una gran base para mejorar la estabilidad de la celda.

3.1.3. Instalación de la membrana

NOTA: La membrana se debe manejar por los bordes, para evitar arañazos o contaminación de la superficie.

1. Se Coloca la membrana en el soporte, con el lado brillante hacia arriba y sobre esta se coloca el anillo O, presionando suavemente el anillo hacia abajo, de modo que la membrana quede uniformemente en el fondo del soporte.
2. Colocar el soporte de la membrana en el cuerpo de la celda, alineando las marcas de los lados del soporte con las ranuras en la base de la misma.
3. Enroscar la base firmemente al fondo del cuerpo de la celda.
4. Colocar el tubo de salida del filtrado a la boquilla de salida del soporte de la membrana.

3.1.4. Instalación de la membrana

1. Colocar el agitador en el cuerpo de la celda, cuidando que los brazos del agitador estén bien soportados en un pequeño borde al interior de la parte superior del cuerpo de la celda.
2. Introducir la muestra en la celda.
3. Presionar la tapa sobre el cuerpo de la celda, con un movimiento de giro orientando el puerto de entrada de gas en la tapa opuesto al puerto de salida del filtrado en el soporte.
NOTA: Si la tapa no se desliza fácilmente, es necesario lubricar el anillo O con un poco de agua o vaselina, cuidando que la vaselina no tenga contacto con la membrana, para evitar la obstrucción de sus poros.
4. Ajustar la perilla de la válvula de alivio de presión en posición horizontal (abierta), y deslizar la celda en el soporte de retención, ajustando la base de la celda en el orificio del soporte.
5. Girar la perilla de la válvula de alivio de presión a la posición vertical (cerrada).

3.1.5. Instalación de la línea de gas para presión

La línea de presión de gas se conecta al tubo de conexión en la tapa de la siguiente manera:

1. Se desenrosca la tuerca hexagonal (a) del conjunto de la tapa y se retira el anillo O (d).
2. Deslizar la tuerca hexagonal hacia el extremo del tubo de gas.
3. Deslice el anillo metálico de agarre (b) una pulgada y media hacia abajo en la tubería, con la brida a espaldas de la tuerca hexagonal.
4. Añadir el espaciador blanco (c), posicionando la superficie avellanada hacia la brida sobre el anillo de agarre.
5. Deslizar el anillo O (d) hacia el extremo de la tubería.
6. Se inserta la tubería expuesta en la tapa, apretando a mano sin exceso la tuerca hexagonal.

3.1.6. Funcionamiento de la celda

1. Se conecta la línea de entrada a una fuente de gas a presión regulada.
NOTA: Para presurizar la celda se utiliza gas Nitrógeno, ya que el uso de aire comprimido puede provocar grandes cambios de pH, debido a la disolución de dióxido de carbono. Con la solución sensible, puede ocurrir también la oxidación, que puede conducir a otros problemas.

2. Mantener la celda estable en el soporte de retención y presurizar. Se recomienda seguir las instrucciones en el paquete de la membrana a utilizar para determinar la presión óptima de funcionamiento. No se debe exceder el límite de presión de la celda que es de 75 psi (5,3 kg/cm²). Una vez que el sistema está presurizado, la tapa de la celda se mueve hacia arriba, formando una cerradura de seguridad con el soporte de retención.
3. Colocar la celda sobre una parrilla de agitación. Para evitar daños en la membrana, antes de encender la parrilla hay que asegurarse de que la celda está presurizada.
4. Encender la parrilla y ajustar la velocidad de agitación hasta que el vórtice se encuentre alrededor de un tercio de la profundidad del volumen de líquido.

3.1.7. Apagado del sistema

1. Apagar la parrilla de agitación y posteriormente la fuente de presión de nitrógeno.
2. Dejar salir lentamente la presión dentro de la celda, girando la perilla de la válvula de alivio de presión a la posición horizontal. Empujar la tapa hacia abajo, y luego deslizar la celda fuera del soporte de sujeción.
3. Con un movimiento giratorio retirar la tapa de la celda y el agitador magnético conjunto.
4. Desmontar la celda para lavar todos los componentes con un detergente suave/agua y enjuagar bien.

3.2. Pruebas para determinar tiempo de equilibrio (t_{eq})

Se utilizaron SHA provenientes de dos puntos que son:

1. SHA Río Sorocabinha
2. SHA Río Itapanhaú

Para efectos de simplicidad, dichas sustancias húmicas serán abreviadas como SHA_s para las provenientes de río Sorocabinha y SHA_i para las de río Itapanhaú.

3.2.1. Materiales y reactivos

Para el estudio de As(III) se utilizó óxido de arsénico (III), el cual es insoluble en agua, y por lo tanto para poder disolverlo se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0.5N (NaOH 0.5N) y como dentro de las condiciones se encontraba tener un valor de pH = 5, fue necesario ajustarlo con ácido clorhídrico concentrado (HCl).

Los reactivos utilizados fueron:

- Óxido de arsénico(III) (As_2O_3)
- Cloruro manganoso tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato de cobre (CuSO_4)
- Sulfato de zinc heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- SHA_s
- SHA_l
- Agua desionizada
- Estándares de As, Mn y Cu para espectrofotometría de absorción atómica (AA)

Como materiales y equipos para esta fase experimental tenemos:

- Celda de ultrafiltración
- Membrana de celulosa regenerada
- Parrilla de agitación
- Balanza analítica
- Espectrofómetro de absorción atómica con horno de grafito marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 HGA850 Graphite Furnace
- Espectrofómetro de absorción atómica con flama marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 Atomic Absorption Spectrometer.
- Envases de vidrio con tapa para alícuotas
- Matraces volumétricos (10, 25, 50 y 100ml)
- Pipetas volumétricas (1, 2, 3, 5, 6, 10, 20 y 25 ml)

3.2.2. Preparación de soluciones

Se realizaron pruebas con los dos tipos de SHA a 100 mg L^{-1} , y con cinco tipos de iones metálicos (As(III), Mn, Cu, Zn y Fe) que para esta primera etapa se utilizaron en las siguientes concentraciones:

Ion metálico	Concentración de metal para SHA_s	Concentración de metal para SHA_l
Arsénico(III)	150 mg L^{-1}	50 mg L^{-1}
Manganeso	50 mg L^{-1}	50 mg L^{-1}
Cobre	$5 \text{ y } 50 \text{ mg L}^{-1}$	$5 \text{ y } 50 \text{ mg L}^{-1}$
Zinc	$5 \text{ y } 50 \text{ mg L}^{-1}$	$5 \text{ y } 50 \text{ mg L}^{-1}$
Hierro	10 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}

Tabla 3.2. Concentraciones del metal para la determinación de t_{eq}

Para determinar la concentración del metal en las alícuotas obtenidas se prepararon estándares para el equipo de AA por horno de grafito en el caso de As(III) y por flama para Mn y Cu. Los estándares para calibrar los equipos fueron los siguientes:

Metal	Estándares (ppm)
As(III)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100
Mn	0.2, 0.6, 1.2 y 2.5
Cu	0.5, 1.5, 3.0 y 4.0
Zn	0.1, 0.3, 0.6 y 1.0
Fe	0.5, 1.5, 3.0 y 4.0

Tabla 3.3. Estándares para absorción atómica

3.2.3. Prueba de UF

Una vez instalada la celda de UF con una membrana de 1kDa y ya preparadas las soluciones antes mencionadas, fueron colocados 50 ml de SHA_5 100 mg L^{-1} junto con As(III) en una concentración de 150 mg L^{-1} . En la Figura 3.2 se muestra el sistema de UF que fue utilizado. Dicha solución fue mantenida en agitación constante (cuidando que el vórtice se encuentre alrededor de un tercio de la profundidad del volumen de líquido) presurizando esta misma a aproximadamente 40 psi. Esto para separar las especies de arsénico libre de las complejadas por las SHA. Se procedió a tomar alícuotas de 2 ml ultrafiltradas en el sistema a tiempos predeterminados de 0, 5, 20, 30, 40, 60, 90 y 120 minutos para un posterior análisis de As(III) mediante AA con horno de grafito.



Figura 3.2. Celda de ultrafiltración

Para las 5 pruebas restantes, se siguió la misma metodología antes citada pero a las concentraciones descritas en la tabla 3.2 (la concentración de SHA es siempre de 100 mg L⁻¹). El análisis de Mn, Cu, Zn y Fe igualmente se llevo a cabo mediante AA pero por flama. Los tiempos predeterminados para tomar las alícuotas variaron un poco al igual que la presión de operación en la celda; estos valores se muestran en la tabla 3.4.

Solución	Tiempos predeterminados para tomar alícuotas (min)	Presión de operación (psi)
SHA_s 100 mg L⁻¹ + As(III) 150 mg L⁻¹	0, 5, 20, 30, 40, 60, 90 y 120	40
SHA_i 100 mg L⁻¹ + As(III) 50 mg L⁻¹	0, 5, 10, 20, 30, 40, 60 y 90	40
SHA_s 100 mg L⁻¹ + Mn 50 mg L⁻¹	0, 10, 20, 30, 40, 60, 90 y 120	50
SHA_i 100 mg L⁻¹ + Mn 50 mg L⁻¹	0, 10, 20, 30, 40, 60, 90 y 120	50
SHA_s 100 mg L⁻¹ + Cu 50 mg L⁻¹	0, 15, 30, 40, 50, 60, 90 y 120	40-43
SHA_s 100 mg L⁻¹ + Cu 5 mg L⁻¹	0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 y 150	40-43
SHA_i 100 mg L⁻¹ + Cu 50 mg L⁻¹	0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 y 150	40
SHA_i 100 mg L⁻¹ + Cu 5 mg L⁻¹	0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 y 150	40-43
SHA_s 100 mg L⁻¹ + Zn 50 mg L⁻¹	0, 10, 20, 30, 40, 60 y 90	45
SHA_s 100 mg L⁻¹ + Zn 5 mg L⁻¹	0, 10, 20, 30, 40, 60 y 90	45
SHA_i 100 mg L⁻¹ + Zn 50 mg L⁻¹	0, 5, 20, 40, 60, 90 y 120	45
SHA_i 100 mg L⁻¹ + Zn 5 mg L⁻¹	0, 10, 20, 30, 40, 60, 90 y 120	45
SHA_s 100 mg L⁻¹ + Fe 10 mg L⁻¹	0, 10, 20, 30, 40, 60, 90 y 120	40
SHA_i 100 mg L⁻¹ + Fe 10 mg L⁻¹	0, 15, 25, 40, 60, 90, 120 y 150	40

Tabla 3.4. Tiempos para toma de alícuota y presión de operación de la celda

3.3. Pruebas para determinar capacidad de complejación (CC)

3.3.1. Materiales y reactivos

Para el estudio de As(III) que como ya mencionó, se utilizó óxido de arsénico (III), se le dio el mismo tratamiento que el ya antes citado para ajustar pH.

Los reactivos utilizados fueron:

- Óxido de arsénico(III) (As_2O_3)
- Cloruro manganoso tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato de cobre (CuSO_4)
- SHA_s
- SHA_i
- Agua desionizada
- Estándares de As, Mn y Cu para AA

Los materiales y equipos para esta fase experimental fueron los mismos que se utilizaron para la determinación de tiempo de equilibrio (citados en la sección 3.2.1).

3.3.2. Preparación de soluciones

Para esta parte experimental se utilizaron soluciones de SHA a 100 mg L^{-1} y de iones metálicos con la siguiente concentración:

Ion metálico	Concentraciones del metal para SHA_s	Concentraciones del metal para SHA_i
Arsénico (III)	250, 500 y 1000 mg L^{-1}	250, 500 y 1000 mg L^{-1}
Manganeso	250, 500 y 1000 mg L^{-1}	250, 500 y 1000 mg L^{-1}
Cobre	250, 500 y 1000 mg L^{-1}	250, 500 y 1000 mg L^{-1}

Tabla 3.5. Concentraciones del metal para la determinación de CC

Para determinar la concentración del metal en las alícuotas obtenidas se prepararon los mismos estándares ya antes mencionados en la tabla 3.3 para el equipo de AA por horno de grafito en el caso de As(III) y por flama para Mn y Cu.

3.3.3. Prueba de UF

La experimentación para determinar capacidad de complejación se realizó agregando al sistema de UF 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} mantenidos a agitación constante. A cada t_{eq} fue agregado 1 ml de solución del metal a estudiar a las concentraciones mencionadas en la tabla 3.5, y a su vez se tomó una alícuota de 2ml para su posterior análisis por AA.

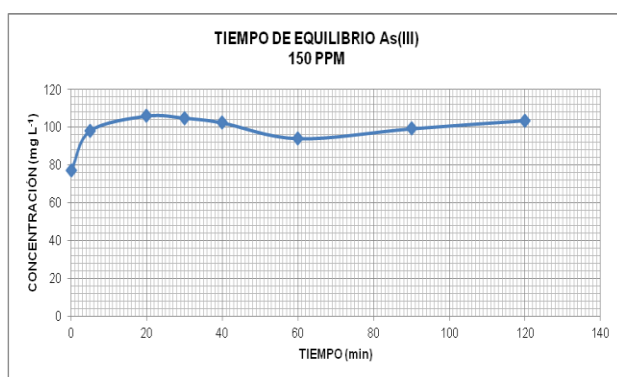
RESULTADOS

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

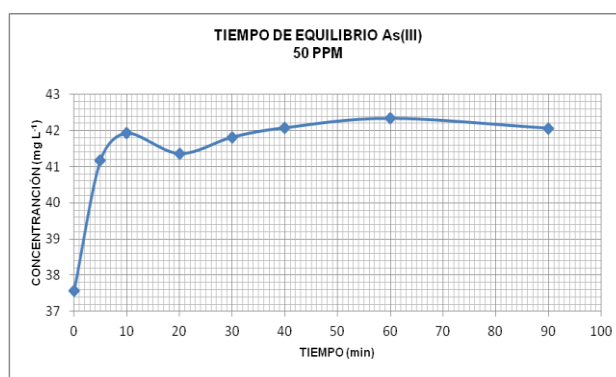
4.1. Tiempo de equilibrio (t_{eq}) y Capacidad de complejación (CC)

4.1.1. Arsénico

Para la determinación del t_{eq} de complejación de las SHA y As(III) se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} junto con As(III) en una concentración de 150 mg L^{-1} para SHA_S y de 50 mg L^{-1} para SHA_I . Mediante AA con horno de grafito se determinó la concentración de metal por cada alícuota obtenida. Los resultados obtenidos por este método fueron los siguientes:



4.1a

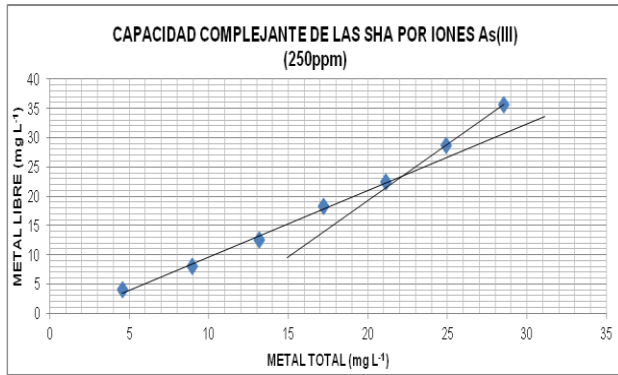


4.1b

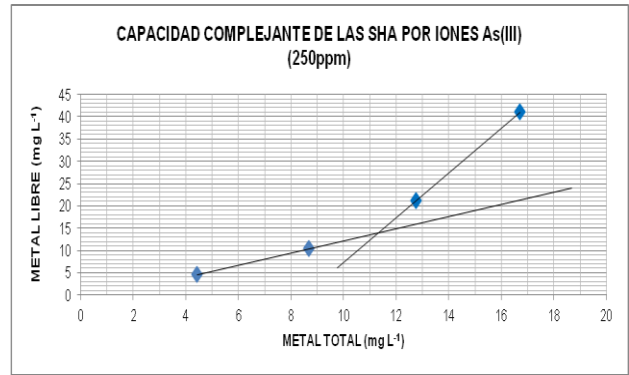
Gráficas 4.1. Tiempo de equilibrio (a) As(III) y SHA_S (b) As(III) y SHA_I

De las gráficas anteriores se pudo determinar un tiempo de complejación de 20 minutos para las SHA_S con los iones As(III) y de 30 minutos para las SHA_I . Esta diferencia se debe a la afinidad que cada una de ellas presenta con el metal.

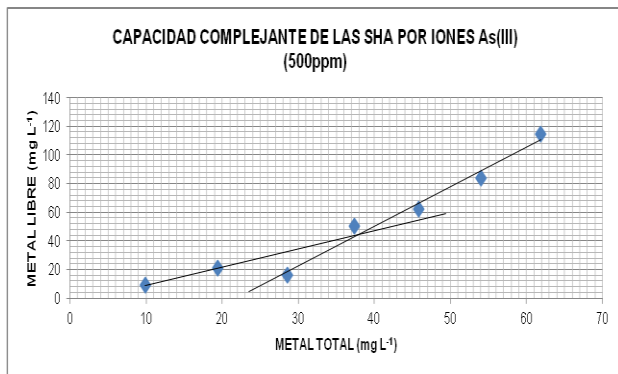
Para la determinación de capacidad de complejación se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} en el sistema de ultrafiltración a agitación constante. A su vez fueron añadidas alícuotas de 1ml de una solución de As(III) 250, 500 y 1000 mg L^{-1} cada 20 minutos (t_{eq}) para SHA_S y cada 30 minutos para SHA_I , mientras que a su vez se tomaron alícuotas para realizar el respectivo análisis de arsénico mediante absorción atómica.



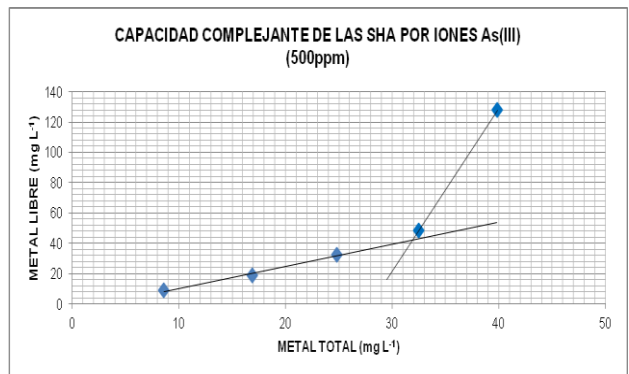
4.2a



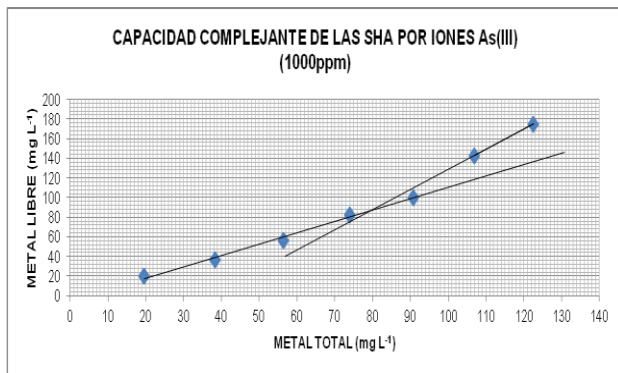
4.2b



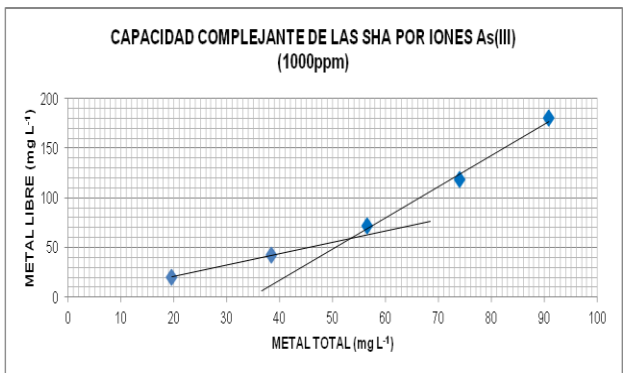
4.2c



4.2d



4.2e



4.2f

Gráficas 4.2. Capacidad complejante de SHA por iones As(III). (a) SHA_S y As(III) 250 mg L⁻¹ (b) SHA_I y As(III) 250 mg L⁻¹ (c) SHA_S y As(III) 500 mg L⁻¹ (d) SHA_I y As(III) 500 mg L⁻¹ (e) SHA_S y As(III) 1000 mg L⁻¹ (f) SHA_I y As(III) 1000 mg L⁻¹

Las gráficas anteriores muestran la curva de capacidad de complejación (CC) de las SHA por iones As(III) la cual se determina por la intersección de dos regresiones en el cambio de inflexión. De estos resultados se observa que para una concentración de 100

mg L⁻¹ de SHA (misma concentración para todas las pruebas) la cantidad de iones complejados fue de aproximadamente:

- a) Para As(III) 250 mg L⁻¹ (valor experimental real de 232.5 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.2a) 22.2 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.29631 mmol de As(III).

Teniendo los datos de iones complejados, peso molecular del metal a estudiar y la concentración de SHA (Iones complejados = 22.2 mg L⁻¹ ó 0.0222 g L⁻¹); PM (As) = 74.92; SHA = 100 mg L⁻¹ ó 0.1 g L⁻¹) se realizan los cálculos correspondientes.

$$Mol L^{-1} = \frac{\text{iones complejados (gL}^{-1}\text{)}}{PM \text{ metal g mol}^{-1}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$mmol L^{-1} = (Mol L^{-1})(1000) \quad (\text{Ec. 4.2})$$

La capacidad de complejación es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$CC = \frac{M^+ (mmol L^{-1})}{SHA (g L^{-1})} \quad (\text{Ec.4.3})$$

Donde:

M⁺ = Metal (mmol L⁻¹)

Por tanto el resultado encontrado mediante el uso de las ecuaciones anteriores fue de 2.9631 mmol de As(III) g⁻¹ de SHA. Estas ecuaciones son empleadas para las pruebas restantes, sin embargo para efectos de simplicidad solo serán mostrados los resultados finales de CC. Al final de esta sección se explicará y compararán los resultados obtenidos para el estudio de Arsénico.

- b) Para As(III) 250 mg L⁻¹ (valor experimental real de 225.5 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.2b) 11.4 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.15216 mmol de As(III) y por tanto una CC = 1.5216 mmol de As(III) g⁻¹ de SHA.
- c) Para As(III) 500 mg L⁻¹ (valor experimental real de 504 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.2c) 38.2 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.50987 mmol de As(III) y por tanto una CC = 5.0987 mmol de As(III) g⁻¹ de SHA.
- d) Para As(III) 500 mg L⁻¹ (valor experimental real de 438.4 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.2d) 31.9 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.42578 mmol de As(III) y por tanto una CC = 4.2578 mmol de As(III) g⁻¹ de SHA.
- e) Para As(III) 1000 mg L⁻¹ (valor experimental real de 998 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.2e) 79.0 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 1.05445 mmol de As(III) y por tanto una CC = 10.5445 mmol de As(III) g⁻¹ de SHA.

- f) Para As(III) 1000 mg L⁻¹ (valor experimental real de 999.1 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.2f) 53.5 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.71409 mmol de As(III) y por tanto una CC = 7.1409 mmol de As(III) g⁻¹ de SHA.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de capacidad de complejación para As(III).

Concentración (mg L ⁻¹)	CC (As(III) y SHA _s)	CC (As(III) y SHA _i)
250	2.9631 mmol de As(III) g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 232.5)	1.5216 mmol de As(III) g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 225.5)
500	5.0987 mmol de As(III) g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 504)	4.2578 mmol de As(III) g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 438.4)
1000	10.5445 mmol de As(III) g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 998)	7.1409 mmol de As(III) g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 999.1)

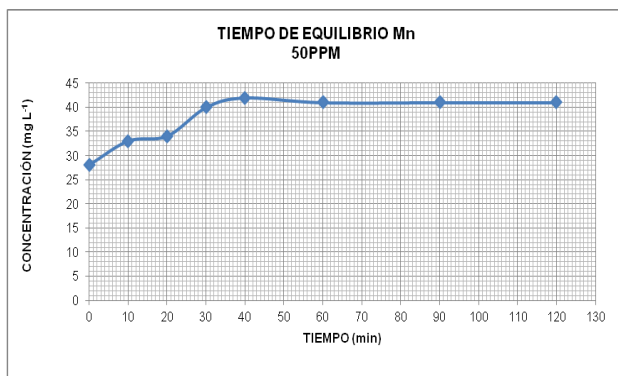
Tabla 4.1. Capacidad de complejación de SHA por iones As(III)

Como se puede observar, las SHA utilizadas en este trabajo y procedentes de dos puntos distintos poseen la capacidad de complejar los iones As(III), dejándolos por lo tanto complejados y a su vez menos disponibles en el ambiente.

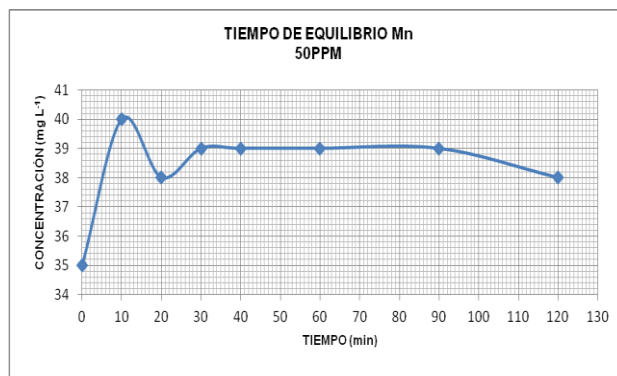
Algo que también se puede observar es que las SHA provenientes de Río Sorocabinha poseen una capacidad complejante un poco mayor que las provenientes de Río Itapanhaú. Esto es razonable debido a que las propiedades químicas de los suelos y aguas es distinta, esto debido a diversos factores como bien pueden ser el clima, acidez, intervención de contaminantes provenientes de fuentes tanto naturales como antropogénicas, entre otros. Por último se observa que la CC resulta proporcional a la concentración del metal, ya que como se observa en la tabla 4.1 al incrementar dicha concentración la CC aumenta en prácticamente la misma proporción.

4.1.2. Manganeso

Para la determinación del t_{eq} de complejación de las SHA y Mn se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L⁻¹ junto con Mn en una concentración de 50 mg L⁻¹ para ambas SHA. Este análisis igualmente se llevo a cabo mediante AA con flama, obteniéndose los siguientes resultados.



4.3a

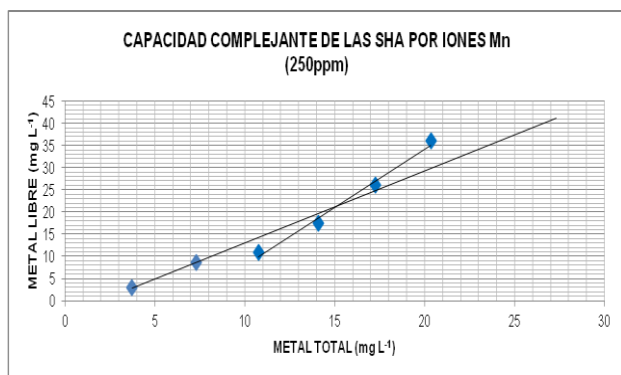


4.3b

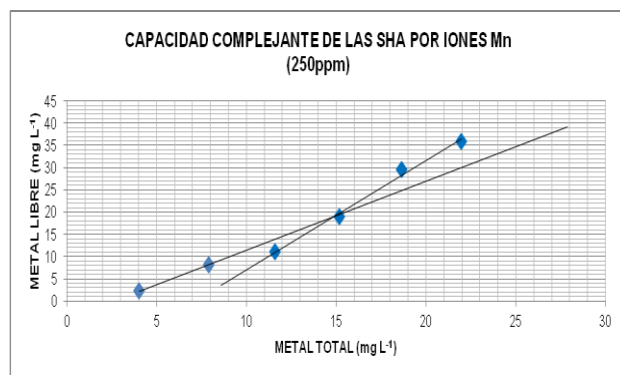
Gráficas 4.3. Tiempo de equilibrio (a) Mn y SHA_s (b) Mn y SHA_t

De las gráficas anteriores obtenidas mediante la experimentación por ultrafiltración se obtuvo un tiempo de complejación de las SHA con los iones Mn de 30 minutos. A pesar de tratarse de SHA extraídas de puntos distintos, el tiempo de complejación obtenido es el mismo debido a que posiblemente posean características químicas similares, por ejemplo, pH, contenido de ácido fúlvico, que como se sabe por su contenido en grupos funcionales oxigenados (carboxilos, carboxilatos, ester, entre otros), su capacidad secuestrante de metales resulta mayor que en los ácidos húmicos.

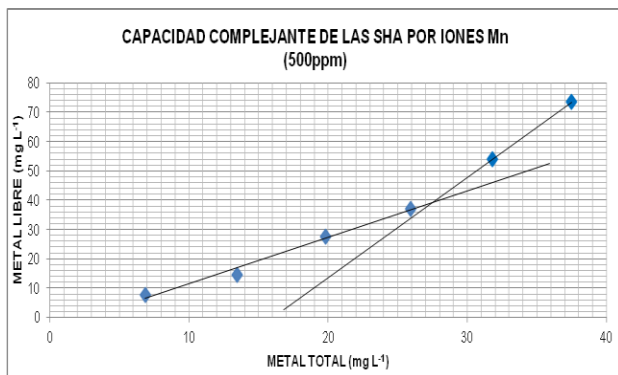
Para la determinación de capacidad de complejación se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L⁻¹ en el sistema de ultrafiltración a agitación constante. A su vez fueron añadidas alícuotas de 1ml de una solución de Mn 250, 500 y 1000 mg L⁻¹ cada 30 minutos (t_{eq}), mientras que a su vez se tomaron alícuotas para realizar el respectivo análisis de Manganeseo mediante absorción atómica.



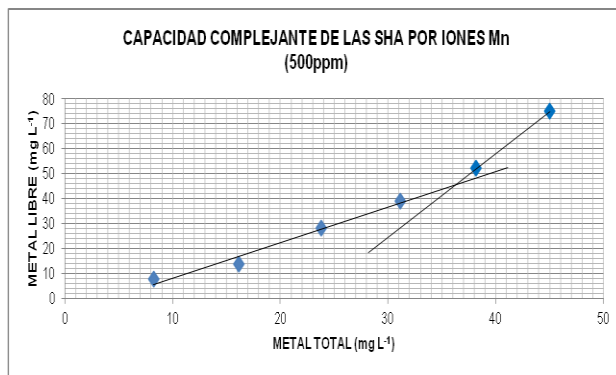
4.4a



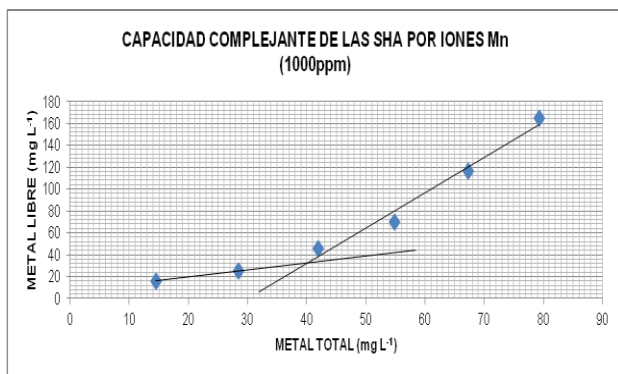
4.4b



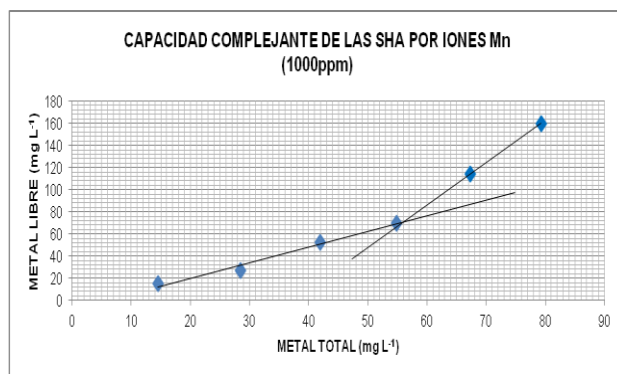
4.4c



4.4d



4.4e



4.4f

Gráficas 4.4 Capacidad complejante de SHA por iones Mn. (a) SHA_S y Mn 250 mg L⁻¹ (b) SHA_I y Mn 250 mg L⁻¹ (c) SHA_S y Mn 500 mg L⁻¹ (d) SHA_I y Mn 500 mg L⁻¹ (e) SHA_S y Mn 1000 mg L⁻¹ (f) SHA_I y Mn 1000 mg L⁻¹

Las gráficas anteriores muestran la curva de capacidad de complejación (CC) de las SHA por iones Mn la cual se determina por la intersección de dos regresiones en el cambio de inflexión. De estos resultados se observa que para una concentración de 100 mg L⁻¹ de SHA (misma concentración para todas las pruebas) la cantidad de iones complejados fue de aproximadamente:

- a) Para Mn 250 mg L⁻¹ (valor experimental real de 190 mg L⁻¹) con SHA_S (Gráfica 4.4a) 15.0 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.27302 mmol de Mn y por tanto una CC = 2.7302 mmol de Mn g⁻¹ de SHA.
- b) Para Mn 250 mg L⁻¹ (valor experimental real de 205 mg L⁻¹) con SHA_I (Gráfica 4.4b) 15.0 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.27302 mmol de Mn y por tanto una CC = 2.7302 mmol de Mn g⁻¹ de SHA.

- c) Para Mn 500 mg L⁻¹ (valor experimental real de 350 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.4c) 27.6 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.50236 mmol de Mn y por tanto una CC = 5.0236 mmol de Mn g⁻¹ de SHA.
- d) Para Mn 500 mg L⁻¹ (valor experimental real de 420 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.4d) 36.3 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.66072 mmol de Mn y por tanto una CC = 6.6072 mmol de Mn g⁻¹ de SHA.
- e) Para Mn 1000 mg L⁻¹ (valor experimental real de 740 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.4e) 40.1 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.72988 mmol de Mn y por tanto una CC = 7.2988 mmol de Mn g⁻¹ de SHA.
- f) Para Mn 1000 mg L⁻¹ (valor experimental real de 740 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.4f) 56.0 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 1.01929 mmol de Mn y por tanto una CC = 10.1929 mmol de Mn g⁻¹ de SHA.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de capacidad de complejación para Mn.

Concentración (mg L ⁻¹)	CC (Mn y SHA _s)	CC (Mn y SHA _i)
250	2.7484 mmol de Mn g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 190)	2.7302 mmol de Mn g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 205)
500	5.0236 mmol de Mn g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 350)	6.6072 mmol de Mn g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 420)
1000	7.2988 mmol de Mn g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 740)	10.1929 mmol de Mn g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 7.40)

Tabla 4.2. Capacidad de complejación de SHA por iones Mn

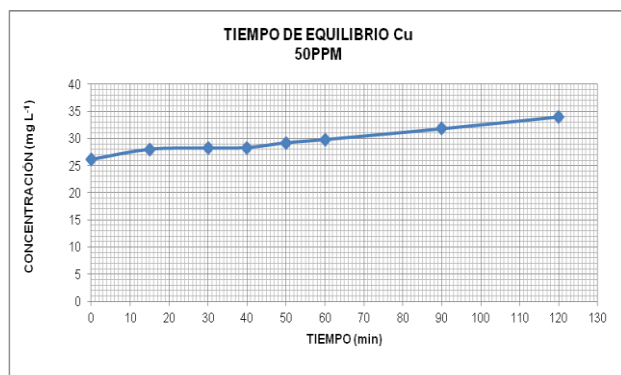
Como se puede observar, los dos tipos de SHA, al igual que en el estudio de As, poseen la capacidad de complejar los iones Mn, dejándolos por lo tanto complejados y a su vez menos disponibles en el ambiente.

Algo que también se puede observar es que al contrario de los estudios realizados para Arsénico las SHA provenientes de Río Itapanhaú poseen una capacidad complejante un poco mayor que las provenientes de Río Sorocabinha. Por último se observa que la CC resulta proporcional a la concentración del metal, ya que como se observa en la tabla

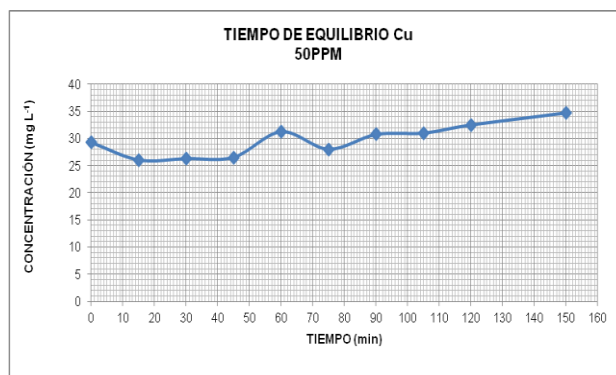
4.2 al incrementar dicha concentración la CC aumenta en prácticamente la misma proporción.

4.1.3. Cobre

Para la determinación del t_{eq} de complejación de las SHA y Cu se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} junto con Cu en una concentración de 50 mg L^{-1} para ambas SHA.



4.5a

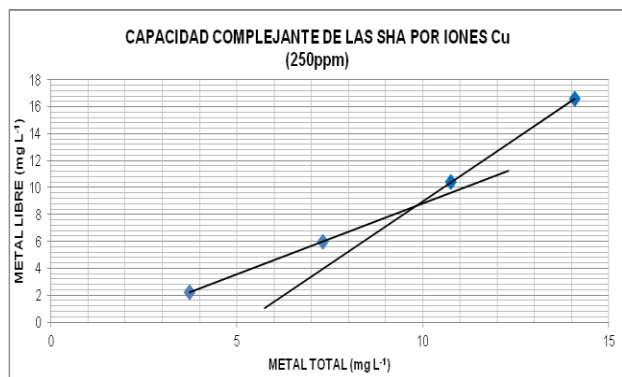


4.5b

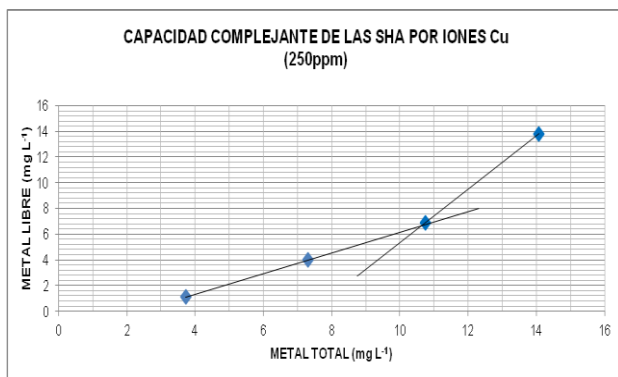
Gráficas 4.5 Tiempo de equilibrio (a) Cu y SHA_S (b) Cu y SHA_I

De las gráficas anteriores obtenidas mediante la experimentación por ultrafiltración se puede observar que a diferencia de los estudios para determinar tiempo de complejación de las SHA con los iones As y Mn, las gráficas obtenidas para Cu no presentan un tiempo de concentración relativamente constante. Sin embargo para estudios simples de prueba, se tomó un tiempo máximo de 30 minutos para ambas SHA, ya que como se ha mencionado en este trabajo, el Cu es uno de los metales que más ampliamente se ha estudiado.

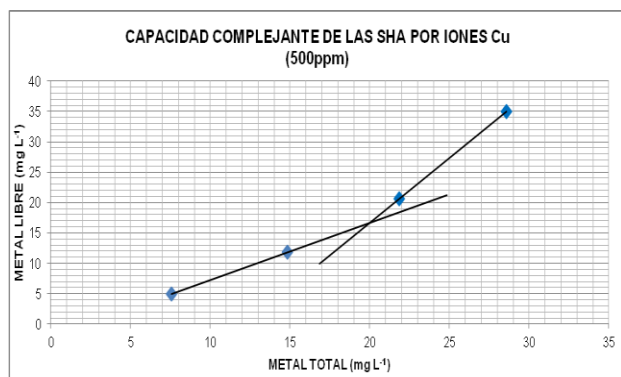
Para la determinación de capacidad de complejación se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} en el sistema de ultrafiltración a agitación constante. A su vez fueron añadidas alícuotas de 1ml de una solución de Cu 250 , 500 y 1000 mg L^{-1} cada 30 minutos (t_{eq}), mientras que a su vez se tomaron alícuotas para realizar el respectivo análisis de Cobre mediante absorción atómica.



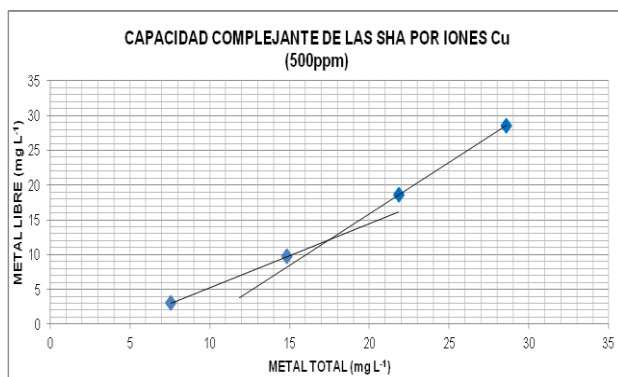
4.6a



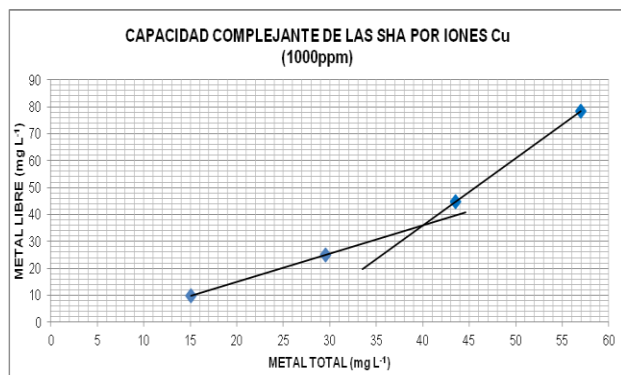
4.6b



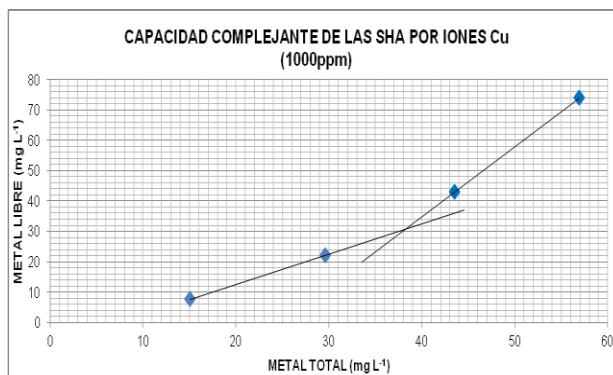
4.6c



4.6d



4.6e



4.6f

Gráficas 4.6(a) Capacidad complejante de SHA por iones Cu. (a) SHA_S y Cu 250 mg L⁻¹ (b) SHA_I y Cu 250 mg L⁻¹ (c) SHA_S y Cu 500 mg L⁻¹ (d) SHA_I y Cu 500 mg L⁻¹ (e) SHA_S y Cu 1000 mg L⁻¹ (f) SHA_I y Cu 1000 mg L⁻¹

Las gráficas anteriores muestran la curva de capacidad de complejación (CC) de las SHA por iones Cu. De estos resultados se observa que para una concentración de 100 mg L⁻¹ de SHA (misma concentración para todas las pruebas) la cantidad de iones complejados fue de aproximadamente:

- a) Para Cu 250 mg L⁻¹ (valor experimental real de 190 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.6a) 9.80 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.15420 mmol de Cu y por tanto una CC = 1.5420 mmol de Cu g⁻¹ de SHA.
- b) Para Cu 250 mg L⁻¹ (valor experimental real de 190 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.6b) 10.6 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.16679 mmol de Cu y por tanto una CC = 1.6679 mmol de Cu g⁻¹ de SHA.
- c) Para Cu 500 mg L⁻¹ (valor experimental real de 386 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.6c) 20.1 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.31628 mmol de Cu y por tanto una CC = 3.1628 mmol de Cu g⁻¹ de SHA.
- d) Para Cu 500 mg L⁻¹ (valor experimental real de 386 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.4d) 17.6 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.27694 mmol de Cu y por tanto una CC = 2.7994 mmol de Cu g⁻¹ de SHA.
- e) Para Cu 1000 mg L⁻¹ (valor experimental real de 768.75 mg L⁻¹) con SHA_s (Gráfica 4.6e) 40.2 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.63257 mmol de Cu y por tanto una CC = 6.3257 mmol de Cu g⁻¹ de SHA.
- f) Para Cu 1000 mg L⁻¹ (valor experimental real de 768.75 mg L⁻¹) con SHA_i (Gráfica 4.6f) 38.4 mg L⁻¹ iones complejados, o sea 0.60424 mmol de Cu y por tanto una CC = 6.0424 mmol de Cu g⁻¹ de SHA.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de capacidad de complejación para Cu.

Concentración (mg L ⁻¹)	CC (Mn y SHA _s)	CC (Mn y SHA _i)
250	1.5420 mmol de Cu g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 190)	1.6679 mmol de Cu g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 190)
500	3.1628 mmol de Cu g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 386)	2.7694 mmol de Cu g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 386)
1000	6.3257 mmol de Cu g ⁻¹ de SHA (valor real de concentración: de 768.75)	6.0424 mmol de Cu g ⁻¹ de SHA. (valor real de concentración: de 768.75)

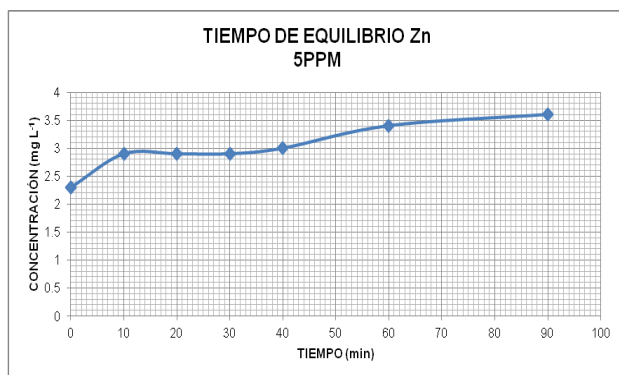
Tabla 4.3. Capacidad de complejación de SHA por iones Cu

Las SHA también cuentan con la capacidad de complejar iones Cu, dejándolos por lo tanto complejados y a su vez menos disponibles en el ambiente.

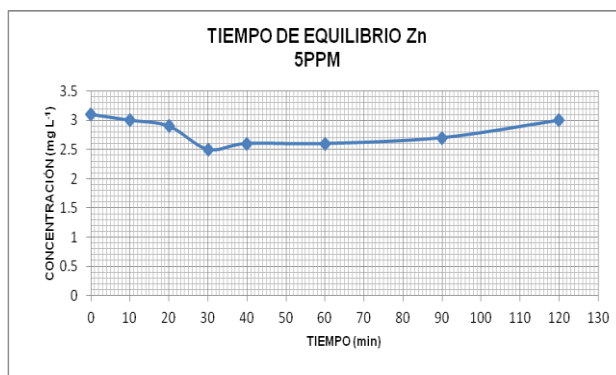
Al igual que los estudios realizados para Arsénico las SHA provenientes de Río Sorocabinha poseen una capacidad complejante un poco mayor que las provenientes de Río Itapanhaú. Por último se observa que la CC resulta proporcional a la concentración del metal, ya que como se observa en la tabla 4.3 al incrementar dicha concentración la CC aumenta en prácticamente la misma proporción.

4.1.4. Zinc

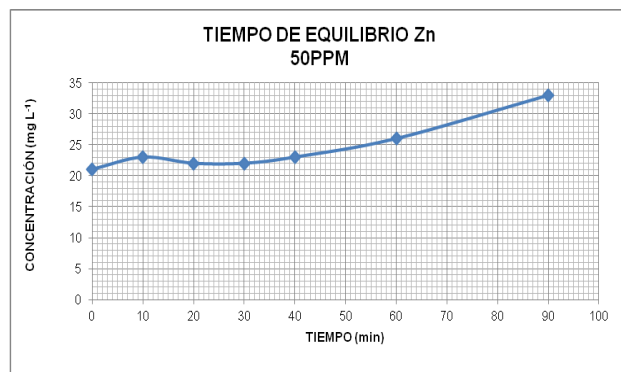
Para la determinación del t_{eq} de complejación de las SHA y Zn se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} junto con Zn en una concentración de 5 y 50 mg L^{-1} para ambas SHA.



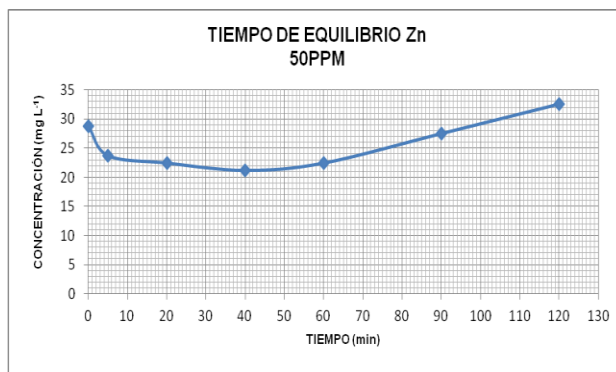
4.7a



4.7b



4.7c



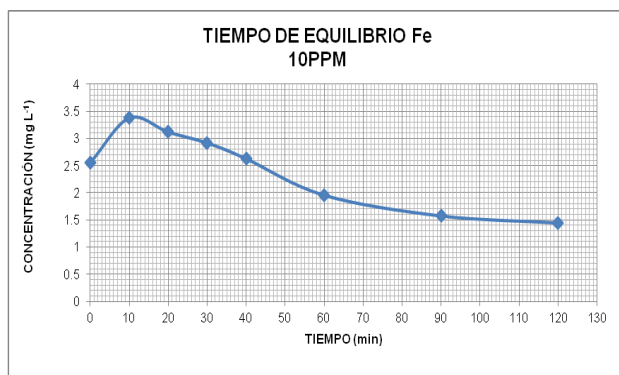
4.7d

Gráficas 4.7 Tiempo de equilibrio (a) Zn 5 mg L^{-1} y SHA_S (b) Zn 5 mg L^{-1} y SHA_I (c) Zn 50 mg L^{-1} y SHA_S (d) Zn 50 mg L^{-1} y SHA_I

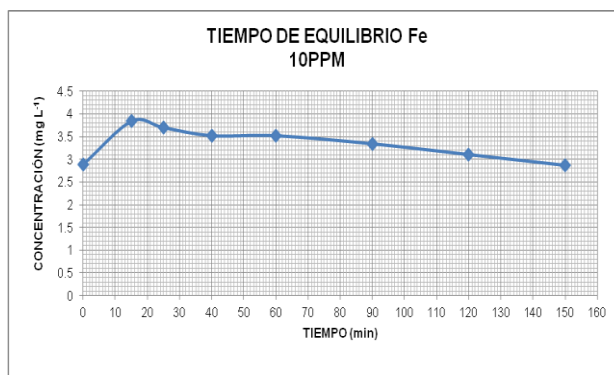
De las gráficas anteriores obtenidas mediante la experimentación por ultrafiltración se puede observar que a diferencia de los estudios para determinar tiempo de complejación de las SHA con los iones de los metales anteriores, las gráficas obtenidas para Zn no presentan un tiempo de concentración relativamente constante. Al realizar las pruebas con Zn en una concentración de 5 mg L^{-1} se pudo observar que aproximadamente al minuto 50 se presenta el tiempo de equilibrio para ambas SHA, sin embargo, la prueba para determinar capacidad de complejación no se pudo llevar a cabo debido a que para poder hacer la intersección en el gráfico y determinar los iones complejados es necesario obtener como mínimo 4 puntos, y resultaba imposible ya que la capacidad de la celda de UF no era suficiente. Al ser de 50 minutos el tiempo de equilibrio, era necesario mantener la solución en la celda durante aproximadamente 160 minutos como mínimo y obtener así los 4 puntos requeridos, obviamente resultaba imposible ya que para ese tiempo la celda se encontraría prácticamente vacía.

4.1.5. Hierro

Para la determinación del t_{eq} de complejación de las SHA y Fe se utilizaron 50 ml de solución de SHA 100 mg L^{-1} junto con Fe en una concentración de 10 mg L^{-1} para ambas SHA.



4.8a



4.8b

Gráficas 4.8 Tiempo de equilibrio (a) Fe 10 mg L^{-1} y SHA_s (b) Fe 10 mg L^{-1} y SHA_i

Como se puede observar de las gráficas anteriores para Fe, no se presenta tiempo de equilibrio para ambas SHA, por lo tanto no se realizó la prueba para capacidad de complejación. Algo que resulta interesante de mencionar es que para las pruebas de este metal con las SHA en un principio se utilizó como reactivo $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y al hacer la solución con SHA esta precipitó al instante y por ello se decidió cambiar de reactivo, utilizando entonces $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Al preparar la solución con SHA se pudo observar un poco de precipitado pero al ser mínimo y no contar con otro reactivo de Fe se procedió a realizar la prueba para tiempo de equilibrio, dando como resultado lo visto en las figuras anteriores (4.8 a y b).

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio, se concluye que la técnica de Ultrafiltración puede ser utilizada para determinar la capacidad de complejación de iones metálicos con sustancias húmicas acuáticas, así como probar la afinidad entre ambos. Al ser una técnica rápida, sencilla y de bajo costo, puede implementarse a un gran número de elementos como fue el caso en esta investigación, ya que al trabajar con la celda no se presentaron problemas más que el inconveniente del volumen de la misma para el estudio en particular de Zn; sin embargo se decidió utilizar esta pequeña celda solo para fines de prueba y así determinar si la técnica utilizada en Brasil, en la que está basado este trabajo, podía ser implementada en el Instituto de Geofísica.

Los resultados obtenidos mostraron un tiempo de complejación de ambas sustancias húmicas de 20 y 30 minutos para As(III), 30 minutos para Mn y en el caso de Cu se trabajó con un tiempo máximo de 40 minutos, resultando tiempos bastante rápidos para los procesos naturales que se producen en el ambiente en general.

En cuanto a la capacidad de complejación el orden decreciente para las sustancias húmicas acuáticas provenientes de Río Sorocabinha fue As>Mn>Cu mientras que para las de Río Itapanhaú fue Mn>As>Cu. De esto se puede decir que las SHA_S poseen una mayor afinidad por los iones Arsénico y por el contrario las SHA_I son más afines a los iones Manganese. En el caso del Cobre las SHA_S tienen mayor afinidad a este que las SHA_I. Es lógico que existan estas diferencias entre ambas SHA ya que provienen de puntos distintos y las características de los medios acuáticos como el pH, temperatura y contenido de ácidos húmicos y fúlvicos varían. La cantidad de oxígeno disuelto en los sistemas acuáticos es una parte importante para que se pueda dar la interacción entre las SHA y los iones metálicos; al ser los ácidos fúlvicos quienes poseen una mayor cantidad de oxígeno por sus grupos carboxilos y en base a los resultados obtenidos podría concluirse que en general las SHA_S poseen una mayor capacidad de integración y complejación.

Por lo anterior se concluye que los resultados obtenidos mediante la experimentación por ultrafiltración son muy aceptables ya que al permitir separar las especies del ion metálico libre del complejo por las SHA se pudo determinar la capacidad de complejación para tres metales (As, Mn y Cu), obteniéndose un valor relativamente alto que hace a estos menos disponibles en el ambiente y por lo tanto menos impactantes, encontrándose así una alternativa de remediación adecuada para tratar este tipo de contaminantes.

RECOMENDACIONES

Ya que los resultados obtenidos son generados a partir de SHA provenientes de Brasil, debido a que una de las finalidades de este estudio era probar la técnica de ultrafiltración que este país utiliza, ahora es recomendable extraer las mismas de sistemas acuáticos en México.

La extracción y caracterización es propuesta con la finalidad de comparar las características de las sustancias húmicas y su reactividad con el arsénico y otros metales que resultan dañinos al medio, así como la verificación de la distribución y movilidad del arsénico en cuerpos de agua que permitirán inferir sobre el comportamiento de esas especies tan importantes en el ambiente acuático, por lo que se recomienda incluir este tipo de estudios en las evaluaciones ambientales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS

1. Albert Ibarz, Gustavo V. Barbosa-Cánova. Tecnología de alimentos. Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. Ediciones Mundi Prensa. España 2005
2. Bernhand, M., Brinckman, F.E., Irgolic J., Why Speciation? In the importance of chemical speciation in environmental processes. Eds. Springer-Verla: Berlín, 1986.
3. Caruso, J.A., Sutton, K.L., Ackley K.L. Elemental Speciation: New approaches for trace element analysis. Elsevier. 2000. Vol. 33.
4. Cerón Alfaro Oswaldo. Pretratamiento del proceso de ósmosis inversa para la desalación de agua de mar con una planta piloto [tesis de maestría]. México, D.F. 2010.
5. Cornelis, R. Handbook of elemental speciation. Techniques and methodology. John Wiley and Sons: Chichester, 2003.
6. Coyne M. Microbiología del suelo: un enfoque exploratorio. Ed. Paraninfo. Madrid, España. 2000
7. Cruz Perez Sergio, potabilización del agua por nanofiltración, caso práctico, manantial "cerro colorado" Valle del Mezquital [tesis de licenciatura]. México, 2007.
8. Cuartas Uribe Beatriz E. Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce [tesis doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia. España. 2005
9. David Gara Pedro M. Extracción, caracterización de sustancias húmicas y su empleo en procesos fotoquímicos de interés ambiental [tesis doctoral]. Universidad Nacional de la Plata. 2008.
10. Dziadowiec, H. 1994. Properties of humic acids from forest litters of different humification degree. Elsevier Science B.V. pp. 573-578.
11. G. Blank Robert, M. Paz Francisco. Tecnologías de ultrafiltración: Una alternativa sustentable para el tratamiento del agua. ACS Medio Ambiente. 2009
12. Guzmán Alcalá Marta Cruz. La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Secretariado de publicaciones de la universidad de Sevilla. Sevilla 2007.

13. Harrison R. M. El medio ambiente: introducción a la química del medio ambiente y a la contaminación. Ed. Acriba, España, 2003.
14. Hatcher, G.P., K.J. Dr, K. Sungwan y V.S. Frazier. 2001. Modern Analytical studies of humic substances. Soil Science. 166: 770-794.
15. Hayes H.B.M. y C.E. Clapp, 2001. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. Soil Science. 166: 723-737.
16. Herbello Hermelo Paloma. Especiación de metales pesados mediante la formación de quelatos. Universidad de Santiago de Compostela. Servicio de publicaciones e intercambio científico.
17. Hernández, A., F. Tejerina, J.I. Arribas, I. Martínez, F. Martínez. Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa (procesos de transporte y separación de membranas); vol. 4. Murcia: Universidad, secretariado de publicaciones, 1990.
18. Hernández Hernández Antelma. Ácidos húmicos y fúlvicos en la producción hidropónica de chile manzano (*capsicum pubescens* R y P) en invernadero [tesis de maestría]. Texcoco, Estado de México. 2011.
19. Huang, G. F., Q. T. Wu., J.W.C. Wong y B.B.Nagar. 2006. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. Bioresource Technology. 97: 1834-1642.
20. Ibáñez Lorente Rubén. Estudio de la Ultrafiltración de proteínas modelo con membranas cerámicas [tesis doctoral]. Universidad de Granada, España.
21. Jiménez Cisneros Blanca Elena. La contaminación ambiental en México: causas efectos y tecnología apropiada. Ed. Limusa, México, 2001.
22. Kotás J. Stasicka Z (2000). Chromium occurrence in the environmental and methods of its speciation. Environ Pollut. 107:263-283.
23. Litter M.I., M.A. Armienta, S.S. Farías. Iberoarsen. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED. Argentina, 2009.
24. MacCarthy, P. 2001. The principles of humic substances. Soil Science. 166: 738-751

25. Malcolm N. Jones y Nicholas D. Bryan. Colloidal properties of humic substances. *Advances in colloid and interface science.*, 78: 1 – 48.
26. Manning, B.A., N. Goldberg (1997). Adsorption and stability of arsenic(III) at clay mineral-water interface. *Environmental science and technology.* 31 (7): 2005-2011
27. Marín Galvín Rafael. *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas.* Ed. Díaz de Santos, Madrid, 2003.
28. Medina San Juan, J.A., (2000). *Desalación de aguas salobres y de mar.* Ed. Mundi-prensa. Madrid. 2000
29. Melo López Leticia. *Análisis y caracterización de ácidos fúlvicos y su interacción con algunos metales pesados [tesis de licenciatura].* Pachuca de Soto, Hidalgo. 2006.
30. Mendiguchía Martínez Carolina. *Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en sistemas acuáticos [tesis doctoral].* Universidad de Cádiz. Cádiz, 2005.
31. Morton W.E. y D.A. Donnette (1994). *Health effects of environmental arsenic.* John Wiley & sons, inc. N.Y. pp. 17-34
32. Mundo Ávila Eloy. *Remoción de arsénico en agua para consumo humano comparando la electrocoagulación-microfiltración con la coagulación química-microfiltración [tesis de maestría].* Morelos, Mexico. 2011.
33. Murphy, E.M. y J. M. Zachara. 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, 67: 103 – 124.
34. Piccolo, A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science.* 166: 810-832.
35. Porter, M.C. and A.S. Michaels. 1975. Filtration separation: selecting the right membrane. *Chem. Eng. Progress.* Pp. 55.
36. Quevauviller, P., *Trace Element Speciation for Environmental, Food and Health.* Ed. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2011.
37. R. Livens Francis. 1990. Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental pollution*, 70: 183 – 208.

38. Reuter, J.H. y E. M. Perdue. 1977. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica*, 41: 325 – 334.
39. Rodríguez Torres María Dolores. Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de sustancias húmicas y su efecto sobre el crecimiento del trigo [tesis de maestría]. Michoacán, México. 2008.
40. Rogel Hernández Eduardo, Espinoza Gómez Heriberto. Remoción de Ca^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , empleando una electrocelda de membranas de ultrafiltración. Universidad Autónoma de Baja California. México.
41. Romão L.P.C., G.R. Castro, A.H. Rosa. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. Brazil, 2003.
42. Sadiq, M. (1995). Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, air and soils pollution*. 93:117-136.
43. Schnitzer, M. 1978. Humic substances: Chemistry and reactions. En *Soil Organic Matter*. Elsevier 8: 1 – 64.
44. Sepúlveda Hirose Rodrigo Takashi. La nanofiltración y sus aplicaciones en la potabilización y el tratamiento del agua [tesis de licenciatura]. México, D.F. 2009.
45. Stanley E. Manahan. Introducción a la química ambiental. Editorial Reverté. Barcelona, España, 2007.
46. Steelink, C. 1983. Elemental Characteristics of humic substances. Pp. 457-476.
47. Stevenson, F. J. 1982. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. Second Edition. John Wiley y Sons.
48. Tessier, A.; Turner, D. R., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. John Wiley and Sons: Chichester, 1995; Vol 3.
49. Thornton, I. (1996). Sources and pathways of arsenic in the geochemical environment: health implications. *Environmental geochemistry and health, Geological Society Special*. 113: 153-161.
50. Twiss, Moffet (2002). Comparison of copper speciation in coastal marine water measured using analytical voltammetry and diffusion gradient thin-film techniques. *Environmental science & technology*. 36: 1061-1068.

51. <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/3405/Capitulo1.pdf> [consulta: 12-Diciembre-2012]

52. <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6978/02INTRODUCCION.pdf?sequence=2> [consulta: 28-Noviembre-2012]

ANEXOS

ANEXO I. FICHAS DE SEGURIDAD DE REACTIVOS UTILIZADOS

ÓXIDO DE ARSÉNICO(III)

As₂O₃

Nocivo Peligroso para el medio ambiente

1. Identificación del producto

Nombre Químico: Óxido de arsénico(III)

Sinónimos: de arsénico anhidro. Arsénico blanco. Ácido arsénico anhidro. Trióxido de arsénico.

Nº CAS 1327-53-3

Nº CE 215-481-4

Nº ICSC 0378

Fórmula Molecular: As₂O₃

Peso Molecular: 197.8

2. Propiedades físico-químicas

Aspecto: Grumos blancos o polvo cristalino.

Color: blanco

Olor: Inodoro

Densidad: 3.7 – 4.2

Punto de Fusión: 275-313°C

Punto de ebullición: 460°C

Solubilidad en Agua g/100 ml a 20°C: 1.2 – 3.7

3. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable. Incompatible con Acidos fuertes, como Acido Fluorhídrico. Agentes Oxidantes, como Sodio Clorato. Bases fuertes. Metales Reactivos. Cloro Trifluoruro, Flúor y Oxígeno Difluoruro.

Condición de Inflamabilidad: No combustible.

Temperatura de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

Límite de Inflamabilidad: No aplicable

Productos de Combustión: Arsénico

4. Información toxicológica

La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos. Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente; debe prestarse atención especial a las aves, los peces y los mamíferos. Se aconseja firmemente impedir que el producto químico se incorpore al ambiente.

Límites de Exposición TLV: (como As) 0.01 mg/m³ como TWA, A1 (cancerígeno humano confirmado) (ACGIH 2008).

MAK: Cancerígeno: categoría 1; Mutágeno: categoría 3a (DFG 2008).

5. Exposición

Contacto con la piel: Enrojecimiento. Dolor. Ampollas. Quemaduras cutáneas.

Contacto con los ojos: Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras.

Inhalación: Sensación de quemazón en el pecho. Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Jadeo. Dolor de garganta. Debilidad.

Riesgo de Inhalación: La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire.

Ingestión: Quemaduras en la boca y la garganta. Calambres abdominales. Diarrea. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.

6. Riesgos de Incendio y Explosión

Incendio: No combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes..

Punto de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

7. Equipos de Protección Personal

Protección respiratoria: Sistema cerrado y ventilación.

Protección de manos: Guantes de protección. Traje de protección.

Protección de ojos: Pantalla facial y protección ocular combinada con protección respiratoria.

Protección del cuerpo: Traje de protección.

8. Manipulación y Almacenamiento

NO COMER, BEBER NI FUMAR DURANTE EL TRABAJO.

Medidas para contener el efluente de extinción de incendios. Separado de sustancias combustibles y reductoras, alimentos y piensos. Bien cerrado. Almacenar en el recipiente original. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.

Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. Contaminante marino.

9. Medidas a Tomar en Caso de Vertido Accidental y / o Fugas

Precauciones personales: Traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración.

Precauciones ambientales: Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente de plástico; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro.

NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.

10. Primeros Auxilios

Contacto con la piel: Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. Proporcionar asistencia médica.

Contacto con los ojos: Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad). Proporcionar asistencia médica inmediatamente.

Inhalación: Aire limpio y reposo. Posición de semiincorporado. Proporcionar asistencia médica.

Ingestión: Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.

11. Medidas a Tomar en Caso de Incendio y Explosión

Medidas de extinción apropiadas: En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.

Equipos de protección personal especiales: Traje de protección personal completa, incluyendo equipo autónomo de respiración.

12. Información Ecológica

La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos. Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente; debe prestarse atención especial a las aves, los peces y los mamíferos. Se aconseja firmemente impedir que el producto químico se incorpore al ambiente.

13. Medidas a Tomar para la Disposición Final de Residuos

El envase contaminado, debe tratarse como el propio residuo químico.

No vertir en ningún sistema de cloacas, sobre el piso o extensión de agua.

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente.

CLORURO MANGANOSO

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$

1. Identificación del producto

Nombre Químico: Cloruro de Manganeso tetrahidratado

Sinónimos: Cloruro manganoso tetrahidratado, Dicloruro de manganeso tetrahidratado

Nº CAS 13446-34-9

Fórmula Molecular: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

Peso Molecular: 197,91

2. Propiedades físico-químicas

Aspecto: Sólido, Cristal

Color: Rojizo o rosado

Olor: Inodoro

Densidad (20° C): 1.913 g/cm³

Punto de Fusión: 58° C

Punto de ebullición: Pierde agua a 198°C

Descomposición Térmica: No se descompone al emplearse adecuadamente

Solubilidad en Agua 151 g /100cc agua a 83°C

pH (99g L⁻¹ a 25° C): 4.0 - 6.0

3. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable. Incompatible con Agentes reductores, Potasio, Sodio, y Zinc.

Condición de Inflamabilidad: No combustible.

Temperatura de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

Límite de Inflamabilidad: No aplicable

4. Información toxicológica

Humos tóxicos de cloruros y óxidos de manganeso.

5. Exposición

Contacto con la piel: Ninguno reportado.

Contacto con los ojos: Irritaciones y ardor.

Inhalación: Irritación en las vías respiratorias. Absorción de las sales inorgánicas de manganeso en los pulmones puede provocar un envenenamiento lento.

Ingestión: Puede causar dolor abdominal, náuseas. En grandes dosis las sales inorgánicas de manganeso pueden provocar hipoglucemia y disminución de calcio en la sangre.

6. Riesgos de Incendio y Explosión

Incendio: No combustible.

Punto de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

7. Equipos de Protección Personal

Protección respiratoria: Mascarillas con cartuchos para polvos, aprobados por OSHA en 29 CFR 1010.134. Protección de manos: Utilizar Guantes de latex

Protección de ojos: Lentes de seguridad.

Instalaciones de seguridad: Duchas de seguridad y lavajojos.

8. Manipulación y Almacenamiento

NO COMER, BEBER NI FUMAR DURANTE EL TRABAJO.

Se debe de almacenar y/o transportar por compatibilidad. Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material y color de almacenaje, junto con indicaciones de primeros auxilios y rótulos de seguridad.

9. Medidas a Tomar en Caso de Vertido Accidental y / o Fugas

ELIMINAR todas las fuentes de ignición. Para la disposición del material realizar el siguiente procedimiento:

Use equipo de protección personal (Secc. IX); con una pala limpia (plástico), coloque cuidadosamente el material dentro de un recipiente limpio (cubeta de plástico y/o bolsa de polietileno), seco y cubra; retire del área. Lave el área del derrame con agua, pero evitando que esta agua de lavado escurra, contener para evitar la introducción a las vías fluviales, alcantarillas, sótanos o áreas confinadas.

10. Primeros Auxilios

Contacto con la piel: Lavar con agua corriente durante 15 min. Al mismo tiempo quitarse la ropa contaminada y calzado. Solicite atención médica.

Contacto con los ojos: Lavar suavemente con agua corriente durante 15 min. abriendo ocasionalmente los párpados. Solicitar atención medica de inmediato.

Inhalación: Aire limpio, reposo, respiración artificial si fuera necesario.

Ingestión: De a beber inmediatamente agua o leche. Nunca de nada por la boca a una persona que se encuentre inconsciente. Solicitar asistencia médica de inmediato.

11. Medidas a Tomar en Caso de Incendio y Explosión

Medidas de extinción apropiadas: En caso de incendio en el entorno utilizar niebla de agua, polvo químico seco, dióxido de carbono.

Equipos de protección personal especiales: Mascarilla con suministro de oxígeno y ropa protectora para prevenir contacto con la piel y ojos.

12. Información Ecológica

Muy contaminante del agua, peligrosa para el medio ambiente.

Muy tóxico para organismos acuáticos.

13. Medidas a Tomar para la Disposición Final de Residuos

Residuos del producto pueden permanecer en el recipiente "vacío". Para el manejo de los recipientes vacíos y residuos se deben de tomar las mismas precauciones que en el manejo del producto. Limpiar antes de volver a usar o alterar el contenido de un envase.

SULFATO DE COBRE

CuSO_4

Nocivo Peligroso para el medio ambiente

1. Identificación del producto

Nombre Químico: Sulfato de cobre

Nº CAS 7758-98-7

Nº CE 029-004-00-0

Nº ICSC 0751

Fórmula Molecular: CuSO_4

Peso Molecular: 159.6

2. Propiedades físico-químicas

Aspecto: Cristales higroscópicos.

Color: Blanco

Olor: Inodoro

Presión de Vapor: No reportado

Densidad: 3.6 g/cm³

Punto de Fusión: 805° C (se descompone)

Punto de ebullición: Se descompone por debajo del punto de ebullición a 650° C

Solubilidad en Agua g/100 ml a 20°C: 20.3

pH 4.0 (solución acuosa 0.2M a 4°C).

3. Estabilidad y reactividad

Reacciona violentamente con hidroxilamina, causando peligro de incendio. Reacciona con magnesio, formando gas inflamable/explosivo

Condición de Inflamabilidad: No combustible.

Temperatura de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

Límite de Inflamabilidad: No aplicable

Productos de Combustión: En caso de incendios se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.

4. Información toxicológica

TLV (como cobre): 1 mg/m³ (como TWA) (ACGIH 2003) MAK: 1 (I) mg/m³; categoría de limitación de pico: II (2) (DFG 2003)

5. Exposición

Contacto con la piel: Enrojecimiento, dolor.

Contacto con los ojos: Enrojecimiento, dolor, visión borrosa.

Inhalación: Tos, dolor de garganta.

Riesgo de Inhalación: La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas dispersadas en el aire, especialmente en estado de polvo.

Ingestión: Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, náuseas, vómitos.

6. Riesgos de Incendio y Explosión

Incendio: No combustible.

Punto de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

7. Equipos de Protección Personal

Protección respiratoria: Extracción localizada o protección respiratoria.

Protección de manos: Guantes protectores de caucho nitrilo, PVC o similares.

Protección de ojos: Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.

8. Manipulación y Almacenamiento

NO COMER, BEBER NI FUMAR DURANTE EL TRABAJO.

Condiciones de almacenamiento: Mantener en lugar seco. Bien cerrado

9. Medidas a Tomar en Caso de Vertido Accidental y / o Fugas

Precauciones personales: Respirador de filtro P2 contra partículas nocivas

Precauciones ambientales: Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Trasladarlo a continuación a un lugar seguro.

No permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.

10. Primeros Auxilios

En general: EVITE LA DISPERSIÓN DEL POLVO.

Contacto con la piel: Aclarar la piel con agua abundante o ducharse.

Contacto con los ojos: Enjuagar con abundante agua durante 15 – 20 minutos. EL PERSONAL NO DEBE DE USAR LENTES DE CONTACTO.

Inhalación: Aire limpio, reposo, respiración artificial si fuera necesario.

Ingestión: No provocar el vómito. Dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

11. Medidas a Tomar en Caso de Incendio y Explosión

Medidas de extinción apropiadas: En caso de incendio en el entorno utilizar polvo químico, espuma, dióxido de carbono.

Equipos de protección personal especiales: Traje de protección personal completa, incluyendo equipo autónomo de respiración.

12. Información Ecológica

Muy contaminante del agua, peligrosa para el medio ambiente.

Muy tóxico para organismos acuáticos.

13. Medidas a Tomar para la Disposición Final de Residuos

El envase contaminado, debe tratarse como el propio residuo químico.

No verter en ningún sistema de cloacas, sobre el piso o extensión de agua.

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente.

SULFATO DE ZINC HEPTAHIDRATADO

ZnSO₄ · 7H₂O

Nocivo Peligroso para el medio ambiente

1. Identificación del producto

Nombre Químico: Sulfato de Zinc Heptahidratado

Sinónimos: Vitriolo Blanco

Nº CAS 746-20-0

Nº CE 231-793-3

Nº ICSC 0349

Fórmula Molecular: ZnSO₄·7H₂O

Peso Molecular: 287.54

2. Propiedades físico-químicas

Aspecto: Cristales.

Color: Incoloro a blanco

Olor: Inodoro

Presión de Vapor: No especificada

Densidad (20° C): 1.97 g/cm³

Densidad Relativa de Vapor (aire=1): No especificada

Punto de Fusión: 100° C

Punto de ebullición: Se descompone por debajo del punto de ebullición a 500° C

Descomposición Térmica: Sustancia anhidra

Solubilidad en Agua (20° C): 965 g/l

pH (solución al 5% a 25° C): 4.4 - 6.0

3. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable. Incompatible con sustancias altamente oxidantes, proteger de la humedad.

Condición de Inflamabilidad: No combustible.

Temperatura de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

Límite de Inflamabilidad: No aplicable

Productos de Combustión: Formación de gases y vapores tóxicos (dióxido de azufre – SO₂).

4. Información toxicológica

Toxicidad Aguda.

Límites de Exposición (*): TLV (como TWA) No establecido.

TLV (como STEL) No establecido.

Límite Permisible Ponderado: 8 mg/m³ (como polvos no clasificados)

Límite Permisible Absoluto: 40 mg/m³ (como polvos no clasificados)

Una exposición constante sin protección puede resultar perjudicial.

(*) TLV: Valor Límite de umbral recomendada por la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH).

5. Exposición

Contacto con la piel: Irritaciones.

Contacto con los ojos: Irritaciones, dolor, pérdida de visión temporal.

Inhalación: Tos, jadeo.

Riesgo de Inhalación: La evaporación a 20° C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire cuando se dispersa.

Ingestión: Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, náuseas, vómitos.

6. Riesgos de Incendio y Explosión

Incendio: No combustible.

Punto de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

7. Equipos de Protección Personal

Protección respiratoria: Necesaria en presencia de vapores y aerosoles.

Protección de manos: Guantes protectores de caucho nitrilo, PVC o similares.

Protección de ojos: Necesaria, protección ocular combinada con la protección respiratoria.

Protección del cuerpo: Necesaria el traje de protección.

Instalaciones de seguridad: Duchas de seguridad y lavaojos.

8. Manipulación y Almacenamiento

NO COMER, BEBER NI FUMAR DURANTE EL TRABAJO.

Condiciones de almacenamiento: Separado de sustancias combustibles, oxidantes, reductoras, bases, alimentos.

Envasado hermético.

9. Medidas a Tomar en Caso de Vertido Accidental y / o Fugas

Precauciones personales: Respirador de filtro P1 contra partículas inertes.

Precauciones ambientales: Contenga el derrame e introdúcela en un recipiente, recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a un lugar seguro.

Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o subterráneos.

10. Primeros Auxilios

En general: EVITE LA DISPERSIÓN DEL POLVO.

Contacto con la piel: Quítese la ropa contaminada. Lavarse o ducharse con agua abundante durante 20 minutos.

Contacto con los ojos: Enjuagar con abundante agua durante 15 – 20 minutos. El personal no debe de usar lentes de contacto.

Inhalación: Aire limpio, reposo, respiración artificial si fuera necesario.

Ingestión: Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante. En todos los casos luego de aplicar primeros auxilios, derivar al médico.

11. Medidas a Tomar en Caso de Incendio y Explosión

Medidas de extinción apropiadas: En caso de incendio en el entorno utilizar polvo químico, espuma, dióxido de carbono.

Equipos de protección personal especiales: Traje de protección personal completa, incluyendo equipo autónomo de respiración.

12. Información Ecológica

Muy contaminante del agua, peligrosa para el medio ambiente.

Muy tóxico para organismos acuáticos.

13. Medidas a Tomar para la Disposición Final de Residuos

El envase contaminado, debe tratarse como el propio residuo químico.

No vertir en ningún sistema de cloacas, sobre el piso o extensión de agua.

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente, no es biodegradable.

CLORURO FÉRRICO HEXAHIDRATADO

FeCl₃ · 6H₂O

1. Identificación del producto

Nombre Químico: Cloruro férrico hexahidratado

Sinónimos: Ninguno.

Nº CAS 10025-77-1

Fórmula Molecular: FeCl₃·H₂O

Peso Molecular: 270.286

2. Propiedades físico-químicas

Aspecto: Solido, trozos

Color: Incoloro a blanco

Olor: Inodoro

Presión de Vapor: Insignificante

Densidad Relativa: 1.82

Punto de Fusión: 280° C

Punto de ebullición: Se descompone a 300°C

Solubilidad en Agua 80% a 20°C

3. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable. Incompatible con metales, potasio, sodio.

Condición de Inflamabilidad: No combustible.

Temperatura de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

Límite de Inflamabilidad: No aplicable

4. Información toxicológica

Toxicidad Aguda.

Tras absorción en grandes cantidades: efectos sobre el sistema cardiovascular.

Efecto toxico sobre: hígado y riñones.

5. Exposición

Contacto con la piel: Irritación y enrojecimiento.

Contacto con los ojos: Irritaciones y ardor.

Inhalación: Puede provocar irritaciones en las vías tractorespiratorias.

Ingestión: Puede provocar trastornos gastrointestinales. Dolor de cabeza, vomito, diarrea, etc. Puede causar disturbios cardiovasculares.

6. Riesgos de Incendio y Explosión

Incendio: No combustible.

Punto de Inflamación: No aplicable.

Temperatura de Autoignición: No aplicable.

7. Equipos de Protección Personal

Protección respiratoria: Mascarillas con cartuchos para vapores ácidos y polvos, aprobados por OSHA en 29 CFR 1010.134. o bien utilizar Equipo de respiración autónomo.

Protección de manos: Guantes de látex.

Protección de ojos: Lentes de seguridad.

Protección del cuerpo: Necesaria el traje de protección.

8. Manipulación y Almacenamiento

NO COMER, BEBER NI FUMAR DURANTE EL TRABAJO.

Se debe de almacenar y/o transportar por compatibilidad. Debe estar debidamente etiquetado, la cual debe contener nombre del material, identificación de transporte (DOT) y color de almacenaje, junto con indicaciones de primeros auxilios.

9. Medidas a Tomar en Caso de Vertido Accidental y / o Fugas

Precauciones personales: Utilizar Guantes de Latex, Botas de Hule, Lentes de seguridad Mascarillas con cartuchos para vapores ácidos y polvos, aprobados por OSHA en 29 CFR 1010.134. o bien utilizar Equipo de respiración autónomo.

Precauciones ambientales: Con una pala limpia (plástico), coloque cuidadosamente el material dentro de un recipiente limpio (cubeta de plástico y/o bolsa de polietileno), seco y cubra; retire del área. Lave el área del derrame con agua, pero evitando que esta agua de lavado escurra, contener para evitar la introducción a las vías fluviales, alcantarillas, sótanos o áreas confinadas. Solicitar asistencia para su disposición.

10. Primeros Auxilios

Contacto con la piel: Lavar con agua corriente durante 15 min. Al mismo tiempo quitarse la ropa contaminada y calzado. Solicite atención médica.

Contacto con los ojos: Lavar suavemente con agua corriente durante 15 min abriendo ocasionalmente los párpados. Solicitar atención médica de inmediato.

Inhalación: Traslade a un lugar con ventilación adecuada. Si respira con dificultad suministrar oxígeno. Solicite atención médica.

Ingestión: De a beber inmediatamente agua o leche. No induzca el vomito. Nunca de nada a una persona inconsciente.

11. Medidas a Tomar en Caso de Incendio y Explosión

Medidas de extinción apropiadas: En caso de incendio en el entorno utilizar niebla de agua.

Equipos de protección personal especiales: Mascarilla con suministro de oxígeno y ropa protectora para prevenir contacto con la piel y ojos.

12. Información Ecológica

Muy contaminante del agua, peligrosa para el medio ambiente.

Muy tóxico para organismos acuáticos.

13. Medidas a Tomar para la Disposición Final de Residuos

Residuos del producto pueden permanecer en el recipiente "vacío". Para el manejo de los recipientes vacíos y residuos se deben de tomar las mismas precauciones que en el manejo del producto. Limpiar antes de volver a usar o alterar el contenido de un envase.

ANEXO II. HOJA DE CÁLCULO

CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EN PRUEBAS DE As(III)

Para tiempo de equilibrio

Formula molecular	As ₂ O ₃
Peso molecular (g)	197.84
Peso molecular de As ₂ (g)	149.84

Para preparar 100ml de solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

SHA _S 100ml				
(mg)	(ml)			
100	→	1000		
X	→	100	⇒	
			SHA _S	SHA _S
			(mg)	(g)
			10	0.01

Para preparar 100ml de solución de As(III) a 150mg L⁻¹ con la solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

As 100ml				
(mg)	(ml)			
150	→	1000	⇒	
X	→	100		
			As(III)	As(III)
			(mg)	(g)
			15	0.015

Relación estequiométrica para determinar peso de As(III)

$$\frac{(PM \text{ As}_2\text{O}_3)(g \text{ As}_2)}{PM \text{ As}_2}$$
$$\frac{(197.84 \text{ g mol As}_2\text{O}_3)(0.015 \text{ g As}_2)}{149.84 \text{ g mol As}_2} = 0.0198 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA_S + 0.0198g de As₂O₃ llevados a 100ml

Para preparar 100ml de solución de SHA_I a 100mg L⁻¹ se realizaron los mismos cálculos que para SHA_S.

Para preparar 100ml de solución de As(III) a 50mg L⁻¹ con la solución de SHA₁ a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

As	100ml				
	(mg)	(ml)			
50	→	1000	⇨	As(III)	As(III)
				(mg)	(g)
X	→	100		5	0.005

Relación estequiométrica para determinar peso de As(III)

$$\frac{(PM As_2O_3)(gAs_2)}{PM As_2}$$

$$\frac{(197.84gmol As_2O_3)(0.005g As_2)}{149.84gmol As_2} = 0.0066gAs_2O_3$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA₁ + 0.0066g de As₂O₃ llevados a 100ml

Para capacidad de complejación

Para preparar 50ml de solución de SHA a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes: (aplica para ambas SHA)

SHA	100ml				
	(mg)	(ml)			
100	→	1000	⇨	SHA	SHA
				(mg)	(g)
X	→	50		5	0.005

Para preparar 25ml de solución de As(III) a 250mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM As_2O_3)}{PM As_2}$$

$$\frac{197.84}{149.84} = 1.3203$$

As 25ml
(g) (ml)

$$\begin{array}{l} 1.3203 \longrightarrow 1000 \\ X \longrightarrow 25 \end{array} \quad \Longrightarrow \quad 0.0330\text{g As}_2\text{O}_3$$

$$\begin{array}{l} 0.0330\text{g As}_2\text{O}_3 \longrightarrow 1000\text{mg L}^{-1} \\ X \longrightarrow 250\text{ mg L}^{-1} \end{array} \quad \Longrightarrow \quad 0.00825\text{ g As}_2\text{O}_3 \text{ en } 25\text{ml}$$

Para preparar 25ml de solución de As(III) a 500mg L^{-1} se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM \text{ As}_2\text{O}_3)}{PM \text{ As}_2}$$

$$\frac{197.84}{149.84} = 1.3203$$

As 25ml
(g) (ml)

$$\begin{array}{l} 1.3203 \longrightarrow 1000 \\ X \longrightarrow 25 \end{array} \quad \Longrightarrow \quad 0.0330\text{g As}_2\text{O}_3$$

$$\begin{array}{l} 0.0330\text{g As}_2\text{O}_3 \longrightarrow 1000\text{mg L}^{-1} \\ X \longrightarrow 500\text{ mg L}^{-1} \end{array} \quad \Longrightarrow \quad 0.01650\text{ g As}_2\text{O}_3 \text{ en } 25\text{ml}$$

Para preparar 25ml de solución de As(III) a 1000mg L^{-1} se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM \text{ As}_2\text{O}_3)}{PM \text{ As}_2}$$

$$\frac{197.84}{149.84} = 1.3203$$

$$\begin{array}{rcl}
 \text{As} & 25\text{ml} & \\
 & (\text{g}) & (\text{ml}) \\
 1.3203 & \longrightarrow & 1000 \\
 X & \longrightarrow & 25
 \end{array}
 \quad \Longrightarrow \quad
 0.0330\text{g As}_2\text{O}_3$$

CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EN PRUEBAS DE Mn

Para tiempo de equilibrio

Formula molecular	MnCl ₂ .4H ₂ O
Peso molecular (g)	197.918
Peso molecular de Mn (g)	54.94

Para preparar 100ml de solución de SHA_s a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{SHA}_s & 100\text{ml} & \\
 & (\text{mg}) & (\text{ml}) \\
 100 & \longrightarrow & 1000 \\
 X & \longrightarrow & 100
 \end{array}
 \quad \Longrightarrow \quad
 \begin{array}{cc}
 \text{SHA}_s & \text{SHA}_s \\
 (\text{mg}) & (\text{g}) \\
 10 & 0.01
 \end{array}$$

Para preparar 100ml de solución de Mn a 50mg L⁻¹ con la solución de SHA_s a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Mn} & 100\text{ml} & \\
 & (\text{mg}) & (\text{ml}) \\
 50 & \longrightarrow & 1000 \\
 X & \longrightarrow & 100
 \end{array}
 \quad \Longrightarrow \quad
 \begin{array}{cc}
 \text{Mn} & \text{Mn} \\
 (\text{mg}) & (\text{g}) \\
 5 & 0.005
 \end{array}$$

Relación estequiométrica para determinar peso de Mn:

$$\frac{(PM \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})(g\text{Mn})}{PM \text{ Mn}}$$

$$\frac{(197.918\text{gmol MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})(0.005\text{g Mn})}{54.94\text{gmol Mn}} = 0.0180\text{g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA_s + 0.0180g de Mn llevados a 100ml.

Para la SHA_i se utilizaron las mismas concentraciones que para SHA_s, por lo que los cálculos fueron los mismos (se colocaron 0.01g de SHA_i + 0.0180g de Mn llevados a 100ml).

Para capacidad de complejación

Para preparar 50ml de solución de SHA a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes: (aplica para ambas SHA)

$$\begin{array}{ccc}
 \text{SHA}_s & 100\text{ml} & \\
 (\text{mg}) & & (\text{ml}) \\
 100 & \longrightarrow & 1000 \\
 X & \longrightarrow & 50 \\
 & & \Longrightarrow \\
 & & \begin{array}{cc}
 \text{SHA}_s & \text{SHA}_s \\
 (\text{mg}) & (\text{g}) \\
 5 & 0.005
 \end{array}
 \end{array}$$

Para preparar 50ml de solución de Mn a 250mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})}{PM \text{ Mn}} = \frac{197.918}{54.94} = 3.6024$$

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Mn} & 50\text{ml} & \\
 (\text{g}) & & (\text{ml}) \\
 3.6024 & \longrightarrow & 1000 \\
 X & \longrightarrow & 50 \\
 & & \Longrightarrow & 0.1801\text{g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O en 50ml}
 \end{array}$$

Para preparar 50ml de solución de Mn a 500mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$\begin{array}{ccccccc}
 V_1 & C_1 & V_2 & C_2 & & & \\
 (X) & (1000) & = & (50) & (500) & = & 25\text{ml de la solución de } 1000\text{mg L}^{-1} \text{ a } 50\text{ml}
 \end{array}$$

Para preparar 50ml de solución de Mn a 250mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$V_1 \quad C_1 \quad V_2 \quad C_2 \\ (X) \quad (500) = \quad (50) \quad (500) = 25\text{ml de la solución de } 500\text{mg L}^{-1} \text{ a } 50\text{ml}$$

CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EN PRUEBAS DE Cu

Para tiempo de equilibrio

Formula molecular	CuSO ₄
Peso molecular (g)	159.6
Peso molecular de Cu (g)	63.55

Para preparar 100ml de solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

SHA _S 100ml				
(mg)	(ml)		SHA _S	SHA _S
100	→	1000	(mg)	(g)
X	→	100	10	0.01

⇨

Para preparar 100ml de solución de Cu a 5mg L⁻¹ con la solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

Cu 100ml				
(mg)	(ml)		Cu	Cu
5	→	1000	(mg)	(g)
X	→	100	0.5	0.0005

⇨

Relación estequiométrica para determinar peso de Cu:

$$\frac{(PM \text{ CuSO}_4)(g \text{ Cu})}{PM \text{ Cu}}$$

$$\frac{(159.6 \text{ gmol CuSO}_4)(0.0005 \text{ g Cu})}{63.55 \text{ gmol Cu}} = 0.00125 \text{ g CuSO}_4$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA_S + 0.00125g de Cu llevados a 100ml.

Para preparar 25ml de solución de Cu a 250mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM \text{ CuSO}_4)}{PM \text{ Cu}}$$

$$\frac{159.6}{63.55} = 2.5114$$

Cu 25ml
(g) (ml)

$$2.5114 \longrightarrow 1000$$

$$X \longrightarrow 25$$

$$\Longrightarrow 0.06278\text{g CuSO}_4$$

$$0.06278\text{g CuSO}_4 \longrightarrow 1000\text{mg L}^{-1}$$

$$X \longrightarrow 250 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\Longrightarrow 0.01569 \text{ g CuSO}_4 \text{ en 25ml}$$

Para preparar 25ml de solución de Cu a 500mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM \text{ CuSO}_4)}{PM \text{ Cu}}$$

$$\frac{159.6}{63.55} = 2.5114$$

Cu 25ml
(g) (ml)

$$2.5114 \longrightarrow 1000$$

$$X \longrightarrow 25$$

$$\Longrightarrow 0.06278\text{g CuSO}_4$$

$$0.06278\text{g CuSO}_4 \longrightarrow 1000\text{mg L}^{-1}$$

$$X \longrightarrow 500 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\Longrightarrow 0.03139 \text{ g CuSO}_4 \text{ en 25ml}$$

Para preparar 25ml de solución de Cu a 1000mg L⁻¹ se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{(PM \text{ CuSO}_4)}{PM \text{ Cu}}$$

$$\frac{159.6}{63.55} = 2.5114$$

Cu	25ml			
	(g)		(ml)	
	2.5114	→	1000	
	X	→	25	
				⇒ 0.06278g CuSO ₄ en 25ml

CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EN PRUEBAS DE Zn

Para tiempo de equilibrio

Formula molecular	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Peso molecular (g)	287.558
Peso molecular de Zn (g)	65.39

Para preparar 100ml de solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

SHA _S	100ml			
	(mg)		(ml)	
	100	→	1000	
	X	→	100	
				⇒
				SHA _S (mg)
				SHA _S (g)
				10 0.01

Para preparar 100ml de solución de Zn a 5mg L⁻¹ con la solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

Zn	100ml			
	(mg)		(ml)	
	5	→	1000	
	X	→	100	
				⇒
				Zn (mg)
				Zn (g)
				0.5 0.0005

Relación estequiométrica para determinar peso de Zn:

$$\frac{(PM ZnSO_4 \cdot 7H_2O)(gZn)}{PM Zn}$$

$$\frac{(287.558 gmol ZnSO_4 \cdot 7H_2O)(0.0005g Zn)}{65.39 gmol Zn} = 0.002198g ZnSO_4 \cdot 7H_2O$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA_S + 0.00219g de Zn llevados a 100ml.

Para la SHA_i se utilizaron las mismas concentraciones que para SHA_S, por lo que los cálculos fueron los mismos (se colocaron 0.01g de SHA_i + 0.00219g de Zn llevados a 100ml)

Para preparar 100ml de solución de Zn a 50mg L⁻¹ con la solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

Zn	100ml				
	(mg)		(ml)		
50	→	1000		Zn	Zn
				(mg)	(g)
X	→	100	⇒	5	0.005

Relación estequiométrica para determinar peso de Zn:

$$\frac{(PM ZnSO_4 \cdot 7H_2O)(gZn)}{PM Zn}$$

$$\frac{(287.558 gmol ZnSO_4 \cdot 7H_2O)(0.005g Zn)}{65.39 gmol Zn} = 0.02198g ZnSO_4 \cdot 7H_2O$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA_S + 0.02198g de Zn llevados a 100ml.

Para la SHA_i se utilizaron las mismas concentraciones que para SHA_S, por lo que los cálculos fueron los mismos (se colocaron 0.01g de SHA_i + 0.02198g de Zn llevados a 100ml).

CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EN PRUEBAS DE Fe

Para tiempo de equilibrio

Formula molecular FeCl₃·6H₂O

Peso molecular (g) 270.3

Peso molecular de Fe (g) 55.85

Para preparar 100ml de solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

$$\begin{array}{ccc} \text{SHA}_S & 100\text{ml} & \\ \text{(mg)} & \text{(ml)} & \\ 100 & \longrightarrow & 1000 \\ X & \longrightarrow & 100 \end{array} \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{cc} \text{SHA}_S & \text{SHA}_S \\ \text{(mg)} & \text{(g)} \\ 10 & 0.01 \end{array}$$

Para preparar 100ml de solución de Fe a 10mg L⁻¹ con la solución de SHA_S a 100mg L⁻¹ se realizaron los cálculos siguientes:

$$\begin{array}{ccc} \text{Fe} & 100\text{ml} & \\ \text{(mg)} & \text{(ml)} & \\ 10 & \longrightarrow & 1000 \\ X & \longrightarrow & 100 \end{array} \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{cc} \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{(mg)} & \text{(g)} \\ 1 & 0.001 \end{array}$$

Relación estequiométrica para determinar peso de Fe:

$$\frac{(PM \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(g\text{Fe})}{PM \text{ Fe}}$$

$$\frac{(270.3\text{gmol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(0.001\text{g Fe})}{55.85\text{gmol Fe}} = 0.00483\text{g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Por lo tanto se colocaron 0.01g de SHA_S + 0.00483g de Fe llevados a 100ml.

Para la SHA_i se utilizaron las mismas concentraciones que para SHA_S, por lo que los cálculos fueron los mismos (se colocaron 0.01g de SHA_i + 0.00483g de Fe llevados a 100ml)

ANEXO III. LECTURA POR ABSORCIÓN ATÓMICA

Cálculos para preparación de estándares

Arsénico

A partir de una solución estándar de 1000ppm se prepara un stock de 10ppm:

$$\begin{array}{l} V_1 \quad C_1 \quad V_2 \quad C_2 \\ (X) \quad (1000) = \quad (100) \quad (10) \quad = 1\text{ml de solución estándar a } 100\text{ml} \end{array}$$

Con el stock se prepararon estándares de 0.2, 0.6, 1.2 y 2.5:

$$\begin{array}{l} V_1 \quad C_1 \quad V_2 \quad C_2 \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (0.2) \quad = 2\text{ml de stock a } 100\text{ml} \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (0.6) \quad = 6\text{ml de stock a } 100\text{ml} \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (1.2) \quad = 12\text{ml de stock a } 100\text{ml} \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (2.5) \quad = 25\text{ml de stock a } 100\text{ml} \end{array}$$

Manganeso

A partir de una solución estándar de 1000ppm se prepara un stock de 10ppm:

$$\begin{array}{l} V_1 \quad C_1 \quad V_2 \quad C_2 \\ (X) \quad (1000) = \quad (100) \quad (10) \quad = 1\text{ml de solución estándar a } 100\text{ml} \end{array}$$

Con el stock se prepararon estándares de 0.2, 0.6, 1.2 y 2.5:

$$\begin{array}{l} V_1 \quad C_1 \quad V_2 \quad C_2 \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (0.2) \quad = 2\text{ml de stock a } 100\text{ml} \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (0.6) \quad = 6\text{ml de stock a } 100\text{ml} \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (1.2) \quad = 12\text{ml de stock a } 100\text{ml} \\ (X) \quad (10) = \quad (100) \quad (2.5) \quad = 25\text{ml de stock a } 100\text{ml} \end{array}$$

Cobre y Hierro

A partir de una solución estándar de 1000ppm se prepara un stock de 10ppm:

$$\begin{array}{l} V_1 \quad C_1 \quad V_2 \quad C_2 \\ (X) \quad (1000) = \quad (100) \quad (10) \quad = 1\text{ml de solución estándar a } 100\text{ml} \end{array}$$

Con el stock se prepararon estándares de 0.5, 1.5, 3.0 y 4.0:

V_1	C_1	V_2	C_2	
(X)	(10)	= (100)	(0.5)	= 5ml de stock a 100ml
(X)	(10)	= (100)	(1.5)	= 15ml de stock a 100ml
(X)	(10)	= (50)	(3.0)	= 15ml de stock a 50ml
(X)	(10)	= (50)	(4.0)	= 20ml de stock a 50ml

Zinc

A partir de una solución estándar de 1000ppm se prepara un stock de 10ppm:

V_1	C_1	V_2	C_2	
(X)	(1000)	= (100)	(10)	= 1ml de solución estándar a 100ml

Con el stock se prepararon estándares de 0.1, 0.3, 0.6 y 1.0:

V_1	C_1	V_2	C_2	
(X)	(10)	= (100)	(0.1)	= 1ml de stock a 100ml
(X)	(10)	= (100)	(0.3)	= 3ml de stock a 100ml
(X)	(10)	= (100)	(0.6)	= 6ml de stock a 100ml
(X)	(10)	= (100)	(1.0)	= 10ml de stock a 100ml

Datos arrojados de lectura de Arsénico(III) por equipo de AA con horno de grafito (incluyendo las diluciones efectuadas):

Para tiempo de equilibrio:

As(III) a 150ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	77.1
2	5	98.09
3	20	105.9
4	30	104.8
5	40	102.3
6	60	93.91
7	90	99.16
8	120	103.5
stock 150ppm		126

As(III) a 50ppm y SHA_t		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	37.58
2	5	41.17
3	10	41.92
4	20	41.36
5	30	41.81
6	40	42.07
7	60	42.33
8	90	42.06
stock 50ppm		46 (valor real)

Para capacidad de complejación (sólo metal libre)

As(III) 250ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	4.558823529	3.94
2 (min 20)	8.942307692	8.1
3 (min 40)	13.16037736	12.54
4 (min 60)	17.22222222	18.2
5 (min 80)	21.13636364	22.4
6 (min 100)	24.91071429	28.7
7 (min120)	28.55263158	35.72
stock 250ppm		232.5

As(III) 500ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	9.882352941	9
2 (min 20)	19.38461538	21.12
3 (min 40)	28.52830189	16
4 (min 60)	37.33333333	50.14
5 (min 80)	45.81818182	62.18
6 (min 100)	54	84
7 (min120)	61.89473684	114.8
stock 500ppm		504

As(III) 1000ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	19.56862745	19.54
2 (min 20)	38.38461538	37.01
3 (min 40)	56.49056604	55.94
4 (min 60)	73.92592593	82.24
5 (min 80)	90.72727273	100.2
6 (min 100)	106.9285714	142.9
7 (min120)	122.5614035	174.9
stock 1000ppm		998

As(III) 250ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	1 (min 0)	4.421568627
2 (min 30)	2 (min 30)	8.673076923
3 (min 60)	3 (min 60)	12.76415094
4 (min 90)	4 (min 90)	16.7037037
stock 250ppm		225.5

As(III) 500ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	8.596078431	9
2 (min 30)	16.86153846	19.14
3 (min 60)	24.81509434	32.5
4 (min 90)	32.47407407	48.5
5 (min 120)	39.85454545	128
stock 500ppm		438.4

As(III) 1000ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	19.59019608	20.16
2 (min 30)	38.42692308	41.98
3 (min 60)	56.55283019	71.8
4 (min 90)	74.00740741	118.7
5 (min 120)	90.82727273	180
stock 1000ppm		999.1

Datos arrojados de lectura de Manganeso por equipo de AA con flama:

Para tiempo de equilibrio:

Mn a 50ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	28
2	10	33
3	20	34
4	30	40
5	40	42
6	60	41
7	90	41
8	120	41
stock		43 (valor real)

Mn a 50ppm y SHA_i		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	35
2	10	40
3	20	38
4	30	39
5	40	39
6	60	39
7	90	39
8	120	38
stock 50ppm		40 (valor real)

Para capacidad de complejación (sólo metal libre)

Mn 250ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	3.725490196	2.9
2 (min 30)	7.307692308	8.7
3 (min 60)	10.75471698	11
4 (min 90)	14.07407407	17.5
5 (min 120)	17.27272727	26
6 (min 150)	20.35714286	36
stock 250ppm		190

Mn 500ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	6.862745098	7.8
2 (min 30)	13.46153846	14.5
3 (min 60)	19.81132075	27.5
4 (min 90)	25.92592593	37
5 (min 120)	31.81818182	54
6 (min 150)	37.5	73.5
stock 500ppm		350

Mn 500ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	6.862745098	7.8
2 (min 30)	13.46153846	14.5
3 (min 60)	19.81132075	27.5
4 (min 90)	25.92592593	37
5 (min 120)	31.81818182	54
6 (min 150)	37.5	73.5
stock 500ppm		350

Mn 1000ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	14.50980392	16
2 (min 30)	28.46153846	25
3 (min 60)	41.88679245	46
4 (min 90)	54.81481481	70
5 (min 120)	67.27272727	116
6 (min 150)	79.28571429	165
stock 1000ppm		740

Mn 250ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	4.019607843	2.2
2 (min 30)	7.884615385	8.2
3 (min 60)	11.60377358	11
4 (min 90)	15.18518519	19
5 (min 120)	18.63636364	29.5
6 (min 150)	21.96428571	36
stock 250ppm		205

Mn 500ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	8.235294118	7.5
2 (min 30)	16.15384615	13.5
3 (min 60)	23.77358491	28
4 (min 90)	31.11111111	39
5 (min 120)	38.18181818	52
6 (min 150)	45	75
stock 500ppm		420

Mn 100ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	14.50980392	15
2 (min 30)	28.46153846	27
3 (min 60)	41.88679245	52
4 (min 90)	54.81481481	70
5 (min 120)	67.27272727	114
6 (min 150)	79.28571429	160
stock 1000ppm		740

**Datos arrojados de lectura de Cobre por equipo de AA con flama:
Para tiempo de equilibrio:**

Cu a 5ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	2.62
2	15	3.18
3	30	2.84
4	45	3.6
5	60	3.24
6	75	3.38
7	90	3.28
8	105	3.5
9	120	3.44
10	150	3.72
stock		4.95 (valor real)

Cu a 5ppm y SHA_i		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	1.74
2	15	2.02
3	30	2.14
4	45	2.32
5	60	2.3
6	75	2.3
7	90	2.5
8	105	2.4
9	120	2.68
10	150	2.92
stock		5.6 (valor real)

Cu a 50ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	26.1
2	15	28
3	30	28.2
4	40	28.3
5	50	29.2
6	60	29.8
7	90	31.8
8	120	34
stock		39 (valor real)

Cu a 50ppm y SHA_i		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	29.25
2	15	26
3	30	26.25
4	45	26.5
5	60	31.25
6	75	28
7	90	30.75
8	105	31
9	120	32.5
10	150	34.75
stock		39.75 (valor real)

Para capacidad de complejación (sólo metal libre)

Cu 250ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	3.725490196	2.23
2 (min 40)	7.307692308	6
3 (min 80)	10.75471698	10.4
4 (min 120)	14.07407407	16.6
stock 250ppm		190

Cu 500ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	7.568627451	4.9
2 (min 40)	14.84615385	11.8
3 (min 80)	21.8490566	20.6
4 (min 120)	28.59259259	35
stock 500ppm		386

Cu 1000ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	15.07352941	9.75
2 (min 40)	29.56730769	25
3 (min 80)	43.51415094	44.75
4 (min 120)	56.94444444	78.5
stock 1000ppm		768.75

Cu 250ppm + SHA_i		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	3.725490196	1.12
2 (min 40)	7.307692308	4
3 (min 80)	10.75471698	6.9
4 (min 120)	14.07407407	13.8
stock 250ppm		190

Cu 500ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	7.568627451	3.04
2 (min 40)	14.84615385	9.75
3 (min 80)	21.8490566	18.6
4 (min 120)	28.59259259	28.6
stock 500ppm		386

Cu 1000ppm + SHA_s		
MUESTRA	METAL TOTAL (mg L ⁻¹)	METAL LIBRE (mg L ⁻¹)
1 (min 0)	15.07352941	7.6
2 (min 40)	29.56730769	22.1
3 (min 80)	43.51415094	43
4 (min 120)	56.94444444	74
stock 1000ppm		768.75

Datos arrojados de lectura de Zinc por equipo de AA con flama:
Para tiempo de equilibrio:

Zn a 5ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	2.3
2	10	2.9
3	20	2.9
4	30	2.9
5	40	3
6	60	3.4
7	90	3.6
stock		5.2 (valor real)

Zn a 5ppm y SHA_i		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	3.1
2	10	3
3	20	2.9
4	30	2.5
5	40	2.6
6	60	2.6
7	90	2.7
8	120	3.0
stock		5.5 (valor real)

Zn a 50ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	21
2	10	23
3	20	22
4	30	22
5	40	23
6	60	26
7	90	33
stock		38 (valor real)

Zn a 5ppm y SHA_i		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	28.75
2	5	23.75
3	20	22.5
4	40	21.25
5	60	22.5
6	90	27.5
7	120	32.5
stock		37 (valor real)

Datos arrojados de lectura de Hierro por equipo de AA con flama:
Para tiempo de equilibrio:

Fe a 10ppm y SHA_s		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	2.56
2	10	3.38
3	20	3.12
4	30	2.92
5	40	2.63
6	60	1.96
7	90	1.58
8	120	1.45
stock		5.3 (valor real)

Fe a 10ppm y SHA_i		
MUESTRA	TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mg L ⁻¹)
1	0	2.88
2	15	3.84
3	25	3.7
4	40	3.52
5	60	3.52
6	90	3.34
7	120	3.1
8	150	2.86
stock		4.8 (valor real)

ANEXO IV. Modificación a la norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización

0. Introducción

El abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada es fundamental para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades gastrointestinales y otras, para lo cual se requiere establecer límites permisibles en cuanto a sus características microbiológicas, físicas, organolépticas, químicas y radiactivas, con el fin de asegurar y preservar la calidad del agua en los sistemas, hasta la entrega al consumidor.

Por tales razones la Secretaría de Salud, propone la modificación a la presente Norma Oficial Mexicana, con la finalidad de establecer un eficaz control sanitario del agua que se somete a tratamientos de potabilización a efecto de hacerla apta para uso y consumo humano, acorde a las necesidades actuales.

1. Objetivo y campo de aplicación

1.1 Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano.

1.2 Esta Norma Oficial Mexicana es aplicable a todos los sistemas de abastecimientos públicos y privados y a cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

2. Referencias

2.1 NOM-008-SCF1-1993 Sistema General de Unidades de Medida.

2.2 NOM-012-SSA1-1993 Requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua para uso y consumo humano públicos y privados.

2.3 NOM-013-SSA1-1993 Requisitos sanitarios que debe cumplir la cisterna de un vehículo para el transporte y distribución de agua para uso y consumo.

2.4 NOM-014-SSA1-1993 Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano, en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados.

2.5 NOM-112-SSA1-1994 Determinación de bacterias coliformes. Técnica del número más probable.

2.6 NOM-117-SSA1-1994 Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.

3. Definiciones

Para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana se entiende por:

3.1 Ablandamiento, proceso de remoción de los iones calcio y magnesio, principales causantes de la dureza del agua.

3.2 Adsorción, remoción de iones y moléculas de una solución que presentan afinidad a un medio sólido adecuado, de forma tal que son separadas de la solución.

3.3 Agua para uso y consumo humano, agua que no contiene contaminantes objetables, ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos para la salud. También se denomina como agua potable.

3.4 Características microbiológicas, debidas a microorganismos nocivos a la salud humana. Para efectos de control sanitario se determina el contenido de indicadores generales de contaminación microbiológica, específicamente organismos coliformes totales y *Escherichia coli* o coliformes fecales.

3.5 Características físicas y organolépticas, las que se detectan sensorialmente. Para efectos de evaluación, el sabor y olor se ponderan por medio de los sentidos y el color y la turbiedad se determinan por medio de métodos analíticos de laboratorio.

3.6 Características químicas, las debidas a elementos o compuestos químicos, que como resultado de investigación científica se ha comprobado que pueden causar efectos nocivos a la salud humana.

3.7 Características radiactivas, aquellas resultantes de la presencia de elementos radiactivos.

3.8 Coagulación química, adición de compuestos químicos al agua, para alterar el estado físico de los sólidos disueltos, coloidales o suspendidos, a fin de facilitar su remoción por precipitación o filtración.

3.9 Contingencia, situación de cambio imprevisto en las características del agua por contaminación externa, que ponga en riesgo la salud humana.

3.10 Desinfección, destrucción de organismos patógenos por medio de la aplicación de productos químicos o procesos físicos.

3.11 Evaporación, separación del agua de los sólidos disueltos, utilizando calor como agente de separación, condensando finalmente el agua para su aprovechamiento.

3.12 Filtración, remoción de partículas suspendidas en el agua, haciéndola fluir a través de un medio filtrante de porosidad adecuada.

3.13 Floculación, aglomeración de partículas desestabilizadas en el proceso de coagulación química, a través de medios mecánicos o hidráulicos.

3.14 Intercambio iónico, proceso de remoción de aniones o cationes específicos disueltos en el agua, a través de su reemplazo por aniones o cationes provenientes de un medio de intercambio, natural o sintético, con el que se pone en contacto.

3.15 Límite permisible, concentración o contenido máximo o intervalo de valores de un componente, que no causará efectos nocivos a la salud del consumidor.

3.16 Neutralización, adición de sustancias básicas o ácidas al agua para obtener un pH neutro.

3.16.1 Estabilización, obtención de determinada concentración de sales y pH del agua, para evitar la incrustación o corrosión de los materiales con que se fabrican los elementos que la conducen o contienen.

3.17 Osmosis inversa, proceso esencialmente físico para remoción de iones y moléculas disueltos en el agua, en el cual por medio de altas presiones se fuerza el paso de ella a través de una membrana semipermeable de porosidad específica, reteniéndose en dicha membrana los iones y moléculas de mayor tamaño.

3.18 Oxidación, pérdida de electrones de un elemento, ion o compuesto por la acción del oxígeno u otro agente oxidante.

3.19 Potabilización, conjunto de operaciones y procesos, físicos y/o químicos que se aplican al agua en los sistemas de abastecimiento públicos o privados, a fin de hacerla apta para uso y consumo humano.

3.20 Sedimentación, proceso físico que consiste en la separación de las partículas suspendidas en el agua, por efecto gravitacional.

3.21 Sistema de abastecimiento de agua, conjunto de elementos integrados por las obras hidráulicas de captación, conducción, potabilización, desinfección, almacenamiento o regulación y distribución.

4. Límites permisibles de calidad del agua

4.1 Límites permisibles de características microbiológicas.

4.1.1 El contenido de organismos resultante del examen de una muestra simple de agua, debe ajustarse a lo establecido en la Tabla 1.

TABLA 1

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE
Organismos coliformes totales	Ausencia o no detectables
<i>E. coli</i> o coliformes fecales u organismos termotolerantes	Ausencia o no detectables

4.1.2 Bajo situaciones de emergencia, las autoridades competentes podrán establecer los agentes biológicos nocivos a la salud que se deban investigar.

4.1.3 Las unidades de medida deberán reportarse de acuerdo a la metodología empleada.

4.1.4 El agua abastecida por el sistema de distribución no debe contener *E. coli* o coliformes fecales u organismos termotolerantes en ninguna muestra de 100 ml. Los organismos coliformes totales no deben ser detectables en ninguna muestra de 100 ml; en sistemas de abastecimiento de localidades con una población mayor de 50 000 habitantes; estos organismos deberán estar ausentes en el 95% de las muestras tomadas en un mismo sitio de la red de distribución, durante un periodo de doce meses de un mismo año.

4.2 Límites permisibles de características físicas y organolépticas.

4.2.1 Las características físicas y organolépticas deberán ajustarse a lo establecido en la Tabla 2.

TABLA 2

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE
Color	20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto.
Olor y sabor	Agradable (se aceptarán aquellos que sean tolerables para la mayoría de los consumidores, siempre que no sean resultado de condiciones objetables desde el punto de vista biológico o químico).
Turbiedad	5 unidades de turbiedad nefelométricas (UTN) o su equivalente en otro método.

4.3 Límites permisibles de características químicas.

4.3.1 El contenido de constituyentes químicos deberá ajustarse a lo establecido en la Tabla 3. Los límites se expresan en mg/l, excepto cuando se indique otra unidad.

TABLA 3

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE
Aluminio	0,20
Arsénico (Nota 2)	0,05
Bario	0,70
Cadmio	0,005
Cianuros (como CN-)	0,07
Cloro residual libre	0,2-1,50
Cloruros (como Cl-)	250,00
Cobre	2,00
Cromo total	0,05
Dureza total (como CaCO ₃)	500,00
Fenoles o compuestos fenólicos	0,3
Fierro	0,30
Fluoruros (como F-)	1,50
Hidrocarburos aromáticos en microgramos/l:	
Benceno	10,00
Etilbenceno	300,00
Tolueno	700,00
Xileno (tres isómeros)	500,00
Manganeso	0,15
Mercurio	0,001
Nitratos (como N)	10,00
Nitritos (como N)	1,00
Nitrógeno amoniacal (como N)	0,50
pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH	6,5-8,5
Plaguicidas en microgramos/l:	
Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0,03
Clordano (total de isómeros)	0,20
DDT (total de isómeros)	1,00
Gamma-HCH (lindano)	2,00
Hexaclorobenceno	1,00
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0,03
Metoxicloro	20,00

2,4 – D	30,00
Plomo	0,01
Sodio	200,00
Sólidos disueltos totales	1000,00
Sulfatos (como SO ₄ =)	400,00
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0,50
Trihalometanos totales	0,20
Yodo residual libre	0,2-0,5
Zinc	5,00

Nota 1. Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

Nota 2. El límite permisible para arsénico se ajustará anualmente, de conformidad con la siguiente tabla de cumplimiento gradual:

TABLA DE CUMPLIMIENTO GRADUAL

Límite permisible mg/l	Año
0,045	2001
0,040	2002
0,035	2003
0,030	2004
0,025	2005

4.3.2 En caso de que en el sistema de abastecimiento se utilicen para la desinfección del agua, métodos que no incluyan cloro o sus derivados, la autoridad sanitaria determinará los casos en que adicionalmente deberá dosificarse cloro al agua distribuida, para mantener la concentración de cloro residual libre dentro del límite permisible establecido en la Tabla 3 de esta Norma.

4.4 Límites permisibles de características radiactivas.

El contenido de constituyentes radiactivos deberá ajustarse a lo establecido en la Tabla 4. Los límites se expresan en Bq/l (Becquerel por litro).

TABLA 4

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE Bq/l
Radiactividad alfa global	0,56
Radiactividad beta global	1,85

5. Tratamientos para la potabilización del agua

La potabilización del agua proveniente de una fuente en particular, debe justificarse con estudios de calidad y pruebas de tratabilidad a nivel de laboratorio para asegurar su efectividad.

Se deben aplicar los tratamientos específicos siguientes o los que resulten de las pruebas de tratabilidad, cuando los contaminantes microbiológicos, las características físicas y los constituyentes químicos del agua listados a continuación, excedan los límites permisibles establecidos en el apartado 4 de esta Norma.

5.1 Contaminación microbiológica.

5.1.1 Bacterias, helmintos, protozoarios y virus. Deben desinfectarse con cloro, compuestos de cloro, yodo¹, ozono, luz ultravioleta; plata iónica o coloidal; coagulación-sedimentación-filtración; filtración en múltiples etapas.

5.2 Características físicas y organolépticas.

5.2.1 Color, olor, sabor y turbiedad.- Oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración; adsorción en carbón activado.

5.3 Constituyentes químicos.

5.3.1 Arsénico. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; intercambio iónico u ósmosis inversa.

5.3.2 Aluminio, bario, cadmio, cianuros, cobre, cromo total y plomo. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; intercambio iónico u ósmosis inversa.

5.3.3 Cloruros. Intercambio iónico, ósmosis inversa o evaporación.

5.3.4 Dureza. Ablandamiento químico o intercambio iónico.

5.3.5 Fenoles o compuestos fenólicos. Oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración; adsorción en carbón activado u oxidación con ozono.

5.3.6 Hierro y/o manganeso. Oxidación-filtración, intercambio iónico u ósmosis inversa.

5.3.7 Fluoruros. Alúmina activada, carbón de hueso u ósmosis inversa.

5.3.8 Hidrocarburos aromáticos. Oxidación-filtración o adsorción en carbón activado.

5.3.9 Mercurio. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; adsorción en carbón activado granular u ósmosis inversa cuando la fuente de abastecimiento contenga hasta 10 microgramos/l. Adsorción en carbón activado en polvo cuando la fuente de abastecimiento contenga más de 10 microgramos/l.

5.3.10 Nitratos y nitritos. Intercambio iónico o coagulación-floculación-sedimentación-filtración.

5.3.11 Nitrógeno amoniacal. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración, desgasificación o desorción en columna.

5.3.12 pH (potencial de hidrógeno). Neutralización.

5.3.13 Plaguicidas. Adsorción en carbón activado granular.

5.3.14 Sodio. Intercambio iónico.

5.3.15 Sólidos disueltos totales. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración y/o intercambio iónico.

5.3.16 Sulfatos. Intercambio iónico u ósmosis inversa.

5.3.17 Sustancias activas al azul de metileno. Adsorción en carbón activado.

5.3.18 Trihalometanos. Oxidación con aireación u ozono y adsorción en carbón activado granular.

5.3.19 Zinc. Evaporación o intercambio iónico.

5.4 En el caso de contingencia, resultado de la presencia de sustancias especificadas o no especificadas en el apartado 4, las autoridades locales, la Comisión Nacional del Agua, los responsables del abastecimiento y los particulares, instituciones públicas o empresas privadas, involucrados en la contingencia, deben coordinarse con la autoridad sanitaria competente, para determinar las acciones que se deben realizar con relación al abastecimiento de agua a la población.

6. Métodos de prueba

La selección de los métodos de prueba para la determinación de los parámetros definidos en esta Norma, es responsabilidad de los organismos operadores de los sistemas de abastecimiento de agua para uso y consumo humano, y serán aprobados por la Secretaría de Salud a través del área correspondiente. Deben establecerse en un

Programa de Control de Calidad Analítica del Agua, y estar a disposición de la autoridad competente, cuando ésta lo solicite, para su evaluación correspondiente.

7. Observancia de la Norma

La vigilancia del cumplimiento de esta Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Salud en coordinación con los gobiernos estatales, municipales, el Gobierno del Distrito Federal, las Comisiones Estatales de Agua y Saneamiento y la Comisión Nacional del Agua, en sus respectivos ámbitos de competencia.

8. Vigencia

La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los noventa días de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

Sufragio Efectivo. No Reelección. México, D.F., a 20 de octubre de 2000.- El Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, **Javier Castellanos Coutiño**.- Rúbrica.